

İndigo Karmin İle Spektrofotometrik Nitrat Tayini

Spectrophotometric Nitrate Determination with Indigo Carmine

Aral OLCA*Y*

Cem YÜCESOY**

ÖZET

Geliştirilen spektrofotometrik yöntemle 0,0-1,0 ppm nitrat azotu ($= \text{NO}_3 - \text{N}'\text{u}$) aralığında nitrat tayini yapılabilir. Tayinin hassasiyeti 0,018 ppm'dir.

Deney sonuçları zaman, sıcaklık, sülfürik asit konsantrasyonu gibi reaksiyon şartlarına bağlı olduğundan bu faktörler deney süresince sabit tutulmalıdır ve her numune serisi için yeni bir kalibrasyon eğrisi çizilmelidir.

SUMMARY

The spectrophotometric method developed make it possible to determine nitrate in the concentration range of 0,0-1,0 ppm nitrate-nitrogen ($= \text{NO}_3 - \text{N}$). The sensitivity of the determination is 0,018 ppm.

The results of the experiments depend strictly on the reaction conditions such as time, temperature and sulphuric acid concentration. Therefore they must be held constant during the experiments. And for each series of samples a new calibration curve must be drawn.

Anahtar Kelimeler: Nitrat tayini, İndigo Karmin, Spektrofotometri

Nitrat, N-siklusunda biyolojik oksidasyonun son ürünü olarak meydana gelir. Sularda bulunan nitrat; bitkisel ve hayvansal kaynaklı proteinlerin bakteriyel bozunması, azot içeren fabrika artık suları, azotlu sunî gübrelerin kullanılması, atmosferde bulunan azot oksitlerin suda çözünmesi gibi değişik kaynaklardan ileri gelir ve normal miktarı 5-10 ppm'i geçmez.

Redaksiyona verildiği tarih: 29.1.1987

* Sınai Kimya Anabilim Dalı, Fen Fakültesi, Ankara Üniversitesi

** Analitik Kimya Anabilim Dalı, Eczacılık Fakültesi, Ankara Üniversitesi

Nüfus yoğunluğunun artması ve sanayileşme nitrat oluşumunu artırdığından bugün kirlenmiş sularda 200 ppm'i aşan miktarlarda nitrata rastlanmaktadır.

Yüksek oranda nitrat içeren sular, yetişkinler tarafından sürekli içildiğinde-nitratın sindirim sisteminde bakterilerin etkisiyle nitrite, nitritin de kanserojen etkili nitrozamine dönüşebilmesi dolayısıyla-kansere sebep olabilmektedir(1).

Bu sular anne sütünün seyreltilmesinde kullanılmaları halinde ise bebeklerde Siyanoz'a sebep olmakta ve birçok vaka ölümlerle sonuçlanmaktadır. Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO), sularda bulunabilecek nitrat konsantrasyonu üst sınırını 50 ppm olarak saptamıştır (2). Bu nedenlerle sularda nitrat tayini günümüzde önem kazanmıştır.

Nitrat tayininde kullanılacak yöntemin 1) hızlı, 2) spesifik, 3) hassas ve 4) güvenilir olması istenir. Bugün nitrat tayini için en çok fenolik yapının nitrolanmasına dayanan "Fenoldisülfonik Asit Metodu" (3,4,5) ve reaktifin oksidasyonuna dayanan "Brucin Metodu" (3,4,6,7) kullanılmaktadır. 1. metodun dezavantajı çok zaman almasıdır. 2. metod ise 1. si kadar hassas değildir.

Bu çalışmada nitratın İndigo Karmin reaktifıyla çabuk ve hassas olarak tayin edilip edilemeyeceği araştırıldı. Reaktif bir spektrofotometrik çalışma (8) dışında nitratın titrimetrik olarak tayininde kullanılmıştır (9, 10, 11, 12, 13). Spektrofotometrik yöntemle yapılan ön denemeler sonuç vermediğinden tayin için optimum şartlar araştırıldı.

DENEL KISIM

Materyal

Kullanılan Cihazlar

- | | |
|---|--|
| 1) UV-Vis Spektrofotometre | : Pye Unicam SP 8-100 |
| 2) Termostatlı Su Banyosu | : Grant Instruments
Ltd., Type SB 2 |
| 3) Etüv(+ 1°C duyarlılıkla çalışmaktadır) | : Hereaus, Typ KT 500 |
| 4) pH metre | : Tacussel TS 70 N-1 |
| 5) Magnetik Karıştırıcı | : Elektro-Mag, Type
MS |

Kullanılan Çözelti ve Reaktifler

- 1) Stok Nitrat Çözeltisi: 105°C de sabit tartıma getirilmiş 0,7218 g potasyum nitrat (Merck) distile suyla çözülerek 1000 ml ye tamamlanır. (1 ml stok nitrat çözeltisi = 0,1 mg NO₃-N'u (= nitrat azotu))
- 2) İndigo Karmin Çözeltisi: 105°C de sabit tartıma getirilmiş 0,2500 g İndigo Karmin (BDH) distile suyla çözülerek 250 ml ye tamamlanır. Çözelti takriben 0,002 M'dür (0,0005 M ve 0,001 M çözeltiler de - gerekli miktar madde kullanılarak-aynı şekilde hazırlanır).
- 3) İndigo Karmin-Sülfürik Asit Çözeltisi: 5 hacim İndigo Karmin Çözeltisi 18 hacim derişik sülfürik asitle (BDH) karıştırılarak hazırlanır. İşlem buz banyosu içinde yapılarak karışım sıcaklığının 35°C üzerine çıkmaması sağlanır. Çözelti buzdolabında muhafaza edilir.

