

BİTKİ BESLEME

Uygulama Kılavuzu



Prof. Dr. Burhan KACAR

Ankara Üniversitesi

Ziraat Fakültesi Yayınları : 900

Uygulama Kılavuzları : 214

BİTKİ BESLEME

Uygulama Kılavuzu

Prof. Dr. Burhan KACAR

Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi
Dünya Besleme Öğretim Üyesi

ANKARA, 1984

Seygilli
Figen ve Emin CANER'e

ÖNSÖZ

Bitki analizleri, gelişme için mutlak gerekli besin maddelerinin normal bitki gelişmesini sağlamaya yetecek kadar bitkide bulunacağı kuramına dayanır. Kılıfı bitkilerinin uygun bir şekilde beslenmelerinde yol gösterici olarak bitki analizleri tekniğinden her geçen gün biraz daha fazla yararlanılmaktadır. Bitki kapsamının kısa süre içerisinde ve doğru olarak belirlenebilmesi bitkilerin beslenmelerinde uygulanan önemli bir güvencedir.

Başka ülkelerde olduğu gibi ülkemizde de bitki analizlerine karşı ilgi son yıllarda önemli derecede artmış ve hemen hemen tüm laboratuvarlar bitki analiz tekniğini uygulamaya başlamışlardır. Kullanılmaları kolay ve dayanıklı uygulanabilirliği bitki analizleri üzerindeki çalışmalarını artıran en önemli etken olmuştur. Bu hususta referans olarak kullanılabilircek yeterli bilgilerin araştırmacılar eliyle toplanması bulunması ve bu bilgilerden bitki beslemede yol gösterici olarak yararlanılabileceğinin anlaşılması da etkili olmuştur.

Lisans ve lisans üstü öğrencilere bitki analizleri tekniği üzerinde yeterli bilgi ve beceriyi verebilmek amacıyla hazırlanan bu uygulama kılavuzunda 17 bölüm bulunmaktadır. Çözeltilerde kullanılan bitimler ilk bölümde örneklerle açıklandıktan sonra, ikinci bölümde bitki analizlerinin sınıflandırılması yapılmıştır. Bitki örneklerinin analize hazırlanması başlığı altındaki üçüncü bölümde bitki örneklerinin yıkınması, kurutulması, öğütülmesi ve yakılması üzerinde yeterli bilgi verilmiştir. 4-17'nci bölümlerde ise sıra ile N, P, K, Na, Ca, Mg, S, Fe, Mn, B, Cu, Mo ve Cl'un belirlenmelerine ait yöntemler ayrıntılarıyla verilmiştir. Bölümlerin başında uygulanacak yöntem ile ilgili genel bilgiler verilmiş, yöntemle ait ana ilkeler açıklanmıştır. Uygulama kılavuzunun hazırlanmasında yararlanılan eserler "Literatür" başlığı altında sunulmuştur. Okurlara kolaylık sağlaması yönünden

yararlı olan "Konu Dizini" kitabın sonunda verilmiştir. Şekiller ve çizelgeler bölüm numaraları başa konulmak suretiyle numaralanmıştır.

Bitki Besleme Uygulama Kılavuzunun öğrencilerime, meslektaşlarıma ve konuya ilgi duyanlara yararlı olmasını dilerim.

A n k a r a

Burhan KACAR

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	V
1. ÇÖZELTİLERDE KULLANILAN BİRİMLER	1
1.1. Yüzde (%)	1
1.2. Milyonda bir kısım (ppm)	2
1.3. Molalite (M)	6
1.4. Ekvivalan ağırlık (eq.)	8
1.5. Normalite (N)	9
1.6. Millekvivalan (meq.) veya meq./l ve Milimol (mM)	13
Sorular	16
2. BİTKİ ANALİZLERİNİN SİNYFİ ANDIRILMASI	19
2.1. Gravimetrik analizler	19
2.2. Volumetrik analizler	20
2.3. Fotometrik analizler	21
2.3.1. Kolorimetrik analizler	22
2.3.2. Spektrofotometrik analizler	22
2.3.2.1. Geçen ışık oranı (Transmisyon)	23
2.3.2.2. Optik densite (O.D.)	23
2.3.2.3. Standart kurvenin çizilmesi	23
2.3.2.4. Kurve okunması	24
2.3.3. Titrimetrik analizler	26
2.3.4. Nefelometrik analizler	26
2.4. Flourometrik analizler	26
2.5. Spektrometrik analizler	27
2.6. Bitki analizlerinde hata kaynakları ve hatanın hesaplanması	28
2.6.1. Analizlerin kontrol edilmesi	28
2.6.2. Analiz hatasının hesaplanması	29
Sorular	30

3. BİTKİ ÖRNEKLERİNİN ANALİZE HAZIRLANMASI	30
3.1. Bitki örneklerinin yakılması	31
3.2. Bitki örneklerinin kurutulması	32
3.3. Bitki örneklerinin öğütülmesi	33
3.4. Bitki örneklerinin yakılması	33
3.5. Sülfürik asit ve etil alkol ile kuru yakma	34
3.6. Nitrik-perklorik asit karışımı ile ıyş yakma	35
3.7. Bitki örneklerinde toplam kül miktarının belirlenmesi	36
Sorular	37
4. AZOT BELİRLENMESİ	39
4.1. Araç ve gereçler	39
4.2. Kimyasal maddeler	40
4.3. Yöntem	41
4.4. Hesaplama	41
4.5. Yöntemin eleştirisi	42
Sorular	44
5. FOSFOR BELİRLENMESİ	47
5.1. Araç ve gereçler	48
5.2. Kimyasal maddeler	48
5.3. Yöntem	48
5.4. Standart kurvenin hazırlanması	49
5.5. Hesaplama	50
5.6. Yöntemin eleştirisi	50
Sorular	51
6. POTASYUM BELİRLENMESİ	53
6.1. Araç ve gereçler	53
6.2. Kimyasal maddeler	53
6.3. Yöntem	53
6.4. Standart kurvenin hazırlanması	54
6.5. Hesaplama	54
6.6. Yöntemin eleştirisi	55
Sorular	56
7. SODYUM BELİRLENMESİ	59
7.1. Araç ve gereçler	59

7.2	Kimyasal maddeler	60
7.3	Yöntem	60
7.4	Standart kurvenin hazırlanması	60
7.5	Hesaplama	60
7.6	Yöntemin eleştirisi	61
	Sorular	62
8.	KALSİYUM BELİRLENMESİ	64
8.1	Araç ve gereçler	64
8.2	Kimyasal maddeler	64
8.3	Yöntem	65
8.4	Hesaplama	65
8.5	Yöntemin eleştirisi	66
	Sorular	67
9.	MAGNEZYUM BELİRLENMESİ	69
9.1	Araç ve gereçler	69
9.2	Kimyasal maddeler	69
9.3	Yöntem	70
9.4	Standart kurvenin hazırlanması	70
9.5	Hesaplama	71
9.6	Yöntemin eleştirisi	71
	Sorular	72
10.	KÜKÜRT BELİRLENMESİ	75
10.1	Araç ve gereçler	75
10.2	Kimyasal maddeler	76
10.3	Yöntem	76
10.4	Standart kurvenin hazırlanması	76
10.5	Hesaplama	77
10.6	Yöntemin eleştirisi	77
	Sorular	78
11.	DEMİR BELİRLENMESİ	81
11.1	Araç ve gereçler	82
11.2	Kimyasal maddeler	82
11.3	Yöntem	83
11.4	Standart kurvenin hazırlanması	85

11.5. Hesaplama	85
11.6. Yöntemin eleştirisi	87
Sorular	88
12. MANGAN BELİRLENMESİ	87
12.1. Araç ve gereçler	88
12.2. Kimyasal maddeler	88
12.3. Yöntem	89
12.4. Standart kurvenin hazırlanması	89
12.5. Hesaplama	89
12.6. Yöntemin eleştirisi	90
Sorular	91
13. BOR BELİRLENMESİ	93
13.1. Araç ve gereçler	94
13.2. Kimyasal maddeler	94
13.3. Yöntem	95
13.4. Standart kurvenin hazırlanması	95
13.5. Hesaplama	97
13.6. Yöntemin eleştirisi	98
Sorular	100
14. ÇİNKO BELİRLENMESİ	103
14.1. Araç ve gereçler	103
14.2. Kimyasal maddeler	104
14.3. Yöntem	106
14.4. Standart kurvenin hazırlanması	105
14.5. Hesaplama	106
14.6. Yöntemin eleştirisi	107
Sorular	108
15. BAKIR BELİRLENMESİ	111
15.1. Araç ve gereçler	111
15.2. Kimyasal maddeler	111
15.3. Yöntem	112
15.4. Standart kurvenin hazırlanması	113
15.5. Hesaplama	113
15.6. Yöntemin eleştirisi	113
Sorular	114

16. MOLİBDEN BELİRLENMESİ	117
16.1. Araç ve gereçler	117
16.2. Kimyasal maddeler	118
16.3. Yöntem	119
16.4. Standart katıverim hazırlanması	119
16.5. Hesaplama	120
16.6. Yöntemin değeriği	120
Sorular	122
17. KLOR BELİRLENMESİ	125
17.1. Araç ve gereçler	125
17.2. Kimyasal maddeler	126
17.3. Yöntem	126
17.4. Hesaplama	126
17.5. Yöntemin değeriği	127
Sorular	128
LİTERATÜR	131
KONU DİZİNİ	135

1.

