

BUHAR-DAMITMA METODU İLE AMONYUM VE NİTRAT TAYİNİ ÜZERİNDE BİR ARAŞTIRMA

M.Turgut SAGLAM (1)

Ö Z E T

Bu araştırmanın gayesi, buhar-damıtma metodu kullanılarak amonyum ve nitrat azotunu tayin etmektir. Bu maksatla, orijinal buhar-damıtma cihazına benzer ve aynı prensibe dayanan bir buhar-damıtma cihazı yapılmış ve ne ölçüde çalıştığı araştırılmıştır. Öte yandan, nitratın amonyağa indirgenmesinde demir sülfatın kullanılma imkânları denemeye alınmıştır.

Kurulan cihaz yardımıyla yapılan analizlerde, sisteme ilâve edilen amonyum azotunun % 92.7-99.8 oranında geri alınabildiği tesbit edilmiştir. İlave edilen amonyum azotu ile geri alınan amonyum azotu arasındaki korrelasyon katsayısı 0.99 olarak önemli bulunmuştur. Buna karşılık, ilave edilen nitrat azotunun tam olarak geri alınmadığı ve ilâve edilen nitrat azotunun miktarı arttıkça, geri alınan miktarların azaldığı görülmüştür. Bu durum, Devarda alloy yerine nitratın indirgenmesi için kullanılan demir sülfatın başarısızlığına atfedilmiştir. İndirgeyici olarak demir sülfat kullanılması halinde, nitrat azotu tam olarak amonyağa çevrilememekte ve 5-10 ppm den daha fazla nitrat azotu mevcudiyetinde, hatalı sonuçlar elde edilmektedir. Bu husus, literatürde verilenler ile uygunluk halinde değildir.

(1) Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Toprak İlimi Bölümü Doçenti, Erzurum.

Toprak örneği kullanılarak yapılan analizlerde, amonyum azotu için başarılı sonuçlar elde edilmiş ve topraktaki değişebilir amonyumun doğru olarak tayin edilebileceği sonucuna varılmıştır. Toprakta mevcut nitrat azotunun tayininde, yine benzer zorlukların mevcut olduğu tesbit edilmiş ve 5-10 ppm den daha fazla nitrat azotunun tam olarak tayin edilemeyeceği anlaşılmıştır.

Bu tip bir cihaz kolaylıkla yapılabilir. Metodun uygulanması ise, son derece basit ve hızlıdır. Günde en az 50 örneğin amonyum ve nitrat azotunu tayin etmek imkân dahilindedir.

GİRİŞ

Tarım altına alınan topraklar çoğunlukla az miktarda (% 0.02-2.5) toplam azot ihtiva ederler ve bunun büyük bir kısmı organik yapıdadır. Toplam azotun genellikle % 2 den az bir kısmının inorganik yapıda olduğu kabul edilmektedir (Bremner, 1965). Toprakta mevcut en önemli inorganik azot formları amonyum (NH_4) ve nitrat (NO_3) dir. Toprakta bulunması muhtemel diğer bir inorganik azot formu ise nitrit (NO_2) dir. Bazı özel durumlar hariç, topraktaki nitrit miktarı pek az olmakta ve çoğunlukla ihmal edilmektedir (Bremner, 1965; Bremner ve Bundy, 1973). Bitkiler tarafından azotun NH_4 ve NO_3 şeklinde topraktan alınması, konu üzerine oldukça fazla dikkat sarfedilmesine neden olmuştur.

Toprak ekstraktları veya herhangi bir çözeltideki inorganik azot formlarının tayini, çeşitli yöntemlerle yapılabilir. Bu konuda son yıllarda geliştirilmiş olan bu-

har-damıtma cihazı ve bununla ilgili metod, çeşitli avantajları nedeniyle geniş ölçüde kullanılmaktadır. Metodun esası, az miktardaki magnezyum oksit (MgO) eşliğinde örneğin damıtılması ve bu esnada ortaya çıkan amonyağın borik asit içerisinde toplanmasıdır. Bremner (1965)'e göre sözü edilen metodun avantajlı tarafları şu şekilde sıralanmaktadır.

- 1 — Organik azot bileşikleri herhangi bir karışıklığa sebep olmamaktadır.
- 2 — Metod hızlı, basit ve hassastır.
- 3 — Kolorimetrik metodlarda karışıklığa yol açan organik ve inorganik bileşikler, bir sorun meydana getirmemektedir.
- 4 — Kolorimetrik metodlarda kullanılması sakıncalı olan renkli ekstraktlar ve çözeltiler, bu metod için bir problem değildir.

Buhar-damıtma cihazı yardımıyla yapılan amonyum ve nitrat tayinlerinde; NH_4 alkalın bir vasatta damıtılarak alınmakta, NO_3 ise önce amonyağa indirgenmekte ve daha sonra damıtılmaktadır. Nitratın amonyağa çevrilmesi için, Devarda alloy² adı verilen bir metal karışımı kullanılmaktadır (Keeney ve Bremner, 1966). Diğer taraftan nitratın indirgenmesi işlemi, demir sülfat-sülfürik asit karışımının da kullanılabileceği Bremner ve Bundy (1973) tarafından ileri sürülmektedir. Araştırmacılar (Bremner ve Bundy, 1973) toprak ekstraktları ve saf $\text{NO}_3\text{—N}$ çözeltileri ile yapmış oldukları çalışmada, $\text{FeSO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4$ karışımının ve Devarda alloy kullanılması benzer sonuçlar verdiğini bulmuşlardır.

Ortamda önemli ölçüde nitrit (NO_2) bulunması halinde, bunun tayin edilmesi veya damıtma işleminden önce sülfamik asit kullanılarak parçalanması gerekmektedir. Bu konuda daha geniş bilgi Bremner (1965) ve Keeney ve Bremner (1966) dan temin edilebilir.

Sözü edilen cihaz ve metod yardımıyla, toprakta mevcut değişebilir NH_4 ve NO_3 doğrudan doğruya tayin edilebilmektedir. Bu maksatla toprak örneği üzerine 10 ml. 2N KCl ilâve edilmekte ve daha sonra MgO ve indirgeyici kimyasal madde kullanılarak damıtma tabii tutulmaktadır. Aynı örnek üzerinde amonyum ve nitratın beraberce ve ayrı ayrı tayin edilmesi imkân dahilindedir. Metodda nit-

ratın doğrudan doğruya tayin edilmesi mümkün değildir. Önce ortamdaki amonyumun alınması ve daha sonra nitrat tayinine gidilmesi lüzumludur (Bremner, 1965; Keeney ve Bremner, 1966).