Çalışmada kullanılan bütün reaktifler analitik saflıktadır. Çözeltiler bidistile su ile hazırlanmışlardır.

Yöntem

Ön Denemeler

Literatür yöntemiyle (8) kalibrasyon eğrisi çizilmeye çalışıldı (Tablo 1). İndigo Karmin'in (İK) nitratla reaksiyonuna asit konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla 9,0-10,6 M sülfürik asit içeren ortamlarda tayin yapıldı (Tablo 2).

Reaksiyonun oda sıcaklığında yürüyüp yürümediğini incelemek için su banyosunda ısıtılmayan reaksiyon karışımı ile kaynar su banyosunda (95°C) ısıtılan karışımın verdiği absorpsanlar karşılaştırıldı (Tablo 3).

Reaktif konsantrasyonunun deneydeki rolünü incelemek için 0,001 M ve 0,002 M İK çözeltileriyle tayin yapıldı (Şekil 1).

Suyun kaynama sıcaklığı deniz seviyesinden yüksekliğe bağlı olarak değiştiğinden (Ankara'da 95°C) bu deneyden itibaren ısıtma işlemi 100°C sıcaklıktaki yağ banyosunda yapıldı ve 0,002 M İK çözeltisi kullanıldı.

Tablo 1: Literatür yöntemiyle 0,0-2,0 ppm ve 0,0-8,0 ppm $\text{NO}_3\text{-N}$ 'u için okunan absorbands değerleri

$\text{NO}_3\text{-N}$ (ppm)	A B S O R B A N S				$\text{NO}_3\text{-N}$ (ppm)	ABS.
	Lit. Veril.	1. Gün	2. gün	3. Gün		
0.0	0.500	0.500	0.496	0.470	0.0	1.930
0.1	-	0.281	0.360	0.277	1.0	0.358
0.2	-	0.175	0.417	0.181	2.0	0.0
0.3	-	0.083	0.410	0.336	4.0	0.0
0.4	-	0.251	0.392	0.090	6.0	0.0
0.5	0.305	0.124	0.313	0.057	8.0	0.0
1.0	-	0.014	0.0	0.0		
1.5	-	0.0	0.0	0.0		
2.0	-	0.0	0.0	0.0		

Tablo 2: Sülfürik asit konsantrasyonunun reaksiyona etkisi
(Numuneler 0,5 ppm $\text{NO}_3\text{-N}$ 'u içerir)

H_2SO_4	A B S O R B A N S		
Konst.u	Num.No. 1	2	3
9.0	0.054	0.241	
9.2	0.041	0.089	-
9.4	0.249	0.033	-
9.6	0.045	0.017	0.100
9.8	0.209	0.051	-
10.0	0.291	0.005	0.054
10.2	0.224	0.195	0.130
10.4	0.049	0.021	0.034
10.6	0.047	0.082	-

Deneyde 10 dakikalık ısıtma işlemi dışında, ortama sülfürik asit ilave edildiğinde ve numune çözeltilerinin balonjojeye aktarmak için suyla seyreltilmesi esnasında da -suyla sülfürik asitin karışması dolayısıyla -sıcaklık yükselmektedir. Bu sıcaklık yükselmesinin deneye etkisini incelemek için bir seri numune yukarıda belirtilen üç deney basamağından sonra buzlu su banyosunda oda sıcaklığına soğutuldu (Tablo 4).

Isıtma süresi ve ısıtma sıcaklığının reaksiyona etkisini incelemek için numune serileri 100°C de 10 dakika, 105°C de 10 dakika, 100°C de 15 dakika ve 100°C de 5 dakika ısıtıldılar (Tablo 5).

Tablo 3. İndigo Karmin'in nitratla reaksiyonuna sıcaklığın etkisi (0,0005 M İK ile)