ÇÖZELTİLERDE KULLANILAN BİRİMLER

Bitki analizlerinde değişik konsantrasyonlara sahip çözeltiler kullanılmakta ve bu çözeltilerin konsantrasyonları çeşitli birimlerle ifade edilmektedir. Laboratuvar çalışanları ise, kullanılan birimlerin anlam ve niteliklerinin iyi bir şekilde anlaşılması ölçüsünde kolaylanmaktadır. Analiz sonuçlarının kısa sürede hesaplanabilmesi ve hesapların kontrolları, birimlerin iyi anlaşılması olup olmamaları ile yakından ilgilidir. Çözeltilerde kullanılan birimler ve bunların birbirlerine çevrilmeleri aşağıda kısaca açıklanmıştır.

1.1. YÜZDE (%)

Çözelti konsantrasyonlarını belirtmede çok sık kullanılan yüzde birimi, 100 g veya 100 ml'lik çözücü içerisinde çözünen maddenin gram veya ml olarak miktarını gösterir. % 5'lik tuz çözeltisi 100 ml'lik son hacim içerisinde 5 g tuzu ve % 20'lik alkol çözeltisi ise 100 ml'lik son hacim içerisinde 20 ml alkolü kapsar.

Çözelti konsantrasyonlarını ifade ederken yüzde birimi, genellikle ağırlık ilkesine göre kullanılmakta ve bununla son ağırlığı 100 g olacak şekilde çözücü içerisinde çözünen gram olarak madde miktarı belirtilmektedir. Bunun en büyük yararı, çevre sıcaklığının çözeltinin son hacmi üzerindeki etkisinin giderilmiş olmasıdır. Sıvı halde bulunan kimyasal bir maddeden yüzde çözelti hazırlamak için önce yoğunluk üzerinden kimyasal maddenin ağırlığını hesaplamak gerekir.

Örnek 1.

Ağırlık esasına göre % 4'lük 100 g bir H_2SO_4 çözeltisi hazırlamak için % 30'lük H_2SO_4 den ($d = 1.22$) kaç gram alınmalıdır?

a) % 30'lük 100 ml H_2SO_4 çözeltisinde:

$$30 \times 1.22 = 36.60 \text{ g } H_2SO_4 \text{ vardır.}$$

4 g H_2SO_4 için: $4 \times \frac{100}{36.60} = 10.93$ ml % 30'lük H_2SO_4 den alınmalıdır.

10.93 ml % 30'lük H_2SO_4 ise; $10.93 \times 1.22 = 13.33$ g yapar. 86.67 ml (veya gram) arı suya 13.33 g % 30'lük H_2SO_4 karıştırılırsa % 4'lük H_2SO_4 çözeltisi hazırlanmış olur.

b) % de çözelti₍₁₎ x g₍₁₎ = % de çözelti₍₂₎ x g₍₂₎

$$0.04 \times 100 \text{ g} = 0.30 \times g_{(2)}$$

$$g_{(2)} = \frac{0.04 \times 100}{0.30} = 13.33 \text{ g } \% 30 \text{ lük } H_2SO_4$$

çözeltisinden alınacak miktar.

$$100.00 - 13.33 = 86.67 \text{ ml (veya gram) arı su.}$$

1.2. MİLYONDA BİR KISIM (PPM)

İngilizce "*Part Per Million*" kelimelerinin ilk harflerinden oluşan ppm, bir milyon kısım çözücü içerisinde çözülmüş madde miktarını göstermektedir. 20 mg Na kapsayan 1 litre çözeltinin konsantrasyonu 20 ppm'dir. Normal koşullar altında 1 litre arı suyun ağırlığı 1000 g = 1000000 mg olduğuna göre, bunun içerisinde çözünen 20 mg Na'nın konsantrasyonu 20 ppm'dir.

Laboratuvar çalışmalarında genay ölçüde kullanılan ppm'in iyi bir şekilde anlaşılması gerekir. Herhangi bir çözeltinin ppm olarak konsantrasyonu bilindikten sonra o çözeltide bulunan belli orandaki madde miktarı kolaylıkla hesaplanabilir.

Örnek 2.

50 ppm'lik bir Ca çözeltisinin 100 ml'sinde kaç mg Ca bulunur?

Bu problemin çözümünde ilk düşünülecek husus Ca çözeltisinin 1000 ml'sinde 50 mg Ca'un bulunduğudür. Buradan belirtilen çözeltinin 100 ml'sinde 5 mg Ca'un bulunduğu kolaylıkla hesaplanabilir.

Konsantrasyonu ppm olarak bilinen herhangi bir çözeltiden düşük konsantrasyonlardaki sulu çözeltiler aşağıdaki formülden yararlanılarak kolaylıkla hazırlanabilir:

$$\text{ppm}_1 \times \text{ml}_1 = \text{ppm}_2 \times \text{ml}_2$$

Formülde taraflardan biri elde bulunan çözeltiye öteki de hazırlanması istenilen yeni çözeltiye aittir.

Örnek 3.

1000 ppm'lik K çözeltisinden 200 ml hacminde 50 K kapsayan sulu çözelti nasıl hazırlanır?

Önce verilen değerler yukarıdaki formülde yerlerine konulur.

$$50 \times 200 = 1000 \times \text{ml}_2$$

$$\text{ml}_2 = \frac{50 \times 200}{1000} = 10 \text{ ml}$$

Bu duruma göre eldeki 1000 ppm K çözeltisinden 10 ml alınır ve son hacim 200 ml olacak şekilde arı su ile sulandırılırsa istenilen 50 ppm K çözeltisi hazırlanmış olur.

Örnek 4.

500 ppm'lik Ca suu çözeltisinden 5 ml alınıp 50 ml'ye sulandırılırsa yeni çözeltinin ppm olarak Ca konsantrasyonu ne olur?

$$\text{ppm}_1 \times \text{ml}_1 = \text{ppm}_2 \times \text{ml}_2$$

$$500 \times 5 = \text{ppm}_2 \times 50$$

$$\text{ppm}_2 = \frac{500 \times 5}{50} = 50 \text{ ppm (Yeni çözeltinin Ca konsantrasyonu)}$$

Belli ppm'lerde N, P, K, Ca, vb kapsayan çözeltileri hazırlamak için belirtilen elementleri elementel hâlde bulmak ve bunları tartmak olanaklıdır. O nedenle belirtilen elementleri kapsayan ve istenilen düzeylerde suda çözünebilen kimyasal maddeler kullanılır.

Örnek 5.

500 ml hacim içerisinde 50 ppm K çözeltisi hazırlamak için KH_2PO_4 'den kaç gram alınmalıdır? ($\text{KH}_2\text{PO}_4 = 136.091$ g, K = 39.100 g).

ppm'in tanımından da anımsanacağı gibi 1000 ml çözelti içerisinde 50 mg K bulunduğuna göre aynı çözeltinin 500 ml'sinde 25 mg K bulunacaktır. Gereksinime duyulan 25 mg K için:

$$\frac{136.091 \text{ mg KH}_2\text{PO}_4}{X} = \frac{39.100 \text{ mg K. kapsadığına göre}}{25 \text{ mg K}}$$

X = 87.015 mg KH₂PO₄'e gereksinme vardır.

Örnek 6.

KH₂PO₄'den hazırlanan yukarıdaki 50 ppm'lik K çözeltisinin ppm olarak P konsantrasyonu nedir? (P = 30.975 g).

Bu durumda ilk iş 500 ml hacim içerisinde çözünmüş bulunan 87.015 mg KH₂PO₄'ün ne miktar P kapsadığını hesap etmektir.

$$\frac{136.091 \text{ mg KH}_2\text{PO}_4}{87.015 \text{ mg}} = \frac{30.975 \text{ mg P kapsadığına göre}}{X}$$

$$X = 19.805 \text{ mg P/500 ml'de}$$

$$19.805 \times 2 = 39.610 \text{ mg P/1000 ml'de}$$

Hazırlanan çözeltinin P konsantrasyonu 39.610 ppm'dir.

Örnek 7.

100 ppm S kapsayan 5000 ml'lik ana çözelti hazırlanabilmesi için ağırlık ilkesine göre %40'lık H₂SO₄ kapsayan çözeltiden (d = 1.3028) kaç ml alınmalıdır? (H₂SO₄ = 98.082 g, S = 32.066 g).

ppm'in tanımına göre 500 mg = 0.5 g'lık S'e gereksinme vardır. %40'lık H₂SO₄'ün 100 ml'sinde 40 x 1.3028 = 52.112 g H₂SO₄ vardır.

$$\frac{98.082 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{52.112 \text{ g}} = \frac{32.066 \text{ g S kapsıyor}}{X}$$

$$X = 17.037 \text{ g S}$$

%40'lık H₂SO₄ çözeltisinin 100 ml'sinde 17.037 g S vardır.

$$\frac{100 \text{ ml çözeltide}}{X} = \frac{17.037 \text{ g S}}{0.5 \text{ g S}}$$

$$X = 2.93 \text{ ml (\%40'lık H}_2\text{SO}_4 \text{ çözeltisinden alınmalıdır).}$$

Üzerinde durulması gereken bir başka konu da ppm olarak konsantrasyonu bilinen bir çözeltinin her bir ml'sinde kaç mikrogram (µg) elementin bulunduğudır.

Örnek 8.

10 ppm Zn kapsayan bir çözeltinin her bir mililitresinde kaç µg Zn vardır?

Anılan çözeltinin Zn konsantrasyonu 10 ppm olduğuna göre, 1000 ml'sinde 10 mg Zn = 10000 µg Zn bulunuyor demektir. Buradan çözeltinin 1 ml'sinde 10000 / 1000 = 10 µg Zn'nin bulunduğu hesap edilebilir.

