

TOPRAK REFORMU
A. MİNERAL FOSFATLARIN FRAKSİYONLARINA
AYRILMASI VE TAYİNLERİ

Fethi BAYRAKLI¹

Ö Z E T

Topraklarda mevcut Mineral Fosfatların fraksiyonlarına ayrılması ve her bir bileşiğin ayrı ayrı tayini için gerekli işlemlerin esasları ve bu konuda Dünya'da geniş uygulama sahası bulan Chang ve Jackson metodu ile Ginzburg ve Lebedeva metodunun ayrıntıları verilmiştir.

GİRİŞ

Toprak toplam fosforunu genel olarak Organik ve Mineral fosfor bileşikleri teşkil etmektedir. Bu bileşiklerin toplam toprak fosforu içerisindeki payları ve elverişli fosfora katkıları topraklardan topraklara çok değişmektedir. Organik fosfor bileşikleri mineralize olup inorganik forma dönüşüklerinde bitkiye fosfor temin edebilmektedir. Mineral fosfatların çeşit, miktar ve çözünürlük durumları topraklarda bitkinin yararlanabileceği fosfor miktarını tayin

etmektedir. Bunun için Toprak mineral fosfatlarının (genel olarak kalsiyum, demir ve alüminyum fosfatlar) ayrı ayrı tayin edilmelerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Mineral fosfatları fiziksel metodlarla ayırıp ayrı ayrı tayin edebilme imkânı olmadığı için; her bir mineral formu çözebilecek kimyasal çözücünün veya çözücülerin tesbiti yoluna gidilmiştir. Toprak mineral fosfatlarının fraksiyonlarına ayrılması işlemi için seçilecek çözücüler, laboratuvarlarda bu bileşiklerin eşdeğerleri sayı-

(1) Ziraat Fakültesi Toprak İlimi Bölümü Asistanı.

lan bileşikler üzerinde denemeler yapılarak tespit edilmiştir. (Cetvel 1.).

Mineral fosfatlardan kalsiyum, demir ve alüminyum fosfatlar aktif fraksiyonlar, etrafları demir oksit filmiyle örtülü olan ve hapsedilmiş fosfatlar olarak adlandırılan fosfatlar ise aktif olmayan fraksiyon içerisinde mütalâa edilmektedir.

Bitkiye fosfor temin etme bakımından alüminyum ve demir fosfatların başta geldiği ve bazı topraklarda da kalsiyum fosfatların elverişli fosforun kaynağı durumunda oldukları bilinmektedir.

Bitki besleme ve gübreleme çalışmalarında mineral fosfatlarla bitkinin kaldırdığı fosfor ve kimyasal ekstraksiyon metodları ile tesbit edilen fosfor arasındaki ilişkilerin önem dereceleri, toprak elverişli fosforunu karakterize etmede tavsiye edilebilecek kimyasal metodların seçimi için esas alınmaktadır.

Toprak genetiği çalışmalarında mineral fosfatların topraklara göre farklı dağılımı araştırmacılara hassas ve faydalı pedojenik kıstaslar sağlamaktadır.

Mineral toprak fosfatlarının fraksiyonlarına ayrılmasında önerilen metodların müşterek olan tarafları özet olarak;

1) Alkali çözücüler demir ve alüminyum fosfatları,

2) Asit çözücüler kalsiyum fosfatları,

3) Flor anyonu taşıyan çözücüler alüminyum fosfatı ve,

4) Redükleyici çözücüler hapsedilmiş fosfatları çözebilir şeklindedir.

Aynı toprak örneği üzerinde önce alüminyum fosfatları, bunun ardından demir fosfatları sonra kalsiyum fosfatları çözdürüp almak ve kalan örnekte hapsedilmiş fosfatları tayin etmek mümkün gözükmemektedir.

Son yıllarda yapılan araştırmalar alüminyum ve demir fosfatların ayrılması işlemi esnasında çözeltiye geçmiş bir kısım fosforun çözelti ve katı fazdaki unsurlarca yeniden tutulduğunu göstermiştir. Bunun için hafif asit ve kalkerli topraklarda kalsiyum fosfat miktarını seski oksit fosfat miktarından çok fazla bulunduğu ileri sürülmektedir. Bu çökelmeleri önleyebilmek bakımından Ginzburg ve Lebedeva (1971) ilk iki ekstraksiyon çözücülerine amonyum molibdat katarak çözeltiye geçen fosforu amonyumfosfomolibdat şeklinde bağlayıp yeniden çökmesini önlemeye çalışmışlardır.