Bu çalışmanın gayesi, basit bir buhar-damıtma cihazı geliştirmek ve bu cihaz yardımıyla amonyum ve nitrat azotunun ne ölçüde tayin edilebileceğini araştırmaktır.

MATERYAL VE METOD

a) Buhar-Damıtma Cihazı

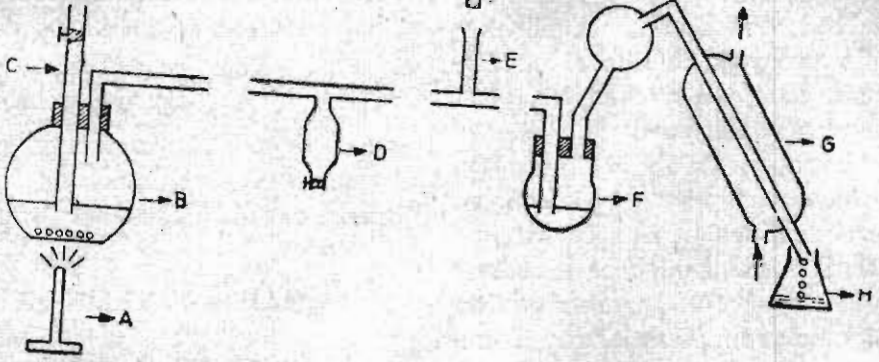
Metodun uygulanabilmesi için bir buhar-damıtma cihazına ihtiyaç vardır. Adı geçen cihazın orijinali, Bremner (1965) ve Bremner ve Edwards (1965) tarafından şekillendirilmiş ve gerekli bilgi verilmiştir. Bu cihaz sadece inorganik azot formlarının tayininde değil, aynı zamanda fikse NH_4 , toplam azot, kation değişim kapasitesi ve organik azot formlarının tayininde de kullanılabilmektedir (Bremner, 1965). Sözü edilen cihazın laboratuvarımızda mevcut olmaması nedeniyle; aynı prensibe dayanan, benzer fakat basit bir buhar damıtma cihazı geliştirilmiş ve Şekil 1. ile Resim 1. de gösterilmiştir.

Şekil 1. de gösterilen cihazın parçalarını sırasıyla inceleyelim;

A — Isı Kaynağı : Isı kaynağı olarak bir elektrik ocağı kullanılabileceği gibi, aynı işi görecektir diğer bir ısı kaynağı da kullanılabilir.

(2) Bir metal karışımı olup, bileşimi % 50 Cu, % 45 Al ve % 5 Zn dur.

ısı kaynağının dakikada 7-8 ml. damıtma ürünü verecek güçte olması gerekir. Yapımda bu maksatla elektrik ocağı kullanılmıştır.



Şekil 1. Geliştirilmiş olan buhar-damıtma cihazının sematik olarak gösterilmesi

muştur. Ayrıca, saf suda mevcut olabilecek amonyağı tutması yönünden, balona 1-1.5 ml. konsantre H_2SO_4 ilâve edilmiştir. İşleme başlamadan önce balonun 5-10 dakika kaynatılması ve su seviyesi üçte bire düştüğü anda yeniden doldurulması gereklidir. Su haznesi olarak, uygun şekilde hazırlanmış bir düdüklü tencere de kullanılabilir.

C — Su İlâve Borusu

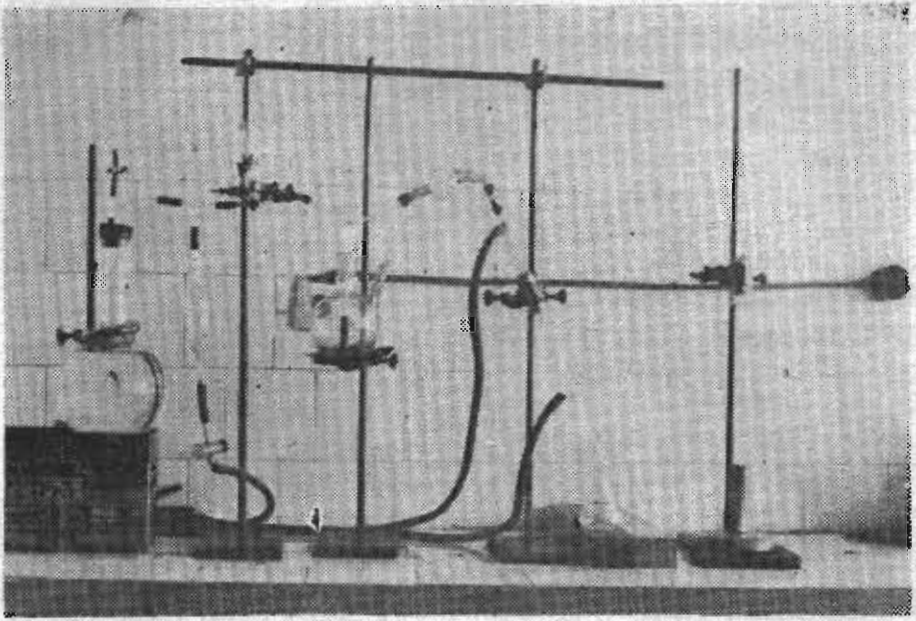
Su haznesindeki su azaldığı zaman, boru üzerindeki musluk açılmak suretiyle balon içerisine yeniden saf su ilâve edilir.

D — Tahliye Borusu : Su haznesinden buharlaşan suyun bir kısmı damıtma balonuna ulaşmadan önce yoğunlaşır. Yoğunlaşan veya su haznesinde meydana gelebile-

B — Su Haznesi : İki litrelik bir cam balon kullanılmış ve düzenli kaynamayı sağlamak için içerisine bir avuç küçük cam bilya konul-

cek taşmalar sonucu ortaya çıkacak suyun, damıtma balonuna gitmesi bu sayede önlenmiş olur. Boru doldukça alttaki musluk açılarak su boşaltılır.