Yukardaki örnekten akılda tutulması gereken kural: "ppm olarak konsantrasyonu bilinen bir çözeltinin her bir ml'sinde μg olarak aynı miktar elementin bulunduğu". Bu duruma göre 50 ppm Cu çözeltisinin ml'sinde 50 μg Cu, 150 ppm Mn çözeltisinin ml'sinde 150 μg Mn bulunmaktadır.

Analiz edilen bir bitki örneğinde 15 ppm Cu bulunuyor dendiği zaman ppm'ü tanımından anımsanacağı gibi 1000000 kısım (μg , mg, g, vb. birim olarak) bitki örneği içerisinde 15 kısım (μg , mg, g, vb. birim olarak) Cu'nun bulunduğu anlaşılmaktadır. Bu asal nokta akılda tutulmak koşuluyla ppm olarak verilen değerler kolaylıkla başka birimlere çevrilebilir.

Örnek 9.

40 ppm Mo kapsayan bitki örneğinde % molibden miktarı nedir?

1000000 mg bitki örneğinde 40 mg Mo bulunduğuna göre

$$\frac{100 \text{ mg. " " " X}}{40 \times \frac{100}{1000000}} = 0.004 \% \text{ Mo}$$

Yukardaki örnekten akılda tutulması ve anımsanması gereken kural: "Bitki örneklerinde ppm olarak belirlenen element miktarları 10000'e bölündüğünde % miktarları hesaplanabilir".

Örnek 10.

% 0,4 N kapsayan bitki örneğinin ppm olarak N konsantrasyonu nedir?

100 g (= 100000 mg) bitki örneğinde 0,4 g (= 400 mg) N bulunduğuna göre aynı bitki örneğinin 1000 g'ında (= 1000000 mg'ında) 4 g (= 4000 mg) N vardır. ppm'in tanımına göre % 0,4 N kapsayan bitki örneğinde 4000 ppm N bulunmaktadır.

Yukarıdaki örnekten akılda tutulması ve anımsanması gereken kural: "Bitki örneklerinde % olarak belirlenen element miktarları 10000'ile çarpılırsa ppm olarak değerleri hesaplanabilir".

Örnek 11.

Ağırlık ilkesine göre % 1'lik KCl çözeltisinin: (a) ppm olarak K, ve (b) ppm olarak Cl konsantrasyonu nedir? (K = 39,100 g, Cl = 35,457 g, KCl = 74,557 g ve d = 1).

Verilen çözeltinin 100 ml'sinde (veya 100 g'ında) 1 g KCl bulunduğuna göre 1000 ml'sinde (veya 1000 g'ında) 10 g KCl bulunur. Buna göre:

$$\begin{array}{r} \text{a) } 74,557 \text{ g KCl} \\ 10 \text{ g} \end{array} \quad \begin{array}{r} 39,100 \text{ g K kapsadığına göre} \\ X \end{array}$$

$$X = 5,244 \text{ g} = 5244 \text{ mg K (1000 g çözeltide bulunduğundan çözeltinin K konsantrasyonu 5244 ppm'dir).}$$

$$\begin{array}{r} \text{b) } 74,557 \text{ g KCl} \\ 10 \text{ g} \end{array} \quad \begin{array}{r} 35,457 \text{ g Cl kapsadığına göre} \\ X \end{array}$$

$$X = 4,756 \text{ g} = 4756 \text{ mg Cl (1000 g çözeltide bulunduğundan çözeltinin Cl konsantrasyonu 4756 ppm'dir).}$$

Üzerinde durulması ve her zaman anımsanması gereken bir önemli nokta da yüzde ve ppm birimleri ile çözeltilerin kimyasal tepkime güçlerinin doğrudan belirtilememesidir. Örneğin ağırlık ilkesine göre hazırlanmış aynı hacimlerdeki % 7'lik nitrik aside (HNO_3) oranla % 5'lik hidroklorik asit (HCl) daha fazla miktarda bir bazla tepkime gösterir. Çözeltinin kimyasal tepkime güçlerinin belirlenme ve karşılaştırılmalarında yüzde ve ppm den başka birimlerin kullanılmalarına gereksinime duyulmuştur. Aşağıda bu birimler üzerinde kısa bilgiler verilmiştir.

1.3. MOLARİTE (M)

Litresinde bir mol gram madde içeren çözeltilere "Molar çözeltiler" denir. Bir başka deyişle Molarite: "Her bir litre çözeltide çözünmüş bulunan maddenin mol sayısı" ifade etmektedir. 0.5 M HCl çözeltisi denildiği zaman hacim ne olursa olsun, belirtilen çözeltinin bir litresinde 0.5 Mol-gram hidroklorik asidin bulunduğu anlaşılmaktadır.

Belli bir molar çözeltiden düşük konsantrasyonda ve istenilen hacimde yeni bir çözelti aşağıdaki formülden yararlanılarak kolayca hazırlanabilir.

$$M_1 \times E_1 = M_2 \times E_2$$

Formülde taraflardan biri elde bulunan çözeltiye ve öteki de hazırlanması istenilen yeni çözeltiye aittir.

Örnek 12.

12 M sülfürik asit çözeltisinden, 3 litre 2 M'lık yeni bir çözelti hazırlamak için kaç litre alınmalıdır?

$$M_1 \times L_1 = M_2 \times L_2$$

$$12 \times L_1 = 2 \times 3$$

$$L_1 = 0.5 \text{ litre}$$

12 molar sülfürik asitten 0.5 litre alınıp son hacim 3 litre olacak şekilde sulandırılırsa 2 M seyreltik sülfürik asit çözeltisi hazırlanmış olur.

Molarite ile ilgili hesaplamalarda kolaylık sağlama yönünden aşağıdaki formüllerin akılda tutulması yararlıdır.

$$\text{Molarite (M)} = \frac{\text{Maddenin mol sayısı}}{\text{Çözelti hacmi (L)}}$$

$$\text{Molarite (M)} = \frac{\text{Madde miktarı (g)}}{\text{Molekül ağırlığı (g)}} \times \frac{1}{\text{Çözelti hacmi (L)}}$$

$$\text{Maddenin mol sayısı} = \text{Molarite (M)} \times \text{Çözelti hacmi (L)}$$

$$\text{Madde miktarı (g)} = \text{Molarite (M)} \times \text{Molekül ağırlığı (g)} \times \text{Çözelti hacmi (L)}$$

Örnek 13.

200 ml'inde 1.5 Mol HNO_3 içeren çözeltinin molaritesi nedir?

$$\text{Molarite (M)} = \frac{1.5}{0.2} = 7.5$$

Örnek 14.

500 ml 3M H_2SO_4 çözeltisinde bulunan H_2SO_4 'ün mol sayısı nedir?

$$\text{Mol sayısı} = 3 \times 0.5 = 1.5$$

Örnek 15.

2 litresinde 12.255 g H_3PO_4 içeren çözeltinin Molaritesi (M) nedir? ($\text{H}_3\text{PO}_4 = 98.04$ g).

$$M = \frac{12.255}{98.04} \times \frac{1}{2} = 0.0625 \text{ M (çözeltinin molaritesi)}$$

Örnek 16.

500 ml'inde 3.728 g KCl içeren çözeltinin: (a) Molaritesi, (b) Mol sayısı ve (c) ppm olarak K konsantrasyonu nedir?

(KCl = 74,557 g, K = 39,100 g).

$$(a) M = \frac{3,728}{74,557} \times \frac{1}{0,5} = 0,1$$

$$(b) \text{Mol sayısı} = 0,1 \times 0,5 = 0,05$$

(c) 500 ml çözeltide 3,728 g KCl bulunduğuna göre 1000 ml de 7,456 g KCl vardır.

$$\begin{array}{r} 74,557 \text{ g KCl de } 39,100 \text{ g K var} \\ 7,456 \text{ g " " " X} \\ \hline \text{X } 3,91 \text{ g} \end{array}$$

1000 ml çözeltide 3,91 g = 3910 mg K vardır. Bu duruma göre çözeltinin K konsantrasyonu 3900 ppm'dir.

Her ne kadar konsantrasyon birimi olarak Molaritenin (M) kullanılması hesaplamaları basitleştirmekte ise de çözeltilerin kimyasal tepkime güçlerini belirleme yönünden yapılacak doğrudan karşılaştırmalarda Molarite esas olarak ele alınmaz. Örneğin 1 litre 1 M sodyum hidroksit'in (NaOH), 1 litre 1 M hidroklorik asidi (HCl) nötralize etmesine karşın ancak 1/2 litre 1 M sülfürik asidi (H₂SO₄) nötralize edebilmektedir. Çünkü 1 litre 1 M HCl ortamına 1 mol (1,008 g) hidrojen verirken, bir mol H₂SO₄ iki mol (2,016 g) hidrojen vermektedir. Bu nedenle maddelerin kimyasal tepkime güçlerinin belirlenmesinde bir mol hidrojen (H⁺) veya hidroksil (OH⁻) iyonu verebilecek ağırlık birimlerinin ele alınmalarında zorunluluk vardır. Ancak bu şekilde, tepkimede görev alan maddenin bütün ünitelerinin miktarı sayıca aynı olabilecektir. "Ekivalan ağırlık" bu istekleri karşıyabilecek bir birimdir.

14. EKİVALAN AĞIRLIK (eq.)

Nötralizasyon tepkimeleri için ekivalan ağırlık: "Atom ağırlığı 1 gram olan hidrojen iyonu ile tepkimeye girebilen veya bir gram hidrojen iyonu verebilen maddenin gram olarak ağırlığı" şeklinde tanımlanmıştır. Örneğin HCl'in ekivalan ağırlığı 1 mol, H₂SO₄'ün 1/2 mol ve NaOH'ün 1 mol'dür. Ekivalan ağırlığın tanımıyla da anlaşılacağı gibi herhangi bir asidin bir ekivalanı herhangi bir bazın bir ekivalanını nötralize edecektir. Çünkü her biri karşılıklı olarak aynı miktar hidrojen iyonu ile tepkimeye girmektedir.

Yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinde ekivalan ağırlık ise: "Bir atom gram hidrojeni yükseltmek veya bir atom gram hidrojeni in-

dirgenmek için gerekli maddenin ağırlığı olarak tanımlanmıştır. Bir hidrojen atomunun veya iyonunun yükseltgenme veya indirgenmesi için bir elektronun aktarılmasına gereksinime duyulması nedeniyle yükseltgen ve indirgen maddelerin ekivalan ağırlıklarını hesabında şu formül kullanılır:

$$\text{Ekivalan ağırlık} = \frac{\text{Molekül ağırlığı}}{\text{Aktarılan elektron sayısı}}$$

Asit tepkimeli çözeltilerde KMnO_4 'deki 7 değerli Mn 2 değerli Mn'a dönüşmekte bir başka deyişle 5 elektron transfer edilmektedir. Bu duruma göre KMnO_4 'ın ekivalan ağırlığı $158.04 / 5 = 31.61$ g'dir.

1.5. NORMALİTE (N)

Bir çözeltinin normalitesi *Her bir litresinde çözünmüş maddenin ekivalan sayısını* ifade eder. Örneğin litresinde bir ekivalan gram madde içeren çözeltiye 1 normal (N) çözeltiler denir. 0.1 N NaOH'ında bir normal sodyum hidroksit olarak ifade edilir ve bu çözelti litresinde onda bir ekivalan ağırlıkta sodyum hidroksit kapsar (0.1 N, N / 10 şeklinde de gösterilmektedir).

Normalitesi bilinen bir çözeltiden düşük normalitede istenilen bir çözelti aşağıdaki formülden yararlanılarak kolaylıkla hazırlanabilir.

$$N_1 \times L_1 = N_2 \times L_2$$

Formülden taraflardan biri çıldır bulunan öteki de hazırlanması istenilen çözeltilere aittir (Formülde: "L" litre yerine, metrik sistemdeki kapasite ölçü birimlerinden herhangi biri de kullanılabilir).

Örnek 17.

0.05 N CH_3COOH çözeltisinden 50 ml 0.0125 N yeni çözelti hazırlamak için kaç mililitre alınmalıdır?

$$N_1 \times \text{ml}_1 = N_2 \times \text{ml}_2$$

$$0.05 \times \text{ml}_1 = 0.0125 \times 50$$

$$\text{ml}_1 = 12.5$$

0.05 N CH_3COOH çözeltisinden alınan 12.5 ml son hacim 50 ml olacak şekilde sulandırılır.

Örnek 18.

250 ml içerisinde 10 N NaOH çözeltisi, ana çözeltiden 25 ml alınarak hazırlanmıştır. Ana çözeltinin normalitesi nedir?

$$250 \times 10 = N_2 \times 25$$

$$N_2 = 100 \text{ (Ana çözeltinin normalitesi)}$$

Normalite ile ilgili hesaplamalarda kolaylık sağlanması yönünden aşağıdaki formüllerin akılda tutulmalarında yarar vardır:

$$\text{Normalite (N)} = \frac{\text{Maddenin ekvivalent sayısı}}{\text{Çözelti miktarı (L)}}$$

$$\text{Normalite (N)} = \frac{\text{Madde miktarı, g}}{\text{Ekvivalent ağırlığı, g}} \times \frac{1}{\text{Çözelti miktarı (L)}}$$

(Her bir mol için hidrojen ekvivalent)

$$\text{Maddenin ekvivalent sayısı} = \text{Normalite (N)} \times \text{Çözelti miktarı (L)}$$

$$\text{Madde miktarı (g)} = \text{Normalite (g)} \times \text{Çözelti miktarı (L)} \times \text{Ekvivalent ağırlığı (g)}$$

Molekülde bulunan hidrojen iyonu sayısına molekül ağırlığının bölünmesi ile ekvivalent ağırlığının hesaplanması nedeniyle, bir çözeltinin normalite ve molaritesi arasında basit bir ilişki vardır. Bir mol içerisinde ekvivalent adedinin 1, 2, 3 veya daha fazla sayıda bulunması nedeniyle molarite ve normalite ekvivalent adedi ile çarpılmak veya bölünmek suretiyle birbirleriyle çevrilebilir.

Örneğin 5 M H_2SO_4 , $2 \times 5 = 10$ N H_2SO_4 'e karşittir. Yine 8 N H_2SO_4 'de $\frac{8}{2} = 4$ M H_2SO_4 'de karşittir. 5 M HCl ise 5 N HCl'e karşittir.

Örnek 19.

İki litresinde 10,7 g NH_4Cl içeren çözeltinin: (a) Normalitesi (N), (b) Molaritesi (M), (c) Maddenin mol sayısı (d) ppm olarak N kapsuru, ve (e) ppm olarak Cl kapsamı nedir? ($NH_4Cl = 50,465$ g, $Cl = 35,457$ g, $N = 14,0$ g).

$$\text{a) } N = \frac{10,7}{50,465} \times \frac{1}{2} = 0,106$$

denin Mol sayısı, ve (d) çözeltisinin ppm olarak S konsantrasyonu nedir? ($d = 1.4453$, $H_2SO_4 = 98.08$ g, S = 32.066 g).

a) 100 ml % 55 lik H_2SO_4 çözeltisinde:

$$55 \times 1.4453 = 79.4915 \text{ g arı } H_2SO_4 \text{ vardır.}$$

500 ml 0.1 N H_2SO_4 çözeltisini hazırlamak için:

$$49.04 \times 0.1 \times \frac{500}{1000} = 2.45 \text{ g arı } H_2SO_4 \text{ e gereksinim vardır.}$$

$$\frac{79.4915 \text{ g } H_2SO_4}{2.45} = \frac{100 \text{ ml de bulunduğuna göre}}{X}$$

$$X = 3.08 \text{ ml (\% 55 lik asit çözeltisinden alınacak miktar)}$$

b) $M = \frac{0.1}{2} = 0.05$

c) Maddenin mol sayısı = $0.05 \times \frac{1}{2} = 0.025$

d) Çözeltinin 1000 ml sinde 4.904 g arı H_2SO_4 vardır.

$$96.08 \text{ g } H_2SO_4 \quad 32.066 \text{ g S kapsar}$$

$$\frac{4.904 \text{ " "}}{X} = \frac{X}{X}$$

$$X = 1.635 \text{ g S} = 1635 \text{ mg S / 1000 ml'de}$$

Bu duruma göre 0.1 N H_2SO_4 çözeltisinin S konsantrasyonu 1635 ppm dir.

Örnek 22.

KNO_3 dan hazırlanmış 1000 ppm K kapsayan çözeltinin: (a) ppm olarak N konsantrasyonu, (b) Normalitesi (N), ve (c) Molaritesi (M) nedir? ($d = 1$, $KNO_3 = 101.1$ g, N = 14.0 g, K = 39.1 g).

a) Çözeltinin 1000 ml'sinde 1000 mg = 1 g K vardır.

$$101.1 \text{ g } KNO_3 \text{ da } 39.1 \text{ g K bulunduğuna göre}$$

$$\frac{X}{101.1} = \frac{1}{39.1}$$

$$X = 2.586 \text{ g (1000 ml çözelti için kullanılan } KNO_3 \text{ miktarı)}$$

$$101.1 \text{ g } KNO_3 \text{ da } 14.0 \text{ g N bulunduğuna göre}$$

$$\frac{2.586 \text{ g}}{101.1} = \frac{X}{14.0}$$

$$X = 0.358 \text{ g} = 358 \text{ mg N (Çözeltinin N konsantrasyonu 358 ppm dir).}$$

b) 1000 ml çözeltide 2.586 g KNO_3 bulunmaktadır.

$$\text{Bu duruma göre: } N = \frac{2.586}{101.1} = 0.0256$$

$$c) M = 0.0256$$

1.6. MİLİEKİVALAN (m.e. veya meq.) ve MİLİMOL (mM):

Yukarıda açıklanan birimlerde kapasite ölçüsü olarak genellikle litreyi (L) ele almıştık. Laboratuvar çalışmalarında çoğunluk mililitre kullanılmaktadır. Örneğin herhangi bir titrasyonda kullanılan asit miktarını 0.0157 litre şeklinde değil 15.7 ml şeklinde ifade ederiz. Bu nedenle litrenin 1 / 1000 i olan her bir mililitre çözeltide çözünmüş madde miktarını belirleyen bir konsantrasyon birimine gereksinime duyulmuştur. Bunun için "Millekiyalan" ve "Milimol" birimleri kullanılır. Millekiyalan ekivalan ağırlığını ve Milimol ise molekül ağırlığının binde birine karşılır. Başka bir deyişle normal çözeltiler: "Her bir mililitresinde 0.001 ekivalan gram veya 1 millekiyalan (m.e. veya meq.) madde içeren çözeltilerdir". Aynı şekilde molar çözeltiler: "Her bir mililitresinde 0.001 mol gram madde veya 1 milimol (mM) madde içeren çözeltilerdir".

Ekivalan: "Bir atom gram hidrojen ile tepkimeye girebilen veya bir hidrojen iyonu verebilen maddenin gramı olarak ağırlığı" anlamına karşın, Millekiyalan: "Bir miligram hidrojen iyonu ile tepkimeye giren veya bir hidrojen iyonu veren maddenin miligramı olarak ağırlığı" ifade etmektedir. Aynı şekilde mol sözcüğü gram olarak, milimol sözcüğü ise miligram olarak maddenin molekül ağırlığını ifade etmektedir.