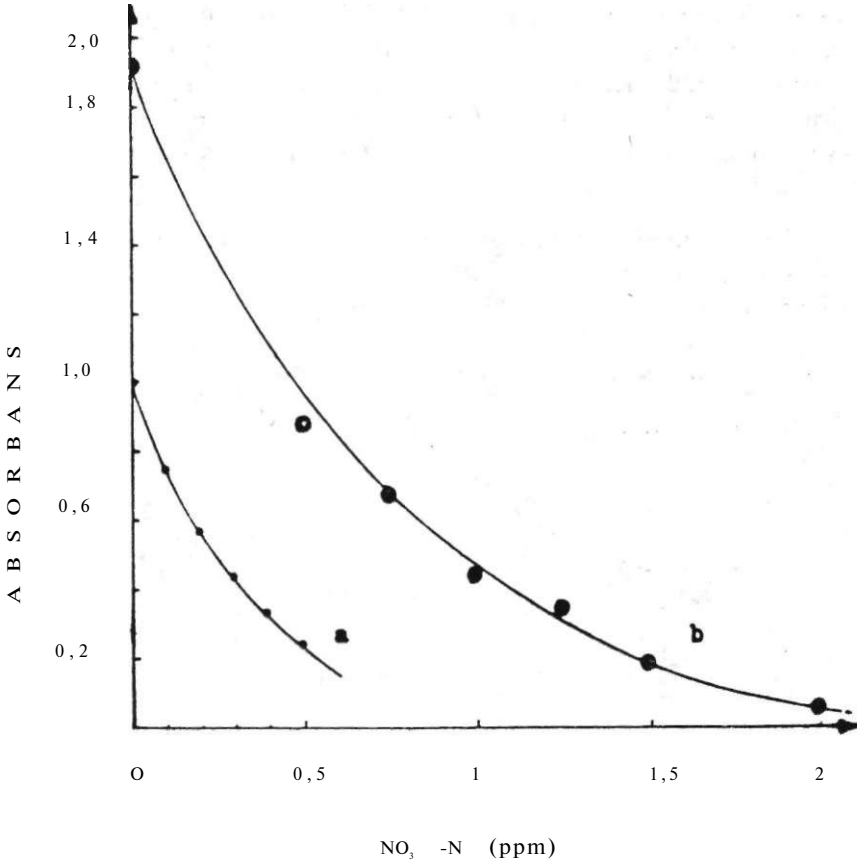
N03-N (ppm)	Sıcaklık	A B S O R B A N S						
		1	2	3	4	5	6	7
0.0	20°	0.523	0.521	-	0.496	0.496	0.528	0.529
0.5		0.375	0.510	-	0.412	0.473	0.501	0.397
0.0	95°x10'	0.519	0.523		0.496	0.495	0.528	0.528
0.5		0.300	0.026	-	0.224	0.195	0.011	0.013
0.5	95°x5'	0.078	0.112	0.013	0.022	0.067	0.050	0.016

Tablo 4. Soğutma işleminin reaksiyona etkisi
(0.002 M İK + 1.0 ppm NO₃-N'u)

Seri no.	A B S O R B A N S	
	Normal	Soğutulan
1	0.515 ± 0.013	0.595 ± 0.007
2	0.538 ± 0.007	0.610 ± 0.011
3	0.551 ± 0.007	0.632 ± 0.007

Ortama ilave edilen sodyum klorürün katalizör etkisini (8) incelemek için sodyum klorür içermeyen ve 0,1 ml % 5, % 10, % 20'lik sodyum klorür içeren ortamlarda deney yapıldı (Tablo 6).

100°C de ısıtma işleminden önce reaksiyon karışımını bekletmenin rolünü incelemek için bir seri numune bekletmeden, diğer iki seri ise 2 ve 5 dakika bekletildikten sonra 100° C de ısıtıldılar (Tablo 6).



Şekil 1. a) 0,001 M İK, b) 0,002 M İK çözeltisiyle çizilen kalibrasyon eğrileri.

Reaktif çözeltisi, İK çözeltisi sülfürik asitle karıştırılarak hazırlandı (Sayfa 36, No: 3).

Sıcaklık değişkeni kontrol altına alındıktan ve reaktif hazırlama yöntemi değiştirildikten sonra sodyum klorür içermeyen numunelerde sonuçlar tekrar incelendi. Sodyum klorürsüz ortamda absorbanlar yüksek çıkacağından çözeltiler (1:1) oranında seyreltildikten sonra ölçüm yapıldı (Tablo 7).

İslah edilen şartlarda 0,002 M İK içeren reaktif çözeltisiyle çok yüksek absorban değerleri elde edilmesi numunelerin (1:1) oranında

Tablo 5. Isıtma süresi ve sıcaklığın reaksiyona etkisi (0,002 M İK ile)

Seri no	NO ₃ -N (ppm)	Banyo sıcaklığı	Banyoda kalma süresi	ABSORBANS
1	1.0	1000	10'	0.698 ± 0.008
2	1.0	1000	5'	0.884 ± 0.057
3	1.0	1000	15'	0.707 ± 0.014
4	1.0	1000	15'	0.715 ± 0.002
5	1.0	105°	10'	0.734 ± 0.009
6	1.0	1050	10'	0.728 ± 0.011

Tablo 6. a) Ortamdaki sodyum klorür miktarının, b) numuneleri ısıtmadan önce bekletmenin reaksiyona etkisi (0,002 M İK ile)