Bu tür çalışmalarda geniş şekilde kullanılan Chang ve Jackson (1957) fraksiyasyon metodu ile bu metodun Ginzburg ve Lebedeva (1971) tarafından değiştirilmiş şeklinin esasları ve ayrıntıları verilecektir.

Cetvel 1. Farklı çözücülerde fosfat bileşiklerinin çözünürlüğü. (alınan örnek miktarının % si olarak).
9 mg. P₂O₅ ve 25 ml. çözücü.

Fosfor bileşiği	Toplam P ₂ O ₅ %	H ₂ O	%1 (NH ₄) ₂ SO ₄	A %	B	C	D ¹
Kalsiyum fosfat							
Monokalsiyum fosfat	54.7	81	100	100	99	100	81
Dikalsiyum fosfat	45.9	12	34	77	99	79	67
Trikalsiyum fosfat	39.0	0.4	8	40	93	64	11
Mağnezyum fosfat							
Monomağnezyum fosfat	48.4	95	100	95	95	100	92
Dimañnezyum fosfat	40.2	93	94	86	94	94	92
Fosforit							
Aktyuba	18.0	1	3	35	42	31	11
Yegoryev	22.3	5	3	11	25	19	4
Karatau	33.5	0.9	eseri	2	11	0.1	1
Apatit-nephelin kaya	37.1	0.4	0.7	1	4	2	1
Aluminyum fosfat							
Nötral	35.5	0.7	1.8	1	0.4	1	99
Bazik	17.1	eseri	0.7	0.4	0.4	0.5	94
Ferrik fosfat							
Notral	32.6	cseri	eseri	2	1	1	3
Bazik	17.1	eseri	eseri	0.8	0.3	0.8	1
Ticari	36.7	0.1	0.8	0.1	0.4	eseri	0.3
Ferrus fosfat	34.9	1.4	0.7	28	7	73	79

(1) A = %1 Amonyum sülfat + %0.25 Amonyum molibdat (pH = 4.8). B = 0.5 N Asetik asit (pH = 4.2). C = 0.5 N Asetik asit + % 0.25 Amonyum molibdat (pH = 4.2) D = 0.5 N Amonyum flörür (pH = 8.5).

CHANG VE JACKSON METODU, (METOD-1)

ÇÖZELTİLER

N NH_4Cl çözeltisi: 53.5 gr.
 NH_4Cl tuzu bir litre saf suda çözü-
lür.

Nötr 0.5 N NH_4F çözeltisi:
18.5 gr. NH_4F bir litre saf su içe-
risinde eritilir, çözelti pH sı 4 N
 NH_4OH ile 7.0 ayarlanır.

0.1 N NaOH çözeltisi: 4.1 gr.
 NaOH saf suda çözülerek son hac-
cim bir litreye tamamlanır.

0.5 N H_2SO_4 çözeltisi: 15 ml.
kesif sülfirik asit bir litre saf su-
ya ilave edilir.

0.3 M Sodyum nitrat (pH =
7.3): 75 gr. tribazik sodyum sit-
rat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 900 ml. saf
suda eritilerek son hacim litreye
tamamlanır.

Sodyum dithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).

Doymuş NaCl çözeltisi: 400
gr. NaCl bir litre saf suda çözü-
lür.

0.8 M Borik asit çözeltisi: 50
gr. H_3BO_3 bir litre saf suda çözü-
lür.

2,4 dinitrofenol indikatörü:
saf su içerisinde % 0.25 lik hazır-
lanır.

Standart fosfor çözeltisi:
0.2195gr. KH_2PO_4 yeteri kadar saf
suda çözülerek son hacim litreye
tamamlanır. Bu çözelti 50 ppm
P ihtiva eder. Bu çözeltiden 5
ppm lik yeni standart çözelti ha-
zırlanır.

MİNERAL FOSFATLARIN FRAKSİYONLARINA AYRILMA- SI İŞLEMİ.

1) Alüminyum Fosfatın ay- rılması ve tayini:

1 gr. toprak örneği 100 ml.
hacmindeki santrifüj tüpüne alı-
nır. Üzerine 50 ml. IN NH_4Cl çö-
zeltisi konularak çalkalayıcıda 30
dakika çalkalanır, santrifüje edi-
lir üstteki çözeltide suda çözü-
nür fosfor ve değişebilir kalsiyum ta-
yinleri yapılabilir.