Millekiyalan ve milimol ile ilgili hesaplamalarda kolaylık sağlanması yönünden aşağıdaki formüllerin akılda tutulmasında yarar vardır.

$$m.e. \text{ veya meq.} = \text{Normalite (N)} \times \text{Çözelti miktarı (ml)}$$

$$\text{Madde miktarı (mg)} = \text{Normalite (N)} \times \text{Çözelti miktarı (ml)} \times \text{Millekiyalan ağırlığı (mg)}$$

$$mM = \text{Molarite (M)} \times \text{Çözelti miktarı (ml)}$$

$$\text{Madde miktarı (mg)} = \text{Molarite (M)} \times \text{Çözelti miktarı (ml)} \times \text{Molekül ağırlığı (mg)}$$

Örnek 23.

ZnCl₂'den hazırlanmış 500 ppm Zn içeren çözeltinin 1 litresinde:
(a) Kaç mükivalan Zn, ve (b) Kaç milimol ZnCl₂ vardır?
(Zn = 65.38 g, ZnCl₂ = 136.29 g).

a) 1 litre çözeltide 500 mg Zn bulunmaktadır.

$$\text{Çinkonun mükivalan ağırlığı} = \frac{65.38 \text{ mg}}{2} = 32.69 \text{ mg dir.}$$

$$\text{Çözeltide} = \frac{500}{32.69} = 15.30 \text{ m.e. Zn bulunmaktadır.}$$

b) 1 mM ZnCl₂ = 136.29 mg dir.

1 litre çözeltide 500 mg Zn bulunduğuna göre bu çözeltide:
136.29 mg ZnCl₂ de 65.38 mg Zn vardır.

$$\frac{X}{1042.29 \text{ mg (1 litre çözeltide bulunan ZnCl}_2 \text{ miktarı)}} = \frac{500 \text{ mg Zn}}{65.38 \text{ mg Zn}}$$

$$\text{mM} = \frac{1042.29}{136.29} = 7.65 \text{ mM (1 litre çözeltide mM olarak bulunan ZnCl}_2 \text{ miktarı)}$$

Örnek 24.

Ağırlık ilkesine göre % 0.105 Mn kapsayan çözeltinin: (a) ppm olarak Mn konsantrasyonu nedir? ve (b) bu çözeltide kaç m.e. Mn bulunmaktadır? (Mn = 54.94 g).

a) 0.105 x 10000 = 1050 ppm Mn

b) Çözeltinin 1 litresinde 1050 mg Mn vardır.

$$1 \text{ m.e. Mn} = \frac{54.94}{2} = 27.47 \text{ mg dir.}$$

$$\frac{1050}{27.47} = 38.22 \text{ m.e. Mn çözeltide bulunmaktadır.}$$

Örnek 25.

NaCl'den hazırlanmış 2299 ppm Na kapsayan ana çözeltiden 500 ml lik 1.5 m.e. Na çözeltisi hazırlayabilmek için: (a) Ana çözeltiden kaç ml alınmalıdır? ve (b) Yeni hazırlanan çözeltide kaç mM NaCl vardır? (NaCl = 58.45 g, Na = 22.991 g).

a) 1 m.e. Na = 22.991 mg dir.

Yeni hazırlanacak çözeltinin 1000 ml sinde:

$$1.5 \times 2 \times 22.991 = 68.97 \text{ mg Na bulunacaktır.}$$

Buna göre yeni hazırlanacak çözeltinin ppm olarak Na kapsamı 68.97 ppm dir.

$$22.99 \times \text{ml}_1 = 68.97 \times 500$$

$$\text{ml}_1 = 15 \text{ ml (Ana çözeltiden alınacak miktar)}$$

b) Yeni hazırlanacak 500 ml çözeltide:

$$1.5 \times 22.991 = 34.49 \text{ mg Na vardır.}$$

$$\frac{58.45 \text{ mg NaCl'de}}{X} \quad \frac{22.991 \text{ mg Na vardır.}}{34.49 \text{ mg Na}}$$

$$X = 87.68 \text{ mg NaCl vardır.}$$

$$\text{Çözeltideki mM NaCl} \quad \frac{87.68}{58.45} \rightarrow 1.5$$

Örnek 26.

500 ppm Cl çözeltisinin 100 ml sinde kaç m.e. Cl vardır?

(Cl = 35.5 g).

1 m.e. Cl = 35.5 mg dir.

Çözeltinin 1000 ml sinde 500 mg Cl vardır.

100 ml sinde ise 50 mg Cl bulunmaktadır.

$$\text{m.e. Cl} \quad \frac{50}{35.5} \rightarrow 1.41$$

Örnek 27.

100 ml 1.5 m.e. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hazırlamak için: (a) Kaç gram madde alınmalıdır. (b) Hazırlanacak çözeltinin ppm olarak Mg konsantrasyonu nedir, ve (c) Hazırlanacak çözeltide kaç mM $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vardır? ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 203.33 \text{ g}$, $\text{Mg} = 24.32$).

a) Yeni hazırlanacak 100 ml çözeltide:

$$\frac{15}{10} = 1.5 \text{ m.e. } \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ vardır.}$$

$$1 \text{ m.e. } \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \frac{203.33}{2} = 101.67 \text{ mg}$$

$1.5 \times 101.67 = 152.51 \text{ mg}$ \therefore $0.153 \text{ g MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ yu gereksinme vardır.

b) Hazırlanacak çözeltinin 1000 ml sinde

$15 \times 10 \times 101.67 = 15250.5 \text{ mg MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vardır.

$203.33 \text{ mg MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ da 24.32 mg Mg vardır.

$$\frac{15250.5}{203.33} = \frac{X}{1824.09} \text{ mg Mg (1 litre çözeltide bulunan Mg miktarı)}$$

Bu duruma göre hazırlanacak çözeltinin Mg kapsamı 1824.09 ppm dir.

c) $1 \text{ mM MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 203.33 \text{ mg}$ dir.

Hazırlanacak 100 ml 152.51 mg madde vardır.

$$\text{Bu duruma göre çözeltide } \frac{152.51}{203.33} = 0.75 \text{ mM MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

bulunmaktadır.

Örnek 28.

2.4 m.e. 'lik ana Cu çözeltisinden 200 ml 1.2 m.e. yeni bir Cu çözeltisi hazırlamak için kaç ml alınmalıdır?

$$m.e._1 \times ml_1 = m.e._2 \times ml_2$$

$$2.4 \times ml_1 = 1.2 \times 200$$

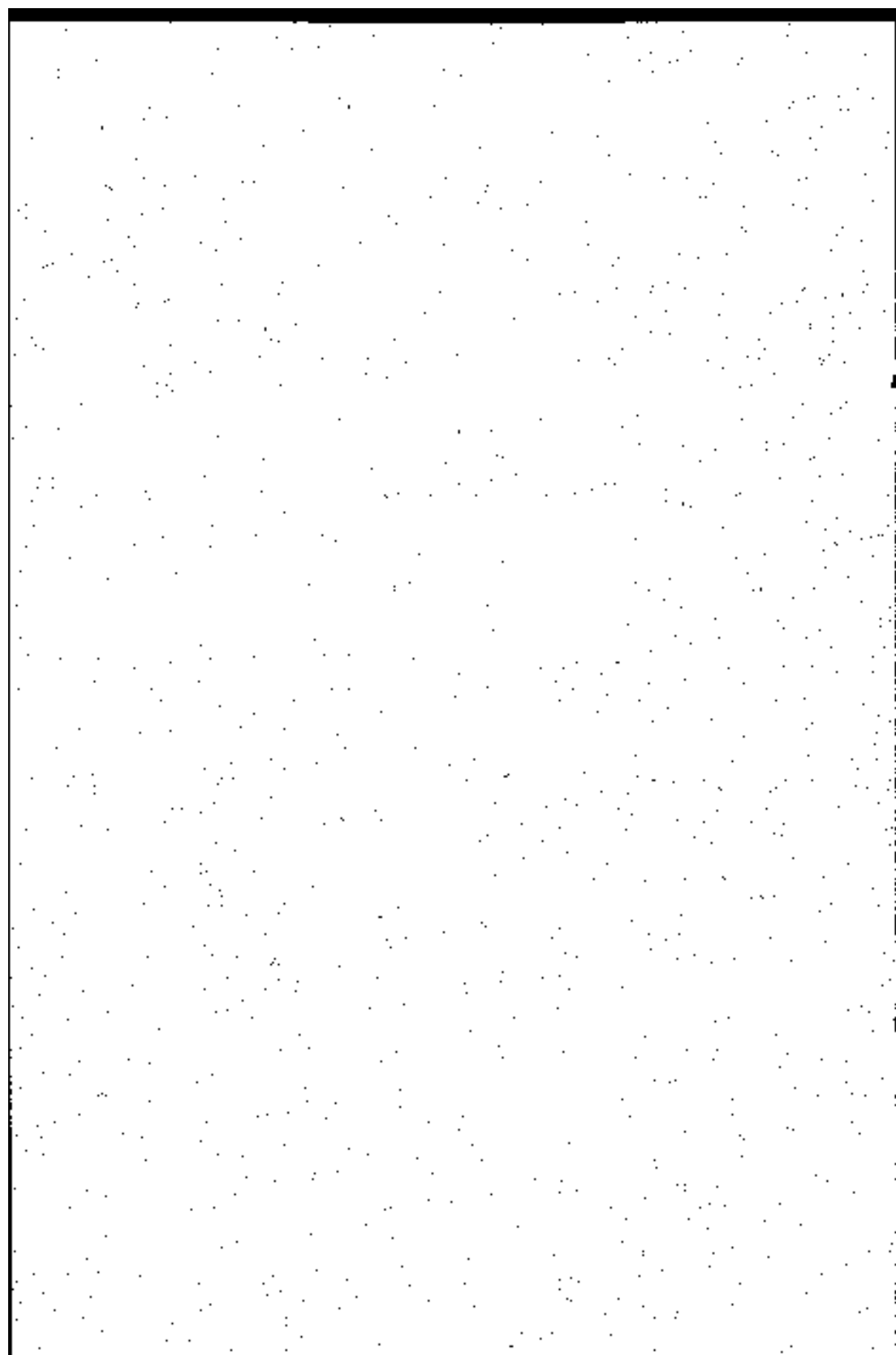
$$ml_1 = \frac{1.2 \times 200}{2.4} = 100 \text{ ml ana Cu çözeltisinden alın-$$

malıdır.