E — Buhar Tahliye Borusu : Su haznesinden gelen buharın damıtma balonuna gitmesi arzu edildiği, diğer bir ifade ile damıtma işlemine başlanacağı zaman, boru üzerindeki şlifli kapak kapanır ve damıtma işlemine başlanır. Damıtma işlemi sona erdiğinde, bu kapak açılır ve buharın dışarı verilmesi sağlanır. Boru üzerindeki kapağın şlifli cam olması zorunludur. Zira sistemde bir sıkışma olduğu takdirde, basınç sonucu kapak kendiliğinden açılır ve herhangi bir patlama tehlikesi önlenmiş olur. Yapımda bu maksatla 50 ml. lik bir balon jöjelin boyun kısmı kesilerek kullanılmıştır.



Resim 1. Buhar-damıtma cihazı

F — Damıtma Balonu : Tayin edilmek istenen örnek ve kimyasal maddelerin konduğu 500 ml. hacmindeki bir balondur. Balona buhar taşıyan ve balondaki buharı soğutucuya götüren borular ile balon arasındaki irtibatın cam olması arzu edilen bir husustur. Yapımda bu gaye için cam pisetlerin baş kısmı kullanılmış ve buhar getiren borunun boyu damıtma balonunun dibine 4 mm. mesafede olacak şekilde kesilmiştir. Damıtma balonu olarak Teknikcam tarafından imal edilen (Katalog No: 1600500) iki ağızlı 500 ml. lik balon kullanılmıştır. Bu cam balonun şifli ağız kısmı, daha önce sözü edilen cam pisetin şifli üst kısmı ile uyusmaktadır. Damıtma balonu olarak, tek ağızlı uygun başka bir balon da kullanılabilir. Ancak, çalışma ve indirgeyici maddenin deney ortasında ilâve edilebilmesi gibi kolaylık-

lar sağlaması yönünden, iki ağızlı bir balon daha uygun olmaktadır.

G — Soğutucu : Damıtma balonundan gelen buharın yoğunlaştırılmasında kullanılır. Diğer taraftan, damıtma balonu ile soğutucu arasına bir emniyet haznesinin konulması çok yararlıdır. Balonda mevcut toprak ve kimyasal maddelerin soğutucuya iletilmesi bu sayede önlenmiş olur. Soğutucudan geçen suyun hızı, toplanan sıvının ısı 22°C yi geçmeyecek şekilde ayarlanmalıdır.

H — Toplayıcı : Soğutucuda yoğunlaşan su ve amonyak borik asit içerisinde toplanır. Borik asit çözeltisi ile soğutucunun uç kısmı arasındaki yükseklik takriben 4 cm. olmalıdır.

Şekil 1 ve Resim 1. de gösterilen cihazın cam kısımları arasın-

daki bağlantı yerleri, lastik hortum kullanılarak birleştirilmiştir.

b) Lüzumlu Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler:

1 — Magnezyum oksit (MgO): İki saat müddetle 600-700°C de ısıtılan MgO, desikatörde soğutulur ve cam kapaklı şişelerde muhafaza edilir.

2 — Borik asit - indikatör çözeltisi: 20 gr. H_3BO_3 700 ml. sıcak suda eritilir ve soğutulduktan sonra bir litrelik balona alınır. Diğer taraftan, 0.330 gr. bromkrezol yeşili (bromocresol green) ve 0.165 gr. metil kırmızısı (methyl red) 500 ml. etanol içerisinde eritilir. Hazırlanan bu indikatör çözeltisinden 20 ml. ve 200 ml. etanol litrelik balondaki borik asit çözeltisine ilâve edilir. Karışımın 1 ml si ile 1 ml. su karıştırıldığında soluk yeşil renk elde edilinceye kadar, karışıma 0.05 N NaOH den azar azar ilâve edilir. Karışım bir litreye tamamlanır.

3 — Standard 0.005 N sülfirik asit (H_2SO_4).

4 — Potasyum klörür çözeltisi (KCl): 149 gr. KCl tartılır ve saf suda eritildikten sonra litreye tamamlanır. Çözelti iki normaldir.

5 — Standard NH_4-N çözeltisi: 0.4715 gr. $(NH_4)_2SO_4$ tartılır ve saf suda eritildikten sonra litreye tamamlanır. Çözelti 100 ppm NH_4-N veya 100 mikrogram/ml. NH_4-N ihtiva eder.

6 — Standard NO_3-N çözelti

si: 0.7218 gr. KNO_3 tartılır ve saf suda eritilerek litreye tamamlanır. Çözelti 100 ppm NO_3-N veya 100 mikrogram/ml NO_3-N ihtiva eder. Standart NH_4-N ve NO_3-N çözeltileri uzun müddet bozulmadan buz dolabında muhafaza edilebilir.

7 — İndirgen maddeler: Bilindiği gibi nitrat azotunun damıtılabilmesi için, önce nitratin amonyoğa indirgenmesi gerekmektedir. Orijinal metotta bu maksatla Devarda alloy kullanılmaktadır. Laboratuvarımızda Devarda alloy mevcut olmadığından, bunun yerine aynı işi görmek üzere tavsiye edilen demir sülfat-sülfirik asit karışımı kullanılmıştır. Ayrıca toz edilmiş metal Al, toz edilmiş metal Cu, toz edilmiş metal Zn, bu metallerin karışımı ve kalay klörür gibi indirgen maddeler de denemeye alınmıştır. Demir sülfat, 1 M $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ —0.5 M H_2SO_4 olacak şekilde hazırlanmıştır. (Bremner ve Bundy,1973). Bu maksatla 69.5 gr. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ tartılır ve 7 ml. konsantre H_2SO_4 ihtiva eden 200 ml. su içerisinde eritilir. Son hacim

250 ml. ye tamamlanır. Kalay klörür ise 0.5 M $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ — 1 N HCl olacak şekilde hazırlanmıştır.

c) Metod

5 ml. borik asit—indikatör çözeltisi 50 ml. lik bir erlenmeye konur ve erlameyetin 20 ml lik kısmı işaretlenir. Soğutucunun suyu açılır ve erlenmayer soğutucu altına yerleştirilir 5 — 25 ml. örnek alınır ve damıtma balonuna

konur. Üzerine 0.2 gr. MgO (nitrat azotunun analizi için demir sülfat kullanılacaksa 1 gr. MgO) ilâve edilir ve balon yerine yerleştirilir. Buhar tahliye borusunun kapağı kapatılır ve 30 ml. işaretine kadar damıtma ürünü toplanıncaya dek, damıtma işlemine devam edilir. Balon yerinden alınarak buhar borusu yıkanır ve yeni bir örnek aynı işleme tabi tutulur. Bu suretle örnekteki amonyum azotu alınmış olur. Erlenmayerde toplanan çözelti, pembe renk elde edilinceye kadar bir mikrobüret kullanılarak standard H₂SO₄ ile titre edilir.