NH_4 — Toprak sistemine
(santrifüj tüpünde kalan örnek)
50 ml nötral 0.5 N NH_4F çözeltisi
konur ve bir saat çalkalanır.
Santrifüje edildikten sonra üstte-
ki çözeltiden alüminyuma bağlı
fosforu tayin etmek üzere 50 ml.
ölçülü balona genellikle 10 ml.
örnek alınır. Flor iyonunun etki-
sini önleyebilmek için 15 ml 0.8
M borik asit çözeltisi ilave edile-
rek karıştırılır. Saf su ile 30-40 ml.
ye seyreltilen bu çözelti üzerine 5
ml. Askorbik asit-sülfirik asit karı-
şık çözeltisi ilave edilerek renk
teşekkülü sağlanır¹. Teşekkül et-
tirilen mavi rengin koyuluğu 882
milimikron dalga boyunda tespit
edilir. Standartla kıyaslanarak al-
üminyuma bağlı fosfor miktarı
hesaplanır.

2) Demir Fosfatın ayrılma- sı ve tayini.

Santrifüj tüpünde kalmış olan
toprak örneği iki defa 25 ml. sa-
türe NaCl çözeltisi ile yıkanır.

(1) Soil Sci. Vol: 109, No: 4, 214-220. (1970)'e bakınız.

santrifüje edilir çözeltiler atıldıktan sonra toprak üzerine 50 ml. 0.1 N NaOH çözeltisi ilave edilerek 17 saat çalkalanır ve santrifüje edilir. Alkali ekstraksiyonu neticesinde genellikle organik maddenin parçalanmasından ileri gelen renkli çözelti elde edildiğinden fosfor tayininde hataya düşmemek için renkli çözelti başka bir santrifüj tüpüne alınarak üzerine 2 ml 2N H₂SO₄ ilave edildikten sonra birkaç damlada kesif sülfirik asit konular ve santrifüje edilir. Elde edilen berrak çözeltiden fosfor tayini için 2-5 ml. kadar örnek 50 ml. ölçülü balona alınır. Renk teşekkül ettirilmesi ve okuma işlemi bir önceki kısımda anlatıldığı şekilde yapılarak demire bağlı fosfor miktarı hesaplanır.

3) Kalsiyum fosfatın ayrılması ve tayini.

Santrifüj tüpünde kalan alüminyum ve demir fosfatları ayrılmış toprak örneği iki defa 25 ml. doymuş NaCl çözeltisi ile yıkanır, santrifüje edilerek çözeltiler atılır. Kalan toprak üzerine 50 ml. 0.5 N H₂SO₄ çözeltisi ilave edilerek toprak çözelti karışımı bir saat çalkalanır. Santrifüje edilen çözeltiden fosfor tayini için 1-5 ml. örnek 50 ml. ölçülü balona alarak fosfor tayini yukarıda anlatıldığı şekilde yapılır. Kalsiyuma bağlı fosfor miktarı hesaplanır.

4) Hapsedilmiş fosfatların ayrılması ve tayini.

Alüminyum, demir ve kalsiyum fosfatlarından ayrılmış toprak örneği iki defa 25 ml. doymuş NaCl çözeltisi ile yıkanır, santrifüje edilerek çözeltiler atılır. Kalan toprak örneği üzerine 40 ml. 0.3 M sodyum sitrat ve 0.1 gr. sodyum ditionit ilave edilerek 80-90 C° de su banyosunda 15 dakika kadar bekletilir. Soğuduktan sonra santrifüje edilir. Kalan toprak iki defa 25 ml. NaCl çözeltisi ile yıkanır. İlk çözelti ve son çözeltiler 100 ml. lik ölçü balonunda toplanır. Fosfor tayini için bu çözeltiden 1-5 ml. örnek 50 ml. lik ölçü balonu alınır, üzerine, 0.25 N KMnO₄ çözeltisinden 1.5 ml. ilave edilir. Çözelti hacmi saf su ile yaklaşık 30-40 ml, ye seyreltildikten sonra, 2,4 dinitrofenol indikatörü eşliğinde pH 3 e ayarlanır. Renk teşekkül ettirme, okuma ve hesaplama işlemleri önceki kısımlarda tarif edildiği şekilde yapılır.

GINZBURG VE LEBEDEVA METODU. (METOD-2).

ÇÖZELTİLER

a) % 1 (NH₄)₂SO₄ + 0.25 % (NH₄)₂MoO₄ (pH = 4.8) çözeltisi: 2.5 gr. Amonyum molibdat 120-200 ml. saf suda çözülür. Çözme yi kolaylaştırmak için çözelti kaynama noktasına kadar ısıtılmalıdır. Erime işlemi tamamlandıktan sonra çözelti soğutulur.