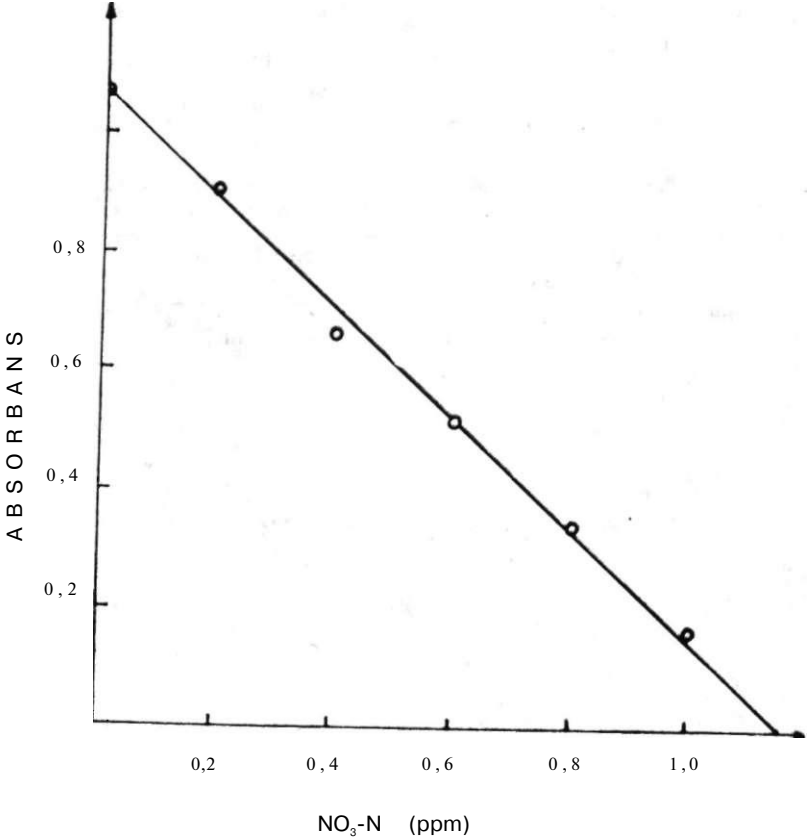
			A B S O R B A N S				
			1	1	2	1	3
Seri no.	NO ₃ -N (ppm)	İlave olunan NaCl	Bekletilmedi	2 dakika Bekletildi	5 dakika Bekletildi		
1	0.5	0.1 ml x % 5	—	1.408 ± 0.072			
2	1.0		—	0.949 ± 0.009	—		
3	0.5	0.1 ml x % 10	—	0.959 ± 0.010			
4	1.0		1.178 ± 0.186	0.493 ± 0.033	0.503 ± 0.056		
5	0.5	0.1 ml x % 20	—	0.947 ± 0.017	—		
6	1.0		1.346 ± 0.210	0.505 ± 0.011	0.499 ± 0.028		
7	0.5	0.1 ml x % 20	—	0.916 ± 0.010			
8	1.0		—	0.514 ± 0.013	0.661 ± 0.255		

Tablo 7. Sodyum klorür içermeyen numunelerde tekrar edilebilirlik (Önerilen 0,002 M İK ile) "Numuneler (1:1) oranında seyreltilmiştir.

NO ₃ -N (ppm)	A B S O R B A N S		
Reaktif	1	2	3
1.0	0.561 ± 0.000	0.560	0.555 ± 0.006
1.0	0.562 ± 0.001	0.5600 ± 0.001	0.573
1.0	0.558 ± 0.004	0.560 ± 0.001	0.570 ± 0.002
1.0	0.560 ± 0.006	0.568 ± 0.003	0.578 ± 0.002
1.0	0.560 ± 0.000	0.576 ± 0.004	

seyreltilmesini gerektireceğinden 0,0-1,0 ppm $\text{NO}_3\text{-N}$ 'u içeren standart çözeltilerle 0,001 M İK çözeltilisinin verdiği sonuçlar incelendi (Şekil 2).

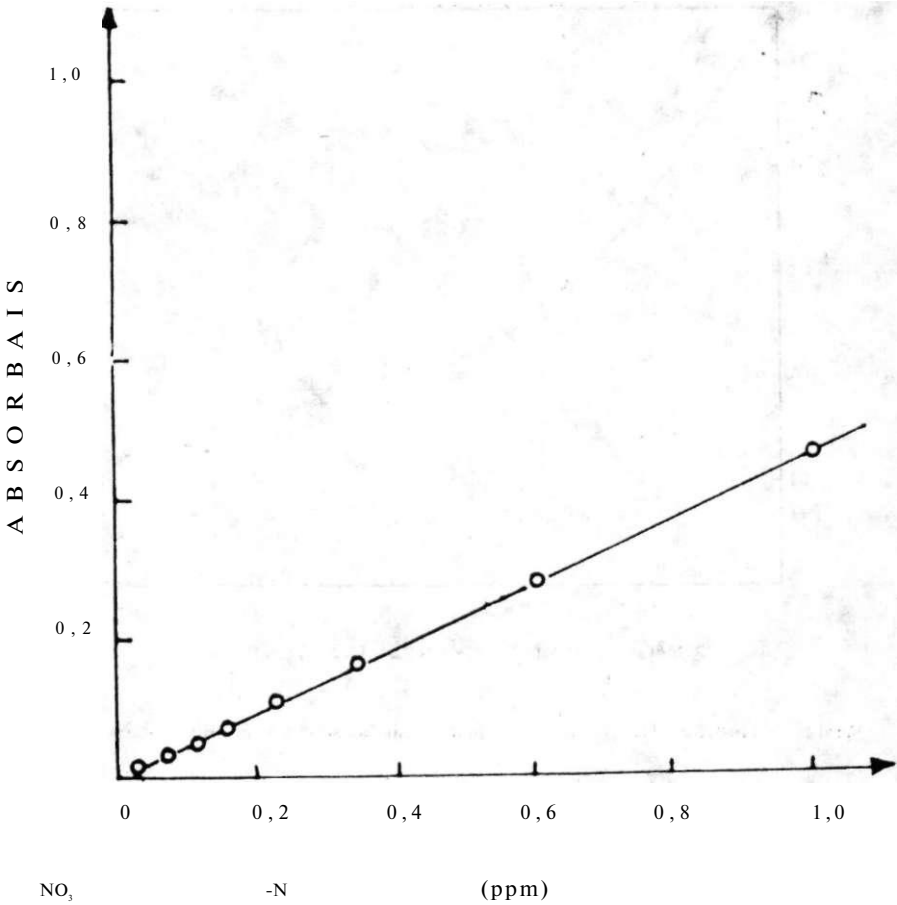
0,0-1,0 ppm $\text{NO}_3\text{-N}$ 'u içeren standart çözeltilerden yararlanılarak fenoldisülfonik asit reaktifiyle (FdS.a.) kalibrasyon eğrisi çizildi (Şekil 3).