Nitrat azotunun analize için, amonyum azotu alınmış örneğe indirgeyici madde ilâve edilir ve aynı şekilde damıtmaya tabi tutulur. Amonyum ve nitrat azotunun beraberce tayin edilmesi arzu ediliyor.

$$\begin{array}{l} \text{NH}_4\text{—N veya} \\ \text{NO}_3\text{—N} \end{array} \quad = \quad \frac{\left[\begin{array}{l} \text{örnek için} \\ \text{sarfedilen asit, ml—} \end{array} \right] \text{Kör örnek için} \left[\begin{array}{l} \text{sarfedilen asit, ml} \end{array} \right] (\text{N}) (\text{O.O.14}) 10^6}{\text{örnek (gr. veya ml.)}}$$

Denemede sadece NH₄—N ve NO₃—N tayinlerine yer verilmiş, yokluğu veya azlığı nedeniyle nit-

sa, MgO ve indirgeyici madde beraberce ilâve edilir ve örnek damıtılır.

Toprak örneğindeki NH₄—N ve NO₃—N tayin edileceği zaman, 5 gr. toprak örneği alınır ve tamıtma balonuna konur. Üzerine 10 ml. 2N KCl çözeltisi ilâve edilir ve diğer kimyasal maddeler (MgO ve indirgen maddeler) eklendikten sonra benzer şekilde damıtılır.

Çalışmaya başlamadan önce en az 2—3 kör örnek hazırlanır ve aynı şekilde damıtmaya tabi tutulur. Diğer taraftan, standart NH₄—N ve NO₃—N çözeltisi kullanılarak cihazın ne ölçüde doğru çalıştığı kontrol edilebilir. Sonuçlar aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanır.

rit (NO₂) analizleri ihmal edilmiştir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

A — Amonyum Azotu

Kurulan cihazın ne ölçüde çalışabildiğini kontrol için, önce standart NH₄-N çözeltileri ile denemeye girişilmiştir. Sisteme ilâve edilen ve damıtma sonunda geri alınan amonyum azotu miktarları Tablo 1. de verilmiştir. Görüldüğü gibi, verilen amonyum azotunun % 92.7-

99.8 kadarı geri alınabilmektedir. 2, 5, 10, 20, 50 ve 100 ppm NH₄-N ilâvelerinde geri alınan ortalama miktarlar sırasıyla 1.92, 4.85, 9.62, 19.20, 49.26 ve 98.51 ppm dir. Verilen miktarlar ile alınan miktarlar arasındaki ilişki Grafik 1. de gösterilmiştir. İlgili grafikten de anlaşılacağı üzere, verilen NH₄-N ile alınan miktarlar arasındaki ilişki doğ-

rusal bir durum göstermektedir. Bu iki faktör arasındaki korrelasyon katsayısı 0.99 olarak istatistikî bakımdan önemli bulunmuştur. Bremner ve Edwards (1965), orijinal

buhar-damıtma cihazı kullanarak, verilen amonyum azotunun % 99 kadarının geri alındığını bildirmektedirler.

Tablo 1. İlâve edilen amonyum azotuna karşılık geri alınan amonyum azotu miktarları

İlâve edilen NH ₄ -N (ppm)	Geri alınan NH ₄ -N		Ortalama x (ppm)	Standart sapma
	ppm	%		
2	1.88 — 1.96	94.0 — 98.0	1.92	0.02
5	4.75 — 4.94	95.0 — 98.8	4.85	0.06
10	9.27 — 9.88	92.7 — 98.8	9.62	0.20
20	19.78 — 19.46	94.9 — 97.3	19.20	0.25
50	48.56 — 49.92	97.1 — 99.8	49.26	0.46
100	97.33 — 99.35	97.3 — 99.3	98.51	0.71

x : Değerler 10 analiz sonucunun ortalamasıdır.

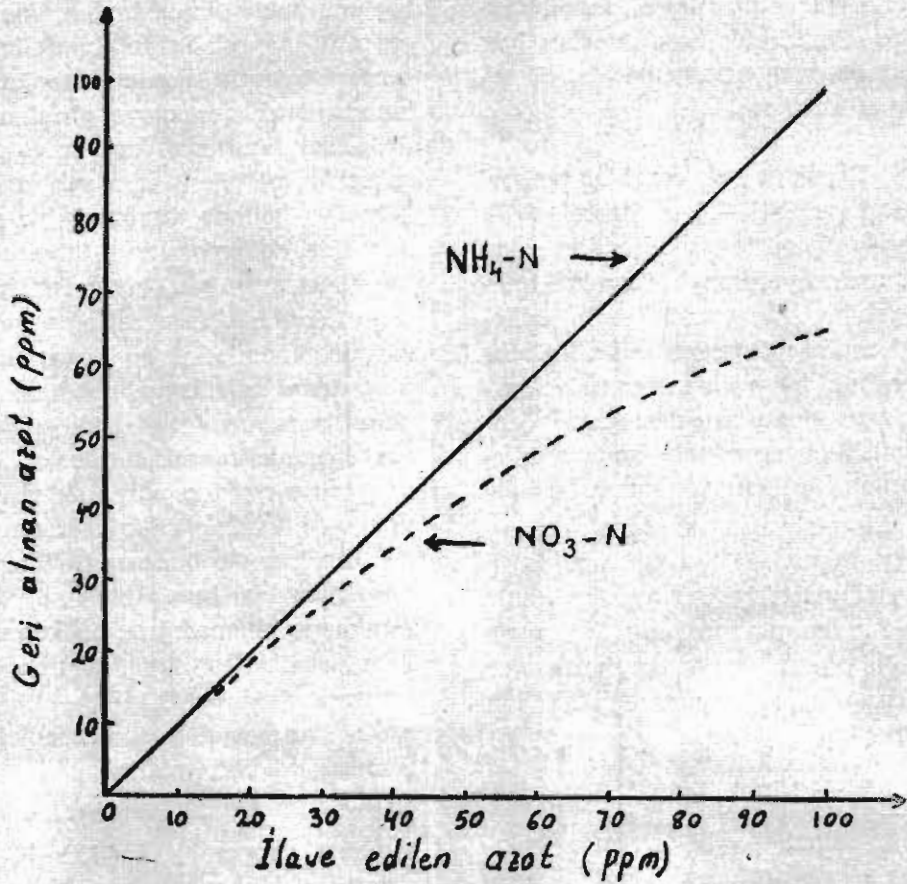
Verilen azotun % 100 ün geri alınmamış olması, analiz esnasında yapılan hatalardan dolayı ortaya çıkabilir. Verilen miktarlarla alınan miktarlar arasında ilişkiler dikkate alınır ise, kurulmuş olan buhar damıtma cihazının küçük bir hata ile emniyetli ve doğru şekilde çalıştığı kanısı uyanmaktadır.