SORULAR

- 3500 ppm'lik KCl çözeltisinin: (a) ppm olarak K konsantrasyonu, (b) ppm olarak Cl konsantrasyonu nedir? ve (c) çözeltinin 100 ml sinde kaç m.e. K vardır?
- 500 ml 0.025 N MgCl_2 çözeltisinin: (a) ppm olarak Mg konsantrasyonu, ve (b) ppm olarak Cl konsantrasyonu nedir?
- 182.6 g NaCl su hacim 500 ml olacak şekilde arı su içerisinde çözünmüştür. Bu çözeltinin (a) Normalitesi (N), (b) Molaritesi

- (M) nedir? ve (c) Çözeltinin mililitresinde kaç μg Na ve Cl vardır?
4. Aşağıdaki çözeltilerin normalite (N) ve molariteleri (M) ile kapsadıkları elementlerin ppm olarak konsantrasyonlarını hesaplayınız:
- a) Ağırlık ilkesine göre hazırlanmış % 10'lük NaOH çözeltisi ($d = 1.10$),
- b) Ağırlık ilkesine göre hazırlanmış % 95'lik H_2SO_4 çözeltisi ($d = 1.83$),
- c) Ağırlık ilkesine göre hazırlanmış % 24'lik HCl çözeltisi ($d = 1.12$).
5. KH_2PO_4 den hazırlanmış ve K konsantrasyonu 1500 ppm olan iki litrelik bir ana çözeltiden: (a) 300 ml 15 ppm yeni bir K çözeltisi hazırlamak için kaç ml alınmalıdır? (c) Ana çözeltinin P konsantrasyonu ppm olarak nedir? ve (d) Ana çözeltinin 50 ml'inde kaç miliekiyalan (m.e.) ve kaç mM KH_2PO_4 vardır?
6. 500 ml 0.1 N NaOH çözeltisi hazırlayabilmek için ağırlık ilkesine göre % 10'lük NaOH çözeltisinden ($d = 1.115$) kaç ml alınmalıdır? Yeni hazırlanan çözeltinin: (a) ppm olarak Na konsantrasyonu nedir? ve (b) 100 ml'inde kaç m.e. Na bulunmaktadır?
7. 500 ml 0.5 M HNO_3 hazırlamak için ağırlık ilkesine göre % 20.33'lük HNO_3 çözeltisinden ($d = 1.320$) kaç ml alınmalıdır? Yeni hazırlanan çözeltinin (a) ppm olarak N konsantrasyonu nedir? ve (b) 50 ml'inde kaç μg HNO_3 vardır?



2.

BİTKİ ANALİZLERİNİN SINIFLANDIRILMASI

Bitki analizleri, uygulanan yöntemler ve dayandıkları ilkelere göre başlıca 5 bölüm altında toplanabilir. Bunlar:

1. Gravimetrik analizler
2. Volumetrik analizler
3. Fotometrik analizler
4. Flöymfotometrik analizler
5. Spektrografik analizlerdir.

2.1. GRAVİMETRİK ANALİZLER

Bu tür analizler bir elementi veya bir elementin belli bir bileşimini olanaklar eğerdiği ölçüde analiz edilen ortamdan arı halde ayırma ve tartma ilkesine dayanır. Uzun yıllardan beri geniş bir şekilde uygulanmış olan ve bugün bile pek çok laboratuvarlarda standart olarak ele alınan gravimetrik yöntemlerin en büyük kusurları uygulamalarının güç olması ve çok zaman almasıdır. Analiz edilen ortamdan bir elementin veya bir elementin belli bileşiminin ayrılmasında uygulanan yöntemler de çeşitli gruplar altında toplanabilir. Bunlar:

1. Çökelti (Presipitasyon) yöntemleri
2. Buharlaştırma (Volatilizasyon) yöntemleri

3. Elektro-analitik yöntemler

4. Çeşitli fiziksel yöntemler

2.1.1. Çökelti Yöntemleri

Bu yöntemlerde esas, belirlenecek elementi çöktürmek suretiyle ortamdan ayırmak ve tartı sonunda miktarını belirlemektir. Örneğin, magnezyumun belirlenmesinde ortama diamonyum hidrojenu fosfat ile fazla miktarda amonyak karıştırılmakta ve magnezyum, magnezyum amonyum fosfat $Mg(NH_2)_2PO_4 \cdot 6H_2O$ şeklinde çöktürülmekte ve çökelek 1050-1150°C'de fırında bırakıldıktan sonra pirafosfat, $Mg_2P_2O_7$, halinde tartılmaktadır. Gravimetrik analizler çoğunlukla çökelti yöntemleri ile yapılmaktadır.

2.1.2. Buharlaştırma Yöntemleri

Bu yöntemler analiz edilen madde içerisindeki uçucu bileşiklerin uzaklaştırılmasını ilkesine dayanır. Uçucu bileşiklerin uzaklaştırılmaları ise: (a) Havada veya belli bir gaz içerisinde analiz edilen örneklerin basit olarak yakılmalarıyla, (b) Kimi kimyasal maddelerle işlemeye tabi tutulmak suretiyle istenilen bileşiklerin uçuculuk özelliklerinin geriletimleriyle ve (c) Yine kimi kimyasal maddelerle işlemeye tabi tutulmak suretiyle istenilen bileşiklerin uçuculuk özelliklerinin artırılması ile gerçekleştirilmektedir. Analiz edilen maddedeki uçucu kısım, ağırlığı veya hacmi belli uygun bir ortamda absorbe edilmek suretiyle doğrudan belirlenebildiği gibi uçucu kısmın uzaklaştırılmasından sonra dolaylı olarak maddenin azalan ağırlığı üzerinden de belirlenebilmektedir. Bittkilerde nem belirlenmesi dolaylı belirlenmelere, toplam azot belirlenmesi ise doğrudan belirlenmelere iyi bir örnektir.

2.1.3. Elektro-analitik yöntemler

Bu yöntemlerde esas, ortamdan elektrik akımı geçirilmek suretiyle uygun bir elektrod üzerinde elementleri toplamak ve belirlemektir. Bivki analizlerinde bu tür yöntemlerden çok az yararlanılmaktadır.

2.1.4. Çeşitli Fiziksel Yöntemler

Bu yöntemlerde esas, analiz edilen örnekteki elementleri çeşitli fiziksel ve kimyasal yollarla ayırmak ve sonra belirlemektir.

2.2. VOLÜMETRİK ANALİZLER

Volümetrik analizlerin esası, belirlenecek bir elementi kapsayan çözeltiyi kantitatif olarak tepkimeye giren ve konsantrasyonu kesin

olarak bilinen bir başka çözeltinin miktarını belirlemektir. Konsantrasyonu kesin olarak bilinen çözeltiye standart çözelti denmekte ve bu çözelti litresinde belli bir ekivalan gram madde kapsamaktadır. Belirlenmek istenilen elementin miktarı ise kullanılan standart çözeltinin hacmine ve bilinen kimyasal ekivalans yasalarına dayanılarak belirlenmektedir.

Volumetrik yöntemlerin gravimetrik yöntemlere göre pek çok üstün yönleri bulunmaktadır. Volumetrik yöntemlerle daha doğru ve daha çabuk sonuç alma olanağıdır. Çünkü bu analizler daha basit aygıtlarla yapılmaktadır. Yine belirlenecek elementi veya elementin belli bir bileşimini arı hâlde ortamdan ayırmak gibi zaman alan ve çok güç olan bir durum volumetrik yöntemlerde söz konusu değildir. Genel olarak volumetrik yöntemlerle % 0.1 oranında bir doğrulukla ulaşılabilecek olanağı vardır.

Volumetrik analizlerde, standart çözeltiler büret aracılığıyla karıştırılır. Tepkime tanınan maddelere karşı standardin ortama karıştırılması işine "Titrasyon" denir. Titrasyonun tamamlanmış olup olmadığı "İndikatör" denilen kimyasal maddenin ortamda gözü yansıtmayan bir değişiklik oluşturmasından anlaşılır. Standart çözelti ile test çözeltisi arasında tepkime pratik olarak tanımlandığı anda indikatör, ortamda açıkça görülebilecek bir değişiklik (renk değişikliği veya türbidite gibi) oluşturmaktadır. Bu noktaya "Titrasyonun son noktası" denir.

2.3. FOTOMETRİK ANALİZLER

Fotometrik analizler çözeltilerin ışığı absorbe etme, ışığı geçirme ya da ışığı kırma gibi fiziksel özelliklerinin ölçülmesi ile ilgisine dayanır. Bu analizlerle test çözeltisine belli bir kimyasal madde karıştırıldıktan sonra sistemin ışığı absorbe etme, ışığı geçirme ya da ışığı kırma derecesi ölçülmekte ve bu ölçümler özdeş koşullar altında hazırlanmış içerisinde belli miktarlarda madde bulunan standart çözeltilerle karşılaştırılmaktadır.