Bir litrelik ölçülü kaba konulan 400-500 ml. saf su içerisinde 10 gr. amonyum sülfat eritilir. Hazırlanan amonyum molibdat çözeltisi bu çözeltinin üzerine aktarılır. Karıştırılır ve çözelti karışımının son hacmi saf su ile litreye tamamlanır. Bu çözelti 5-7 gün saklanıp kullanılabilir.

b) 0.5 N CH_3COOH + 0.25 % $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (pH = 4.2) çözeltisi. 30 ml. glasiyal asetik asit içerisinde yaklaşık olarak 800 ml saf su bulunan bir litrelik balona alınır ve karıştırılır. Çözelti pH'sı 4.2-4.3 e ayarlandıktan sonra çözeltinin son hacmi litreye tamamlanır. Bu çözelti örnek sayısına göre 9-10 litre kadar hazırlanıp uzun zaman kullanılabilir. Hazırlanan bu bir litrelik asetik asit çözeltisi içerisinde 2.5 gr. amonyum molibdat eritmek suretiyle yukardaki çözelti hazırlanır ve çözelti 7-10 gün kullanılabilir.

c) 0.1 N NaOH , 0.5 N H_2SO_4 , 0.5N NH_4F (pH = 8.5) ve 0.3 M sodyum sitrat çözeltileri Metod-1 deki gibi hazırlanır:

MİNERAL FOSFATLARIN FRAKSİYONLARINA AYRILMASI İŞLEMİ.

1) %1 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + %0.25 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (pH = 4.8) çözeltisi ile ekstrakt alma işlemi:

1 gr. toprak örneği üzerine 50 ml. yukardaki çözeltiden konur. 15 dakika çalkalandıktan sonra santrifüje edilir. Üstteki çözüldüden fosfor tayini için 5-20

ml lik örnek 50 ml. lik ölçülü balona alınır. Renk teşekkül ettirilmesi ve teşekkül etmiş rengin intensitesinin tesbiti Metod-1 de belirtildiği şekilde yapılır. Standart değerlerle kıyaslama yapılarak örnekteki fosfor miktarı hesaplanır.

2) 0.5 N CH_3COOH + 0.25 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (pH = 4.2) çözeltisi ile ekstrakt alma işlemi:

(1) numaralı işleme tabi tutulmuş olan toprak örneği 2 defa 25 ml. doymuş NaCl çözeltisi ile yıkanır, santrifüje edilerek çözeltiler atılır. Santrifüj tüpünde kalan toprak örneği üzerine 50 ml. yukardaki çözeltiden ilave edilerek 15 dakika çalkalanır. Santrifüje edilir. Çözeltiden fosfor tayini için 5-10 ml arasında örnek alınır. Renk teşekkülü ve okuması ile hesaplamalar Metod-1 deki gibi yapılır.

(1) ve (2) numaralı çözücüler; orijinal toprak örneğindeki farklı bazik kalsiyum ve magnezium fosfatları, (genellikle segonder orijinli olanları) ve demir'in bivalent fosfatlarını çözmektedir. Böylece bu fraksiyonlar sonradan tayin edilecek Alüminyum ve demir fosfatlara karışmamış olmaktadır.

3) Alüminyum, demir, kalsiyum ve hapsedilmiş fosfatların topraktan ayrılması ve tayini işlemleri Metod-1 de anlatılmış olduğu şekilde yapılır. Yalnız; demir fosfatların ayrılmasında 17 saat çalkalama işlemi yerine 2 saat çalkalama ve 15-20 saat oda sı-

çaklığında toprak -çözelti karışımını bekletme önerilmektedir.

SONUÇ

Toprak verimliliği ve toprak genetiği sahasında yapılacak araştırmalarda toprak mineral fos-

fatlarının değerli indeksler sağladığı gerçeği göz önünde tutularak İnorganik fosfor bileşiklerinin fraksiyonlarına ayırmada kullanılacak metodların bu fraksiyonları tam olarak temsil etme gereğini belirtmek yerinde bir kuşku olmaktadır.

FAYDALANILAN KAYNAKLAR

- 1) Chang, S. C. and M. L. Jackson. (1957). Fractionation of soil phosphorus. Soil Sci. Proc vol: 84, 133-144.
- 2) Ginzburg, K. YE. and L.S. Lebedeva. (1971). A method for determining mineral forms of soil phosphorus. Soviet Soil Sci. Vol: 3, 108-119.
- 3) Jackson, M.L. (1958). Soil Chemical analysis. Prentice-Hall, Inc. 134-182.
- 4) John, Matt K. (1970). Colorimetric determination of phosphorus in soil and plant materials with ascorbic acid. Soil Sci. Vol: 109, No. 4, 214-220.