Şekil 2. 0,001 M İK içeren reaktif çözeltilisiyle çizilen kalibrasyon eğrisi.

Geliştirilen yöntemde sülfürik asit konsantrasyonunun reaksiyon yürüyüşüne etkisini incelemek amacıyla 8,0-13,0 M sülfürik asit içeren ortamlarda tayin yapıldı (Şekil 4).

Ölçüm çözeltilisinin renginin bozunma hızını incelemek amacıyla çözeltilinin absorbansı hazırlandıktan 1/2, 1, 1.5, 2, 3, 4 ve 5 saat sonra ölçüldü (Şekil 5).

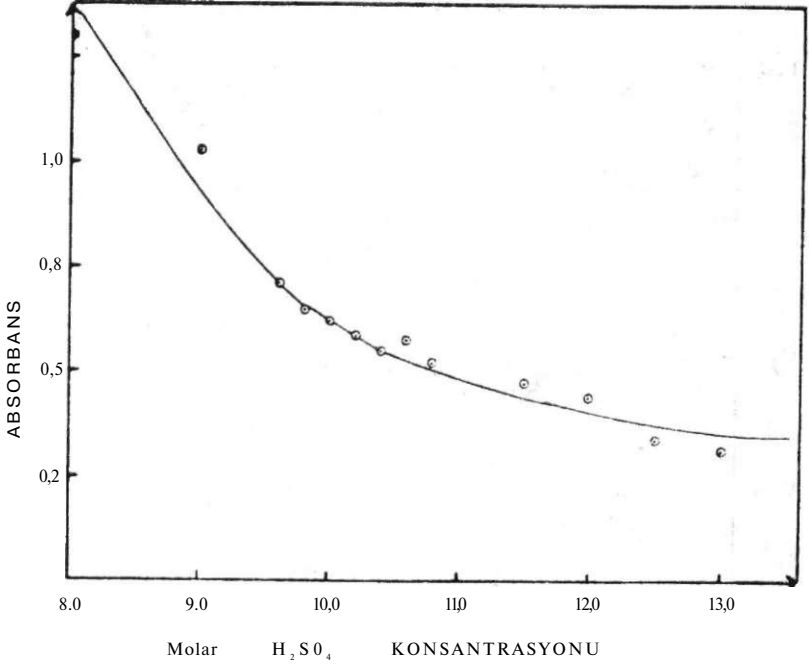


Şekil 3. Fenoldisülfonik asit reaktifıyla çizilen kalibrasyon eğrisi.

Hazırlanan reaktif çözeltisinin dayanıklılığı 2 ay süreyle incelendi. Sonuçlar literatür yöntemiyle (8) hazırlanan reaktif çözeltisinin dayanıklılığımla karşılaştırıldı (Tablo 8).

Suda en çok rastlanan klorür, nitrit, sülfat, fosfat, amonyum, magnezyum, kalsiyum, demir (II), demir (III) iyonları ve organik maddelerin 1000 ppm'e kadar konsantrasyonlarda İK ve FdS. a. yöntemine bozucu etkileri incelendi (Tablo 9).

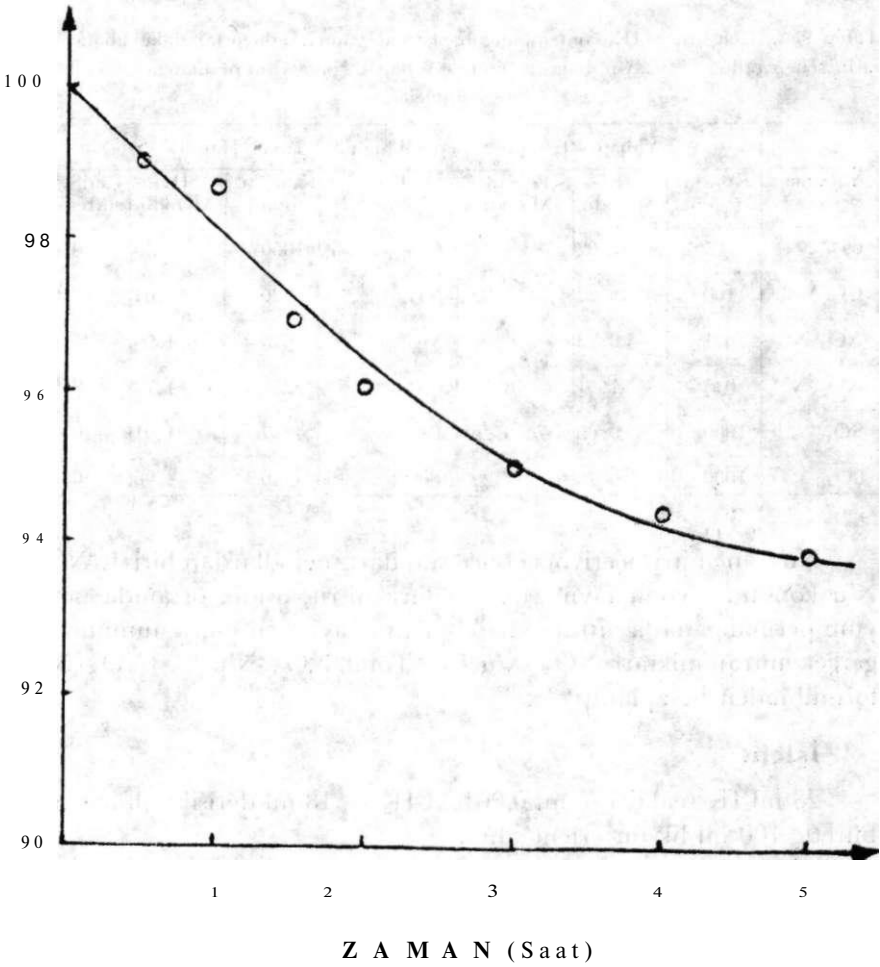
Klorür iyonunun katı gümüş sülfatın aşırısıyla çöktürülerek uzaklaştırılmasının çözeltinin absorpsiyonuna etkisi incelendi.