Fotometrik yöntemlerin, gravimetrik ve volumetrik yöntemlere göre yeğlenen en önemli yararları; (a) Fotometrik yöntemler özellikle düşük konsantrasyonlarda öteki yöntemlere göre daha doğru sonuç verir, (b) Fotometrik yöntemlerle kısa süre içerisinde pek çok analiz yapma olanağı vardır, ve (c) Gravimetrik ve volumetrik yöntemlerin başarı ile uygulanamadıkları kimi biyolojik materyallerin analizlerinde fotometrik yöntemler başarılı bir şekilde kullanılmaktadır.

Analizlerde izlenen yol ve kullanılan aparatların özellikleri ile ilgili olarak fotometrik analizler çeşitli isimler altında anılmaktadır. Bunlar:

1. Kolorimetrik analizler
2. Spektrofotometrik analizler
3. Türbidimetrik analizler
4. Neflometrik analizlerdir.

2.3.1. Kolorimetrik Analizler

Renkli çözeltilerin renk intensitelerinin (ışığı absorbe veya geçirme özelliklerinin) ölçülmesi ilkesine dayanır. Bu iş başlangıçta gözle yapılmıştır. Sonra hatayı azaltmak için fotoelektrik kolorimetre adı verilen aparatlar geliştirilmiştir. Bu aparatlarda ışık enerjisi elektrik enerjisine dönüştürülmek suretiyle kolaylıkla ölçüm yapılabilmektedir. Öte yandan fotoelektrik kolorimetrelere istenilen dalga boyundaki ışığın geçmesine izin veren filitrelerin konulması suretiyle kolorimetrik belirlemelerin daha doğru ve duyarlı olmasını sağlayan "*Filtreli Fotometreler*" geliştirilmiştir. Filtreli fotometrelerin bir başka önemli avantajı da renkli standart çözeltilerin her yeni analizde seri halinde hazırlanmalarına gereksinme duyulmaması ve standart kurvenin bir kez hazırlandıktan sonra zaman zaman kontrol edilmek suretiyle sürekli olarak kullanılabilmesidir.

2.3.2. Spektrofotometrik Analizler

Kolorimetrik analizlerde olduğu gibi bu analizlerde de renkli çözeltilerin renk intensitelerinin (ışığın absorbe veya geçirme özelliklerinin) "*Spektrofotometre*" adı verilen daha geliştirilmiş aparatlarda ölçümleri ilkesine dayanmaktadır. Spektrofotometrik analizler, renk intensitelerinin göz yardımı ile belirlenmesi suretiyle yapılan analizlere göre 1000 kez daha fazla duyarlıdır.

Spektrofotometre denildiği zaman gerçekten bir sistem içerisinde iki ayrı aygıtın birleştirilmiş olduğu anlaşılır. Bunlardan biri "*Spektrometre*" ve diğeri ise "*Fotometre*" dir. Spektrometre sayesinde renkli çözeltilere istenilen dalga boyundaki ışığın girmesi sağlanmakta ve fotometreyle renkli çözeltilerden geçen ışığın intensitesi ölçülmektedir. Spektrofotometrik analizler belli miktarlarda madde kapsayan standart çözeltilerin renk intensiteleri ile test çözeltilerinin renk intensiteleri karşılaştırılmak suretiyle yapılmaktadır.

2.3.2.1. Geçen Işık Oranı (Transmisyon)

Geçen ışık oranı renkli bir çözeltiye sahip kuvvetten geçen ışık intensitesinin suya veya tarık çözeltilisine sahip bir kuvvetten geçen ışık intensitesine oranı olup, aşağıda formüle edilmiştir:

$$T = \frac{I_u}{I_0}$$

Burada:

T -- Geçen ışık oranı (Transmisyon), I_u = Çözeltiden geçen ışığın intensitesi ve I_0 = Çözeltiye gelen ışığın intensitesidir. Geçen ışığın yüzde oranı formülün 100 ile çarpılması suretiyle elde olunabilir.

2.3.2.2. Optik Densite (O.D.)

(A) veya (E) ile de gösterilen optik densite, geçen ışık oranının (Transmisyon'un) tersinin logaritması olup, aşağıda gösterildiği şekilde formüle edilebilir:

$$O.D. = \log \frac{1}{T} = -\log T$$

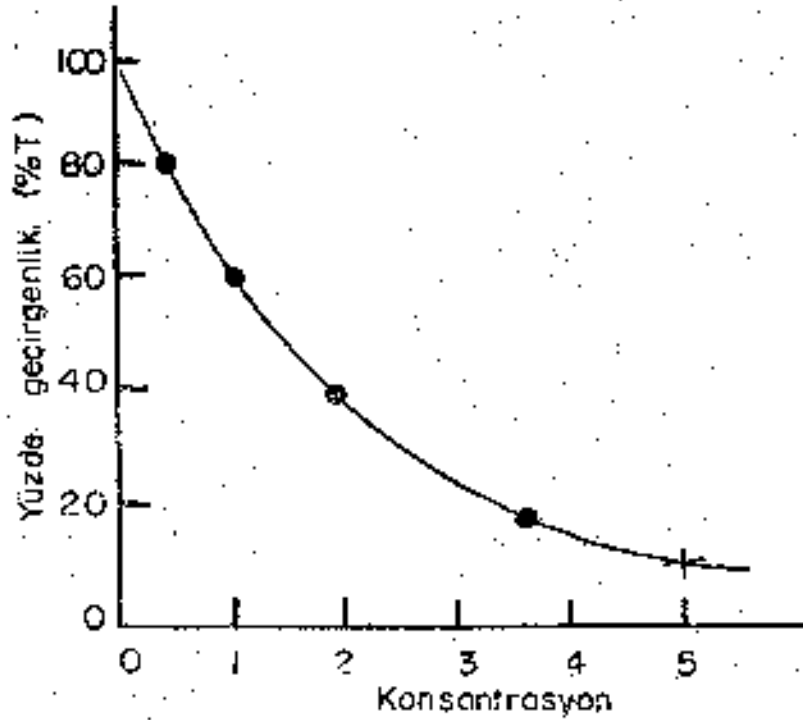
Başka bir deyişle:

$$O.D. = \log \frac{I_0}{I_u} = \log \frac{1}{T} \text{ dir.}$$

Bu duruma göre yüzde geçen ışık oranı (Transmisyon) 10 (geçen ışık oranı 1/10) olan bir çözeltinin optik densitesi 1 ve yüzde geçen ışık oranı 1 (geçen ışık oranı 1/100) olan çözeltinin optik densitesi ise 2 dir.

2.3.2.3. Standart Kurvenin Düzlüğü

Fotometre işkalelerinde genel olarak üst kısmı yüzde geçen ışık oranını (yüzde transmisyonu) ve alt kısmı ise optik densiteyi verecek şekilde düzenlenmiştir. Kimi araştırmacılar fotometrik analizlerde geçen ışığın yüzde oranını (% Transmisyonu) esas olarak ele alır ve standart kurveyi hazırlar. Şekil 2-1 de bu esasa göre hazırlanmış bir standart küve görülmektedir. Şeklin incelenmesinden anlaşılacağı gibi milimetrik bölümlü grafik kağıdı üzerinde hazırlanmış olan standart küve düz değildir. Standart kurvenin düz olması dâv olmamasına göre analiz sonuçlarının değerlendirilmesinde daha çok zaman alır. Ancak bu iş için yarı logaritmik grafik kağıtları kullanılarak standart kurvenin düz olması sağlanabilmektedir (Şekil 2-2).

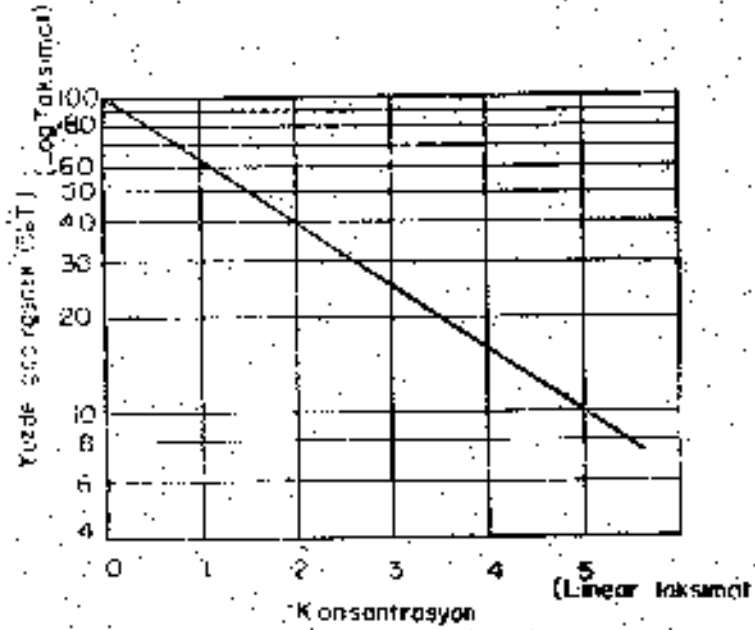


Şekil 2-1. Geçen ışık yüzde oranı (% T) ile çözelti konsantrasyonunun milimetric bölümlü grafik kağıdı üzerinde ilişkisi.