Toprak kullanılarak yürütülen denemede; Rize bölgesinden 2, Pasinler Ovasından 2 ve Iğdır Ovasından 2 olmak üzere 6 yüzey toprak örneği kullanılmıştır.

Toprak örnekleri pH (4.20-8.34) organik madde (% 1.26-6.24) ve kalsiyum karbonat (% 0.00-12.94) miktarları bakımından farklılık göstermektedirler. Bu denemede, ön-

ce toprak örneklerinin NH₄-N u miktarları tayin edilmiş ve daha sonra yine aynı topraktan alınan bir örnek üzerine 5 ppm NH₄-N u ilâve edilerek hemen analize tabi tutulmuştur. Amonyum azotunun ilâvesi KCL den sonra yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 2. de verilmiştir.

Tablo 2. den anlaşılacağı gibi, kullanılan toprak örneklerinin değişebilir NH₄-N u miktarları 1.68 ile 28.18 ppm arasında yer almaktadır. Toprak örneği üzerine 5 ppm NH₄-N u ilâvesi halinde elde edilen değerler ile sadece toprak kullanılması durumunda bulunan değerler arasındaki farklılıklar 4.50-5.32



Grafik 1. İlâve edilen amonyum azotu ve nitrat azotu ile geri alınan miktarlar arasındaki ilişki.

ppm arasında değişmektedir. Elde edilen farklılıkların ortalaması ise 4.96 ppm dir. Gerek topraktaki ve gerekse ilâve edilen azotun bera-

Tablo 2. Toprak örneklerinin değişebilir amonyum azotu miktarları ve toprağa ilâve edilen amonyum azotundan geri alınan miktarlar.

Toprak	Amonyum Azotu (ppm)		(ppm)
	Örnek	Örnek ÷ 5 ppm NH ₄ -N	Fark
Rize 1	28.00—28.18	33.10 — 33.15	4.97 — 5.16
Rize 2	17.56—17.60	22.63 — 22.85	5.07 — 5.25
Pasinler 1	1.70— 1.72	6.75 — 6.80	5.05 — 5.09
Pasinler 2	2.20— 2.36	6.76 — 6.86	4.50 — 4.56
İğdir 1	4.70— 4.72	9.45 — 9.79	4.75 — 5.07
İğdir 2	1.68— 1.75	6.75 — 6.90	5.07 — 5.15
		Ortalama	4.96

berce geri alınabilmesi, kurulan cihazın belirli bir hata sınırları içerisinde emniyetle çalıştığını gösterir niteliktedir.

Gerçek toprak örnekleri ve gerekse saf $\text{NH}_4\text{—N}$ u çözeltileri ile yapılan analizler, sözü edilen cihaz ve metod yardımıyla topraktaki değişebilir amonyumun tayin edilebileceğini göstermektedir. Diğer taraftan bu yöntem, toprak ekstraktları ve su örnekleri için de kullanılabilir. Örnekteki amonyum azotunun miktarı yönünden herhangi bir sınırlama mevcut değildir. Her miktardaki $\text{NH}_4\text{—N}$ unu tayin etmek mümkündür. Ancak, örnekteki amonyum azotunun miktarına bağlı olarak, kullanılan borik asit miktarının ve damıtma süresinin arttırılması gerekir.

B — Nitrat Azotu

Bilindiği gibi, ortamda bulunan nitrat azotunun damıtılabilmesi için nitratın amonyağa çevrilmesi (indirgenme) gerekmektedir. Metodun yapımcısı (Bremner, 1965; Bremner ve Edwards, 1965) bu işlem için Devarda alloy ismi verilen metal karışımını tavsiye etmektedir. Literatürde Devarda alloy'un bileşimi hakkında herhangi bir bilgi verilmemektedir. Devarda alloy, küçük metal bilyalar halinde imal edilmekte ve kullanılmadan önce öğütülmektedir. Devarda alloy şişelerinin üzerinde, bu karışımın %50 Cu, %45 Al ve %5 Zn bileşiminde olduğu belirtilmektedir.

Laboratuvarımızda Devarda al-

loy mevcut olmadığından, metal toz Cu, Al ve Zn temin edilmiş bunlar yukarıda verilen oranlarda karıştırılarak denemeye girilmiştir. Gerek hazırlanan karışım ve gerekse bu metallerin ayrı ayrı kullanılmaları halinde, herhangi bir sonuç elde edilememiş ve ilâve edilen nitrat azotu geri alınamamıştır. Diğer bir ifade ile nitrat amonyağa indirgenememiştir. Bu başarısızlığın nedeni, söz konusu metallerin hava ile temas ettiği anda derhal oksitlenmelerine atfedilmiş ve J.M. Bremner'e mektup yazılarak araştırmacının bu konudaki fikri sorulmuştur. J.M.Bremner 6.Mayıs.1975 tarihli mektubunda; bu tip bir karışımın denemeye alınmadığını, bu konuda herhangi bir fikri olmadığını ve bu maksatla 1 M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —0.5 M H_2SO_4 karışımından 5 ml. kullanılabileceğini bildirmiştir.