Şekil 4. Geliştirilen İK yönteminde sülfirik asit konsantrasyonunun reaksiyona etkisi.

Tablo8. a) Önerilen reaktif çözeltisinin (0,001 M İK içerir), b) Literatürdeki reaktif çözeltisinin (0,0005 M İK) dayanıklılığı. (*Gün cinsinden reaktif tazeliği)

Gün ^x	Absorbans	% Bozunma
1	1.086	0 ^a
60	1.113	0 ^a
1	0.500	0 ["]
2	0.496	0.8 ^b
3	0.470	6.0 ^b
10	0.371	25.8 ^b
11	0.315	37.0 ^b



Şekil 5. İK yönteminde ölçüm çözeltisinin absorpsiyonunun zamana bağlı olarak değişimi (0,001 M İK ile)

Nitrit iyonunun asidik ortamda potasyum permanganatla nitratı yükseltgenmesinin çözeltinin absorpsiyonuna etkisi incelendi.

Geliştirilen Yöntem

- **Reaktif Çözeltisinin Hazırlanması:** (Bak. Sayfa 36, No: 3)
- **Numunenin Hazırlanması:** Numune 100 ppm kadar klorür içeriyorsa katı gümüş sülfatın bir miktar aşırısıyla çöktürülür, bir gece bekletildikten sonra mavi band süzgeç kağıdından süzülür (4).

Tablo 9. a) Geliştirilen İK yönteminde, b) FdS.a. yönteminde ortamdaki yabancı iyonların sebep olduğu % tayin hatası. *Gümüş sülfat, **potasyum permanganat kullanılan numuneler.

Yabancı İyonun Sebep Olduğu % Tayin Hatası

Yabancı iyon	Konst.u (ppm)	İK Metodu	FdS. a. Metodu	Yabancı iyon	Konst.u. (ppm)	İK Metodu	FdS. a. Metodu
---	5	-32.82	- 4.04	Org. Madde	1000	- 1.29	- 0.60
Cl ^x	100	+ 5.22	- 18.82	NH ₄ ⁺	420	+ 5.01	- 18.22
NO ₂ -N	0.1	- 8.23	0.0	Mg ⁺⁺	625	- 4.99	-25.80
NO ₂ -N ^{xx}	0.5	+ 1.51	- 8.58	Ca ⁺⁺	250	- 4.73	- 8.97
SO ₄ =	1000	- 0.68	+ 3.29	Fe ⁺⁺	2.7	+ 4.91	+ 6.82
PO ₄ =	1000	+ 0.79	- 4.22	Fe ⁺⁺⁺	40	- 4.96	- 6.20

Numune nitrit içeriyorsa önce standart metodlardan biriyle NO₂-N'u konsantrasyonu tayin edilir. Sonra nitrit, asidik ortamda potasyum permanganatla nitrata yükseltgenir. Tayinden sonra numunedeki gerçek nitrat miktarı NO₃-N'u = (Total NO₃-N'u) - (NO₂-N'u) formülünden hesaplanır (4).

İşlem

- 23 ml İK reaktifi (5 ml 0,001 M İK + 18 ml derişik sülfürik asit) büretle 100 ml lik bir erlene alınır.
- Üzerine büretle 10 ml numune konur ve karıştırılır (Buz banyosu içinde).
- İki dakika beklendikten sonra erlen 10 dakika 100°C sıcaklıktaki yağ banyosunda ısıtılır.
- Yağ banyosundan çıkarılınca buz banyosunda oda sıcaklığına getirilir.
- Çözelti 30 ml kadar suyla seyreltilir (Buz banyosu içinde).
- İki defa 10 ml distile su yardımıyla 100 ml lik bir balonjojeye aktarılır, oda sıcaklığına soğuyunca 100 ml ye tamamlanır. Meydana gelen renk 1/2 saat süreyle dayanıklıdır.
- Absorpsiyon ölçümü 612 nm dalga boyunda 1 cm ışık yolu kullanılarak yapılır. Tayinlerde her numune serisi için 0,0-1,0 ppm NO₃-N'u içeren standart çözeltilerden yararlanarak bir kalibrasyon eğrisi çizilmelidir.

Eğer numunedeki NO_3 -N'u konsantrasyonu belirtilen miktardan daha yüksekse numune, distile suyla uygun oranda seyreltikten sonra tekrar işleme tabi tutulur.

SONUÇ VE TARTIŞMA

Literatür yöntemiyle (8) yapılan çalışmalarda 0,0-2,0 ppm ve 0,0-8,0 ppm NO_3 -N'u içeren çözeltilerle kalibrasyon eğrisi çizmek mümkün olmadı (Tablo 1). Bunun üzerine deneyde rol oynayan asit konsantrasyonu, ısıtma zamanı gibi faktörler değiştirilerek deney için optimal şartlar araştırıldı.

9,0-10,6 M sülfürik asit içeren ortamlarda yapılan deneyler tekraredilebilir sonuçlar elde edilmesinde sülfürik asit konsantrasyonunun 1. derecede rol oynamadığını gösterdi (Tablo 2).

İK ile nitratın oda sıcaklığında yapılan deneylerde çok düşük oranda reaksiyona girdiği gözlemlendi. Ortam sıcaklığının suyla sülfürik asitin karışması dolayısıyla takriben 70°C ye yükselmesine rağmen 0,0 ve 0,5 ppm NO_3 -N'u içeren numuneler için hemen hemen aynı absorbanslar okundu (Tablo 3).

0,001 M ve 0,002 M İK reaktifi ile yapılan deneyler tekraredilebilir sonuçlar elde edilmesinde reaktif konsantrasyonunun rol oynadığını gösterdi (Şekil 1).

Soğutma işlemi uygulanan numunelerde daha büyük absorbans değerleri okundu (Tablo 4). Deney esnasında sıcaklık faktörünün kontrol edilmesi gerektiği anlaşıldı.

Aynı miktarda NO_3 -N'u içeren numune serilerinin farklı sıcaklıklarda değişen süreler ısıtılmaları halinde seriler arası tutarlılığın artmadığı gözlemlendi (Tablo 5). Bu sonuçtan numunelerin 100°C x 10 dakika ısıtılmalarının yeterli olduğuna karar verildi.

Ortama sodyum klorür ilave edilmeyen serilerin bazılarında tutarsız sonuçlar elde edildi. Sodyum klorür ilave edilen numune serilerinde ise tekraredilebilir ve düşük sonuçlar elde edildi. Bu da klorürün reaksiyonu katalizlediğini gösterdi (Tablo 6).

Hiç bekletilmeden ısıtılan numuneler tutarsız sonuçlar verdiler. 2 dakika bekletildikten sonra ısıtılan numuneler tekraredilebilir sonuçlar verdiler. 5 dakika bekletildikten sonra ısıtılan numunelerde tekrar edilebilirlik daha düşük çıktı (Tablo 6).

Reaktif hazırlama yöntemi değiştirildikten ve sıcaklık değişim kontrol altına alındıktan sonra sodyum klorür ilave edilmeyen numunelerde ayrı günlerde hazırlanan reaktif çözeltileriyle yapılan 3 seri çalışmada tekraredilebilir sonuçlar alındı. 9 günlük bir zaman dilimi içinde yapılan 14 deneyin ortalaması $0,564 \pm 0,005$ 'tir (Tablo 7). Bu sonuçlardan reaksiyonda katalizör rolü oynayan fakat ($\text{NO}_3^- + 3 \text{Cl}^- + 4 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NOC1} + \text{Cl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$) reaksiyonu uyarınca nitrozil klorür vererek azot kaybına sebep olan (14) sodyum klorürün kullanılmasına ihtiyaç olmadığı anlaşıldı.

0,001 M İK içeren reaktif çözeltisiyle yapılan çalışmalarda değişik günlerde tekraredilebilir absorpsiyon değerleri okundu. Bu değerlerden yararlanarak lineer regresyonla elde edilen doğrunun denklemi $y = - 0,9223 X + 1,0711$ şeklindedir. Doğrunun korelasyon katsayısı, $r = 0,9974$ 'tür (Şekil 2).

(Şekil 3)'te ise FdS. a. metoduyla elde edilen kalibrasyon eğrisi görülmektedir. Bu methoda -İK metodunun aksine- absorpsiyon nitrat konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak artmaktadır.

8,0-13,0 M H_2SO_4 asit içeren ortamlarda yapılan tayinlerde 9,6-10,4 M H_2SO_4 bölgesinde daha tutarlı sonuçlar alındığı gözlemlendi (Şekil 4). 10,2 M H_2SO_4 içeren ortamda çalışıldığında 0,0-1,0 ppm NO_3^- -N'u içeren numunelerde okunan absorpsiyonlar spektrofotometrik ölçümlerin % 2 bağıl hata ile yapılabildiği 0,2-1,0 değerleri arasında olduğundan çalışmalarda bu asit konsantrasyonu kullanıldı.

Belirli aralıklarla yapılan ölçümlerden ölçüm çözeltisinin absorpsiyonunda 1/2 saat içinde % 1, 3 saat içinde % 5 düşme olduğu gözlemlendi (Şekil 5).

Önerileri methodla hazırlanan reaktifin incelendiği 60 gün boyunca bozunma göstermediği ve literatürde önerilen reaktif çözeltisinden (8) dayanıklı olduğu gözlemlendi (Tablo 8).

İK metodu nitrat tayininde kullanılan standart methodlardan FdS. a. metodu (3, 4) ile karşılaştırıldığında şu sonuçlar alınmaktadır:

İK metodu 0,0-1,0 ppm NO_3^- -N'u, FdS. a. metodu ise 0,0-2,0 ppm NO_3^- -N'una karşılık gelen absorpsiyon değerleri için Lambert-Beer kanununa uyan bir doğru verirler.