Bu açıdan hareket edilerek düzenlenen denemede, saf $\text{NO}_3\text{—N}$ u çözeltileri kullanılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 3. de verilmiştir. Tablo 3. den de görüldüğü gibi, verilen miktarlar ile alınan miktarlar aynı ölçüde artış göstermemektedirler. 2, 5, 10, 20, 40, 50 ve 100 ppm $\text{NO}_3\text{—N}$ u ilâvelerinde geri alınan ortalama miktarlar 1.89, 4.77, 9.39, 19.29, 34.81, 41.12 ve 65.59 ppm dir. İlâve edilen miktarlar arttıkça, geri alınan miktarlar azalmaktadır. Bu durum Grafik 1. de de görülmekte ve verilen miktarlar ile alınan miktarlar arasındaki ilişki bir eğri olarak ortaya çıkmaktadır. Bremner ve Bundy (1973) aynı yöntemi kullanarak yaptıkları denemede başarılı sonuçlar elde etmiş-

ler ve ilâve edilen $\text{NO}_3\text{—N}$ unun % 99 kadarını geri almışlardır. Bu denemede, 5 ppm $\text{NO}_3\text{—N}$ u ilâve-sinde geri alınma oranı % 94.4-

97.0 iken, 100 ppm ilâve edildiğın-de bu oran % 64.6-66.3 e düşmek-tedir.

Tablo 3. İlâve edilen nitrat azotun karşılık geri alınan nitrat azotu miktarları.

İlâve edilen $\text{NH}_4\text{—N}$ (ppm)	Geri alınan $\text{NH}_4\text{—N}$		Ortalama x	Standart sapma
	ppm	%		
2	1.85 — 1.96	92.5 — 98.0	1.89	0.04
5	4.72 — 4.85	94.4 — 97.0	4.77	0.04
10	9.35 — 9.45	93.5 — 94.5	9.39	0.03
20	17.99 — 18.67	89.9 — 93.3	18.29	0.27
40	34.29 — 35.31	85.7 — 88.2	34.81	0.35
50	40.50 — 41.71	81.0 — 83.4	41.12	0.46
100	64.60 — 66.30	64.6 — 66.3	65.59	0.55

x Değerler 10 analiz sonucunun ortalamasıdır.

Daha önce yapılmış olan bir denemede başarılı sonuçlar alınması, bu denemede ise alınmaması, çeşitli sebepler akla getirmektedir. Bunlardan birincisi, kurulan cihazın emniyetli şekilde çalışıp çalışmadığı hususudur. Amonyum azotu için yürütülen deneme sonuçlarının güvenilir olması, cihazın normal çalıştığına bir işaret sayılabileceğinden, cihazın iyi çalışmadığı şeklindeki bir görüşe katılmak zordur. Akla gelebilecek diğer husus ise, demir sülfatın başarısızlığıdır. FeSO_4 ile NO_3 arasında cereyan eden reaksiyonda 2 değerli demir (Fe^{+2}) 3 değerli demir (Fe^{+3}) şekline dönerek sisteme elektron vermekte ve bu suretle NO_3 amonyağa dönüşmektedir. Deneme esnasında bu reaksi-

yonun ne ölçüde cereyan ettiği tam olarak bilinmemektedir.

Ortaya çıkan bu sorunun nedenlerini araştırmak gayesiyle çeşitli olasılıklar denemeye alınmıştır. Kullanılan demir sülfat miktarı iki misline çıkarılmış ve geri alınan miktarlarda tatminkâr olmayan çok az bir artış müşahade edilmiştir. Demir sülfat miktarının 4 misline (20 ml.) çıkarılması halinde ise, geri alınan miktarlarda önemli ölçüde bir azalış tesbit edilmiştir. Diğer taraftan, indirgeyici madde olarak kalay klorür ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kullanılmış ve ilâve edilen nitrat azotunun geri alınması mümkün olamamıştır. Değişik firmalara ait farklı demir sülfat denenmiş ve yine farklı bir sonuç bulunamamıştır.

Örtamın pH değeri ile ilgili herhangi bir sorun olup olmadığını tetkik etmek maksadı ile, MgO ve MgO—demir sülfat karışımlarının pH değerleri ölçülmüştür. MgO çözeltisi için hesaplanan ve ölçülen pH değerleri uygunluk halindedir ve çözeltinin pH değeri 10 civarında olmaktadır. 1 gr. MgO—5 ml. demir sülfat çözeltisi karışımının pH değeri 7.2 civarında bulunmuştur. Bu karışım için hesaplanan pH değeri ise 9 civarındadır. Hesaplanan ve ölçülen değerler arasındaki bu farklılığın nedeni, izah edilememektedir. Demir sülfat miktarı 10 ml. ye çıkarıldığında, karışımın pH değerinde 0.1—0.2 ünitelik bir düşme meydana gelmektedir. 20 ml. demir sülfat kullanılması halinde ise, pH değerinde yine çok az bir düşüş müşahade edilmiştir. 20 ml. demir sülfat ile yapılan $\text{NO}_3\text{—N}$ u analizinde geri alınan miktarların azalmasının, bu pH düşüşü nedeniyle ortaya çıkması muhtemeldir.

Bilindiği gibi, amonyağın damıtılması alkalın ortamda yapılabilmektedir. Damıtma işlemi için 7 pH değeri kritik bir değerdir. Bu denemede nitrat azotunun tam olarak geri alınamamasını ortamın pH değerine bağlamak güçtür. Zira, MgO—demir sülfat ortamına ilâve edilen amonyum azotu büyük ölçüde geri alınabilmektedir (Tablo 5) Bu durum 5 ml. demir sülfat—1 gr. MgO ortamının pH değerini, damıtma yönünden pek sorun çıkarmadığı kanısını uyandırmaktadır. Zihinlerde kalan tek sorun demir sülfatın başarısızlığıdır ve bu

da literatür ile çelişki halindedir.

Elde edilen bu sonuçlar ve yapılan tartışma, ortaya çıkan bu problemin demir sülfatın başarısızlığı nedeniyle olabileceğini göstermektedir. Demir sülfat miktarının iki katına (10 ml.) çıkarılması halinde meydana gelen az bir artış, bu ihtimali kuvvetlendirir niteliktedir. Bu duruma göre, nitrat azotunun analizinde demir sülfatın kullanılıp kullanılmayacağı, bazı şartlara bağlı olmaktadır. Tablo 3 de de görüldüğü gibi, 2,5 ve 10 ppm $\text{NO}_3\text{—N}$ u ilâvelerinde geri alınan miktarların yüzde oranları sırasıyla 92.5-98.0, 94.4-97.0 ve 93.5-94.5 dir. Az bir hata ile 5 ppm ve belkide 10 ppm e kadar olan $\text{NO}_3\text{—N}$ nun geri alınması imkân dahilindedir. Daha yüksek değerlerde ise, geri alınan miktarlar hissedilen derecede azalmaktadır. Yüksek miktarda $\text{NO}_3\text{—N}$ u ihtiva eden çözeltilerin analizi ve ilgili grafik (Grafik 1.) kullanılarak sonuçların hesaplanması imkân dahilinde olmakla beraber, pratik bir yol olmaktan uzaktır. Bu konuda ileri sürülebilecek diğer bir yol ise, çözeltileri sulandırmak ve daha sonra analiz etmektir.

Toprak kullanılarak yürütülen deneme sonuçları Tablo 4. de verilmiştir. Analizden önce toprağa ilâve edilen 5 ppm lik $\text{NO}_3\text{—N}$ nun tam olarak geri alınmadığı ve elde edilen değerlerin 4.05—5.06 ppm arasında değiştiği görülmektedir.

Geri alınan ortalama $\text{NO}_3\text{—N}$ u 4.63 ppm dir. Topraklar için hesaplanan nitrat azotu miktarları 5.56—31.23 ppm arasındadır. Gerek nitrat azo-

tu ve gerekse $(\text{NH}_4 + \text{NO}_3)\text{—N}$ u için elde edilen bu miktarların gerçeğe ne ölçüde yakın olduğu bilinmemektedir. Ancak bundan önceki deneme sonuçları elde edilen bu değerlerin gerçek miktarlardan daha az olması gerektiği fikrini vermektedir.

Demir sülfat kullanılarak topraktaki nitrat azotunun tayin edilmesi, topraktaki NO_3 miktarına bağlıdır. Topraklardaki NO_3 miktarı hakkında belirli sınır değerleri vermek zor ve hatalı bir yoldur. Toprağın NO_3 miktarı; toprak şartları

Tablo 4. Toprak örneklerinin nitrat azotu miktarları ve toprağa ilâve edilen nitrat azotundan geri alınan miktarlar.

Toprak	Amonyum + Nitrat Azotu (ppm)			Topraktaki x $\text{NO}_3\text{—N}$ (ppm)
	Örnek	Örnek + 5 ppm $\text{NO}_3\text{—N}$	Fark	
Rize 1	42.90 — 43.57	47.29 — 47.62	4.05 — 4.39	14.90 — 15.39
Rize 2	23.12 — 23.30	27.36 — 28.20	4.24 — 4.90	5.56 — 5.70
Pasinler 1	10.13 — 10.47	14.69 — 15.53	4.56 — 5.06	8.43 — 8.75
Pasinler 2	15.53 — 15.87	19.93 — 20.60	4.40 — 4.73	13.33 — 13.51
İğdir 1	35.80 — 35.95	40.60 — 41.00	4.80 — 5.05	31.10 — 31.23
İğdir 2	12.16 — 13.17	17.22 — 17.56	4.39 — 5.06	10.48 — 11.42

x $\text{NO}_3\text{—N}$ u değerleri, $(\text{NH}_4 + \text{NO}_3)\text{—N}$ undan $\text{NH}_4\text{—N}$ unun çıkarılması suretiyle hesaplanmıştır.

na, uygulanan kültürel tedbirlere ve iklimsel olaylara bağlı olarak sık sık değişiklik gösterir (Harmsen ve Kolenbrander, 1965). Bu nedenle 5 ve hatta 10 ppm'e kadar nitrat azotu ihtiva eden topraklarda bu yöntemin uygulanabileceği ileri sürülebilir. Daha yüksek miktarlar için bu metoda güvenmek doğru değildir.

Bu metod kullanılarak aynı örnek üzerinde önce amonyumun ve daha sonra nitratın tayin edilmesi mümkün olamamaktadır. İster toprakta isterse çözeltide yapılsın, önce amonyum azotu ve daha sonra ayrı bir örnekte $(\text{NH}_4 + \text{NO}_3)\text{—N}$ u belirlenmelidir. Zira aynı örnekte $\text{NH}_4\text{—N}$ u alındıktan sonra $\text{NO}_3\text{—N}$ u tayin edilmek istenirse, geri a-

lınan $\text{NO}_3\text{—N}$ miktarları daha da azalmaktadır. Kaynama derecesinde olan tamıtma balonuna demir sülfat ilâve edildiğinde, bir miktar nitratın amonyağa dönüşerek çabucak uçması bu olay için bir sebep olarak düşünülmüştür. Nitekim Bremner ve Bundy (1973) de aynı yöntemi tavsiye etmişlerdir.

C — Amonyum + Nitrat Azotu

Standart $(\text{NH}_4 + \text{NO}_3)\text{—N}$ u çözeltileri ile yapılan analiz sonuçları Tablo 5. de verilmiştir. Bu denemede, farklı miktarlarda NH_4 ve NO_3 azotu ihtiva eden çözeltiler kullanılmıştır. Tablo 5 den de görüldüğü gibi, karışımdaki nitrat azotunun miktarı arttıkça, geri alınan miktarların yüzde oranları azalmaktadır. Örneğin; 2+2 ppm. lik ilâ-

vede geri alınma oranı % 95.0—97.5 iken, 60+60 ppm. lik ilâvede bu oran % 81.5—82.6 dır. Ortalama değerlere dikkat edildiği takdirde, yine benzer hususları müşahade etmek mümkündür. 5+5 ve 40+40 ppm. ilâvelerinde, geri alınan

ortalama miktarlar sırasıyla 9.29 ve 70.98 ppm. dir. Nitrat azotunun miktarı sabit tutulduğunda (40+20 ve 80+20). geri alınma oranları hemen hemen sabit kalmaktadır. Diğer taraftan sisteme sadece amonyum azotu ilâve edilmiş (50+0 ve

Tablo 5. İlâve edilen amonyum ve nitrat azotuna karşılık geri alınan miktarlar.