Hassasiyet İK metodunda 0,018 ppm NO_3^- -N'u, FdS.a. metodunda ise 0,010 ppm NO_3^- -N'u dur.

FdS.a. metoduyla tayin kuruluğa uçurma işlemi dolayısıyla 2 saatten fazla zaman aldığından çok hassasiyet gerektirmeyen çalışmalarda İK metodu tercih edilmelidir. Bu metodla tayin süresi takriben 40 dakika tutmaktadır.

Büyük numune serileriyle çalışılması gerektiğinde numune çözeltisinin rengi en aşağı 4 saat dayanıklı olan (15) FdS.a. metodu tercih edilmelidir. Çünkü İK metodunda numune rengi 1/2 saat dayanır.

Suyun komple mineral analizi, yağmur suyunda nitrat tayini gibi numunelerin içerdiği nitrat iyonu konsantrasyonunun düşük olduğu durumlarda her iki metod da kullanılabilir.

İK metoduyla tayinde ortamda hiç klorür olmaması gerekir, FdS.a. yönteminde ise 5 ppm klorür varlığında % 5 hatayla tayin yapılabilir (Tablo 9).

İK metoduyla 100 ppm klorür gümüş sülfatla çöktürüldüğünde % 5 hatayla tayin yapılabilir. FdS.a. metodunda ise gümüş sülfat kullanıldığında daha kötü sonuçlar elde edilmektedir (Tablo 9).

Nitrit iyonunun her iki tayin metodunda da ortamda bulunmaması gerekir.

İK metodunda 0,5 ppm $\text{NO}_2\text{-N}$ 'u asidik ortamda permanganatla yükseltgenerek tasfiye edilebilmektedir. FdS.a. metodunda ise aynı işlem daha yüksek hataya sebep olmaktadır (Tablo 9).

Sülfat, fosfat, amonyum, magnezyum, kalsiyum, demir (II) ve demir (III) iyonları da İK metodunda FdS.a. metodundan daha az bozucu etki yaparlar (Tablo 9).

Oksidasyona dayanan metodların (İK, Brucin) zaman, sıcaklık asit konsantrasyonu gibi faktörlere bağlı olarak farklı değerler vermeleri her seri için ayrı bir kalibrasyon eğrisi çizilmesini gerektirir.

Reaktif dayanıklılığı açısından İK metodu FdS.a. metoduna üstündür. Fenoldisülfonik asit reaktifi hazırlandıktan 1-2 gün sonra katılarak bozunmaktadır. Buna karşılık iki aylık İK reaktif çözeltisi bile tayinlerde tekraredilebilir sonuçlar vermektedir.

LİTERATÜR

- 1- Scorer, R., Nitrogen: A Problem of Decreasing Dilution, *New Scientist*, 62 (4), 182-4 (1974).
- 2- Höll, K., *Water*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 68-71 (1972).
- 3- Taras, M.J., Greenberg, A.E., Hoak, R.D., Rand, M.C., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 13 th Ed., APHA, Washington D.C. (1975).

- 4- **Günay, Y., İçme Suyu ve Pis Sularda Standard Rutin Analiz Yöntemleri Kılavuzu**, İller Bankası Yayın No: 24, Ankara (1977).
- 5- **Dhone. S.N., Deshpande, W.M.**, Statistical Analysis of two Methods used in Nitrate-nitrogen Determination, *Indian J. Environ. Health* **28** (1), 8-20 (1986).
- 6- **Türk Su Standartları**, Nitrat Analizi, TS 3308/Şubat 1979, TSE, Ankara (1979).
- 7- **Annual Book of ASTM Standards**, Test Method For Nitrate Ion in Water, Vol **11.01**, D 992-71 (1978), ASTM, Philadelphia (1983).
- 8- **Maly, J., Fadrus, H.**, Nitrate Determination with İndigo Carmine, *J. Am. Water Works Assoc.*, **67** (7), 395-7 (1975).
- 9- **Marx**, Bestimmung der Salpetersäure in Brunnenwassern, *Z. Anal. Chem.* **7**, 412-14 (1868).
- 10- **Trommsdorff, H.**, Nachtraege zu den Untersuchungsmethoden für ein Statistik des Wassers, *Z- Anal. Chem.*, **9**, 168-76 (1870).
- 11- **Goppelsroeder, F.**, Über eine schnell ausführbare und genaue Methode der Bestimmung der Salpetersäure, sowie über deren Menge in den Trinkwassern Basels, *Z. Anal. Chem.*, **9**, 1-15 (1870).
- 12- **Mayer, O.**, Zur Bestimmung der Nitrate im Wasser, *Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel*, **66**, 193-200 (1933).
- 13- **Ungar, J.**, Determination of Nitrates in aqueous Solution, *J. Appl. Chem.* **6**, 245-8 (1956).
- 14- **Wagner, R.**, Neue Aspekte zur Stickstoffanalytik in der Wasserchemie, *vom Wasser*, **36**, 263-318 (1969).
- 15- **Sayato. Y., Ando, M.**, Spectrophotometrical Property on Phenoldisulphonic Acid Method for the Determination of Nitrate Nitrogen, *Eisei Kagaku*, **16** (6), 311-17 (1970).