İlâve edilen (NH ₄ ÷ NO ₃)—N (ppm)	Geri alınan (NH ₄ ÷NO ₃)—N		Ortalama (ppm)	Standard sapma
	ppm	%		
2 ÷ 3	3.80 — 3.90	95.0 — 97.50	3.86	0.03
5 ÷ 5	9.17 — 9.45	91.7 — 94.5	9.29	0.09
10 ÷ 10	17.93 — 19.08	89.6 — 95.4	18.60	0.42
20 ÷ 20	35.37 — 36.90	89.6 — 92.2	36.47	0.39
40 ÷ 40	70.50 — 71.97	88.1 — 89.9	70.98	0.47
60 ÷ 60	97.80 — 99.16	81.5 — 82.6	98.40	0.47
40 ÷ 20	55.15 — 56.72	91.9 — 94.5	56.04	0.57
80 ÷ 20	91.25 — 92.66	91.2 — 92.6	92.03	0.52
50 ÷ 0	47.50 — 47.88	95.0 — 95.7	47.69	0.12
100 ÷ 0	95.70 — 96.43	95.7 — 96.4	95.10	0.25

x : Değerler 10 analiz sonucunun ortalamasıdır.

100+0) ve geri alınma oranları % 95.0 — 96.4 olarak bulunmuştur. Amonyum azotu için elde edilen bu oranlar daha önce bulunanlardan biraz düşüktür. Demir sülfat MgO ortamının pH değeri, ortaya çıkan bu küçük farklılık için bir sebep olabilir.

Ortaya çıkan bu sonuçlar, ortama ilâve edilen nitrat azotunun tam olarak geri alınmadığını göstermektedir. Buna karşılık amonyum azotu geri alınabilmektedir. Karışıma ilâve edilen NO₃—N'nin

artması ile geri alınan miktarların azalması, demir sülfatın başarısızlığı ile ilgili öneriyi kuvvetlendirmektedir.

D — Tavsiyeler

1 — Araştırmada kullanılan ve nasıl kurulacağı anlatılan buhar—damıtma cihazı, her laboratuvar—da kolaylıkla kurulabilir ve kullanılabilir. Cihazın kurulması ve kullanılması basit olup, orijinaline oranla çok daha ucuza maledilebilir. Metodun uygulanması ise, son

derece kolay ve hızlıdır. Günde en az 50 örneğin amonyum ve nitrat azotunu tayin etmek imkân dahilindedir. Diğer taraftan, toplam azot ve katyon değişim kapasitesi tayinlerinde de bu cihaz kullanılabilir. bilmektedir.

2— Bu yolla amonyum tayini başarı ile yapılabilir. Ancak demir sülfat kullanılarak yapılan ve 5—10 ppm. den daha fazla $\text{NO}_3\text{—N}$ u ihtiva eden örneklerdeki nitrat azotunun tayini ihtiyatla karşılanmalıdır.

3 — Tayin esnasında kullanılan MgO için belirli miktarlar verilmektedir. Bu miktar, Devarda alloy kullanılması halinde 0.2 gr. demir sülfat kullanılması durumunda ise 1.0 gr. dır. Kullanılan MgO in tartılarak ilâve edilmesi pratik

bir yol değildir. Bu nedenle, herhangi bir kaşık ölçü olarak alınmalı ve MgO ilâveleri kaşıkla yapılmalıdır. Zira sisteme ilâve edilen MgO fazla tutulmuş olup, miktarındaki az bir değişiklik sistemin pH değerini etkilememektedir.

4 — Metotta kullanılan % 2 lik borik asidin 5 ml. si 5 mgr. amonyum azotunu absorbe edecek kapasitededir. Tayinde kullanılan örneğin azot miktarı 5 mgr. dan fazla ise borik asit miktarı bu esasa göre artırılmalı ve damıtma süresi uzatılmalıdır.

5 — Titrasyonda kullanılan asidin normalitesi çok düşük olduğundan asidin standarizasyonunda son derece dikkatli davranılmalıdır. Yapılacak küçük bir hata yanlış sonuç elde edilmesine yol açabilir.

SUMMARY

An Investigation on Determination of Ammonium and Nitrate by Steam-Distillation Method

The purpose of this experiment is to determine ammonium and nitrate nitrogen by using steam-distillation apparatus which is based on the same principle and similar to original was designed. The check up of this apparatus was investigated. On the other hand, possibilities of reduction of nitrate to ammonia by ferrous sulfate was tested.

It was found that recovery of ammonium nitrogen added to the system was 92.7—99.8 % by the designed apparatus. Correlation coefficient that is 0.99 between added ammonium nitrogen and recovery was found to be significant statistically. Whereas nitrate nitrogen added to the system was not fully recovered. Recovery of nitrate nitrogen is decreased with increments of added nitrate nitrogen. The phenomenon has been attributed to inefficiency of ferrous sulfate used for reduction of nitrate. Instead of Devarda alloy. When ferrous sulfate is used for reducti

on of nitrate, nitrate nitrogen could not be converted to ammonia. For this reason, the solutions containing more than 5—10 ppm. nitrate nitrogen have given erroneous results. These findings are not in accordance with literature.

Analyses of soil samples have shown that exchangeable ammonium nitrogen could be determined by this method successfully. Determination of nitrate nitrogen in soil has given similar difficulties. According to the results obtained by this experiment, it is not possible to determine nitrate nitrogen completely in soils which contain more than 5-10 ppm nitrate nitrogen.

This kind of apparatus can be assembled simply. On the other hand, application of the method is very simple and fast. It is at least possible to analyse ammonium and nitrate nitrogen of 50 samples per day.

FAYDALANILAN ESERLER

- 1 — Bremner, J. M. 1965. Inorganic Forms of Nitrogen. In C.A. Black (Ed.). *Methods of Soil Analysis, Part 2, Agronomy* 9: 1324-1345, Amer. Soc. Agron. Madison, Wisconsin, U.S.A.
- 2 —, A.P. Edwards, 1965. Determination and Isotope—Ratio Analysis of Different Forms of Nitrogen in Soils: 1. Apparatus and Procedure for Distillation and Determination of Ammonium. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 29: 504—507
- 3 — Bremner, J.M., L.G. Bundy, 1973. Ferrous hydroxide for determination of nitrate in soil extracts. *Soil Sci. and Plant Analysis* 4: 285—291.
- 4 — Harmsen, G.W., G.J. Kolenbrander, 1965. Soil Inorganic Nitrogen. In Bartholomew and Clark (Ed.) *Soil Nitrogen, Agronomy* 10:43—92, Amer. Soc. Agron. Madison, Wisconsin, U.S.A.
- 5 — Keeney, D.R., J.M. Bremner, 1966. Determination and Isotope—Ratio Analysis of Different Forms of Nitrogen in Soils: 4. Exchangeable Ammonium, Nitrate and Nitrite by Direct—Distillation Methods. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 30: 583—587.