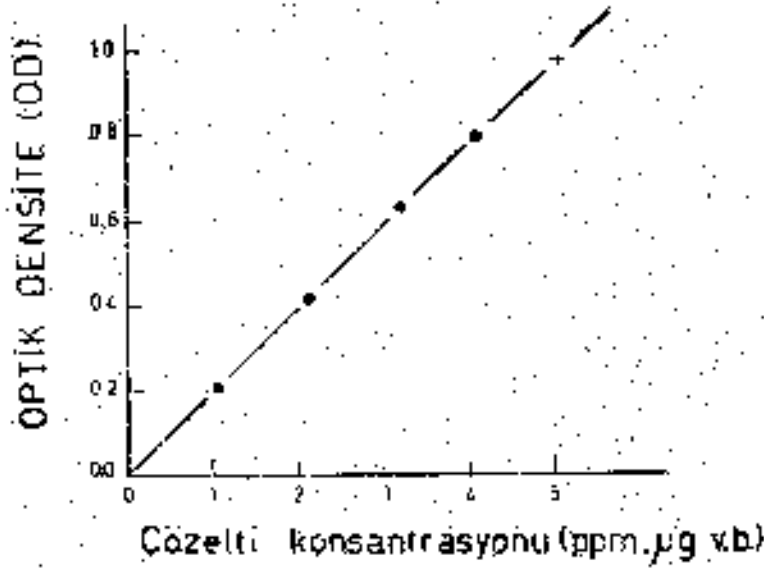
Fotometrelerin iskalalarında bulunan optik densite (O.D.) bölmesi, geçen ışık oranının logaritması alınarak suretiyle hazırlanmış olduğu için standart kurvenin yarı logaritmik kağıtlar üzerine çizilmelerine gerek yoktur. Şekil 2-3 de O.D. ile çözelti konsantrasyonu arasındaki ilişki milimetric bölümlü grafik kağıdı üzerinde gösterilmiştir. Görüldüğü gibi Beer-Lambert yasasına uyulan hallerde standart kurve milimetric bölümlü grafik kağıtlarında dahi düz olmaktadır.

2.3.2.4. Kurve Etmeni

Beer-Lambert yasasına uygun özellik gösteren çözeltilerde yukarıda da işaret edildiği gibi standart kurve düz bir hat şeklindedir. Özellikle çok sayıda yapılan analizlerde standart kurve değil, standart kurveden hesaplanmış kurve etmeni kullanılmaktadır. Kurve etmeni çözelti konsantrasyonunun (ppm, μg , vb.) optik densiteye (O.D.) bölünmesi suretiyle elde edilir.



Şekil 2-2. Geçen ışığın yüzde oranı (% T) ile çözelti konsantrasyonunun yarı logaritmik bölümlü bir grafik kağıdı üzerindeki ilişkisi.



Şekil 2-3. Optik densite ile çözelti konsantrasyonunun milimetrik bölümlü bir grafik kağıdı üzerindeki ilişkisi.

$$\text{Kurve etmeni} = \frac{\text{Çözelti konsantrasyonu (ppm veya } \mu\text{g. vb.)}}{\text{Optik densite (O.D.)}}$$

2.3.3. Türbidimetrik Analizler

Bu analizler türbid bir çözeltinin ışığı absorbe etme ya da ışığı geçirme özelliğinin ölçülmesi ilkesine dayanmaktadır. Kontrol edilmiş koşullar altında süspansiyona uğrayan maddenin konsantrasyonu ile ışığın absorbe edilme ya da ışığın geçme oranı arasında iyi bir ilişki bulunmaktadır. Türbidimetrik analizler de kolorimetrik ve spektrofotometrik analizler gibi fotometrelerle yapılmaktadır. Birkilerin toplam kükürt kapsamını çoğunluk türbidimetrik yöntemlerle belirlenmektedir.

2.3.4. Neflometrik Analizler

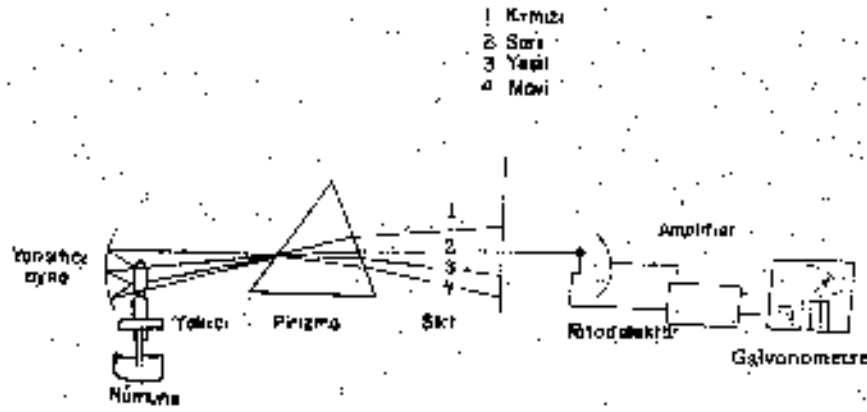
Bu analizler süspansiyon çözeltilerinin ışığı kırma veya etrafa saçma özelliklerinin ölçülmeleri ilkesine dayanmaktadır. Analizlerde "Neflometre" adı verilen aygıt kullanılmaktadır.

2.4. FLEYMFOTOMETRİK ANALİZLER

Fleymfotometrik analizler, çözelti haline getirilen örneklerin alev püskürtülmeleri sonunda elde olunan ışıktan, belirlenmek istenilen elemente has ışık ayrıldıktan sonra, ışık intensitesinin ölçülmesi ilkesine dayanır. Fleymfotometrik yöntemlerin en önemli yararları, çok sayıda bitki analizlerinin kısa süre içerisinde yapılabilmesidir. Fleymfotometrik analizler sayesinde K, Na, Ca, Mg ve öteki elementlerin % 1 ile % 3 arasında değişen hata sınırları içerisinde doğru olarak belirlenme olanağı vardır.

Analizlerde kullanılan fleymfotometreler genellikle bir alev kaynağına, çözeltiyi alev düzenli bir şekilde püskürtmeğe yarayan bir düzene, belirlenmesi istenilen elemente has ışığı başkalarından ayırmağa yarayan bir filtreye, ışık enerjisini elektrik enerjisine çevirmeğe yarayan bir fotoele ve ışığın intensitesi ile ilgili olarak oluşan elektrik enerjisini ölçmeğe yarayan bir galvanometreye sahiptir (Şekil 2-4).

Filtreli basit fleymfotometreler özellikle Na ve K belirlemelerinde başarı ile kullanılabilir. Çünkü bu elementlerin alevde yaymaları sonucu, dalga boyları gözle görülebilen alan içerisinde bulunur ve öteki ışıklardan kolaylıkla ayrılacak kadar açık olan ışınlar oluşmaktadır.



Sekil 2-4. Bir Flaymofotometrenin çalışma şeması

Son yıllarda geliştirilen "Flaymspektrofometreler" ile analizlerin duyarlılığı artırılmıştır. Anılan aygıtlarda bulunan spektrofotometreler sayesinde belirlenmek istenilen elemente özgü ışık, dar ışık dalga boyu içerisinde ştekilerinden ayırt edilmekte ve duyarlı bir şekilde belirlenmektedir. Öte yandan bu aygıtlara konulan özel eklemelerle alevin yüksek enerjili ve düzenli olması sağlanmış, dolayısıyla daha fazla sayıda elementin doğru bir şekilde belirlenebilme olanağı yaratılmıştır.

2.5. SPEKTROGRAFIK ANALİZLER

Spektrografik analizler sıvı ya da toz haline getirilmiş bitki örneklerinin yüksek sıcaklıktaki alevde, elektrik arkda ya da sparkta yakılmaları sonunda oluşan ve belirlenecek elementin özelliklerini kapsayan ışınların dalga boylarını bir spektrogram olarak fotoğraf camı veya film üzerine geçirme ilkesine dayanmaktadır. Daha sonra fotoğraf camı veya filmi üzerine geçirilmiş ışık dalga boyları bir mikrometre veya densitometre ile belirlenmekte ve elementin miktarı, içerisinde belli miktarda madde bulunan standartlar kullanılmak suretiyle aynı yolla hazırlanmış bir standart kurve ile karşılaştırılarak hesaplanmaktadır.

Spektrografik analizlerle flaymofotometrik analizler arasında başlıca ayırım, spektrografik analizlerde örneklerin olağanüstü yüksek sıcaklıkta yakılmaları ve çok geniş sınırlar içerisinde oluşan ışık dalga boylarının bir spektrogram olarak fotoğraf camı veya filmi üzerine

geçirilmelerine karşın Neymfotometrik analizlerde görelî olarak daha düşük sıcaklığa sahip alçuk örnekler yakılmakta ve belirlenmek istenilen elemente ait ışık dalga boyu seçilen bir sınır içerisinde fotosel yardımı ile belirlenmektedir.

2.6. BİTKİ ANALİZLERİNDE HATA KAYNAKLARI VE HATANIN HESAPLANMASI

Öteki analizlerde olduğu gibi bitki analizlerinde de çeşitli şekillerde hata yapılabilir. Genellikle hatalar: a) Belirlenebilen ve b) Belirlenemeyen olmak üzere ikiye ayrılır. Belirlenebilen hatalar olanaklar ölçüsünde saptanarak minimuma indirilebilir. Belirlenemeyen hatalar ise olasılık ilkesine dayanır ve ancak istatistik yöntemler ile etkileri hesaplanabilir.

Eğer hata, aynı yönde ve sürekli olarak yineleniyorsa paralel yapılan analizlerde paraleller arasında uygunsuzluğun belirgin olmaması nedeniyle açıkça belli olmayabilir. Böyle hatalara "*Durağan hatalar*" denir. Bu hatalar bilinmediği ve kuşku yaratmadığı için yanlıştır. Durağan hatalar aynı örneğe aynı yöntemler uygulanmak suretiyle yapılan analizlerden elde olan sonuçların karşılaştırılması ile bir ölçüde ortaya çıkartılabilir.

Belirlenebilen hatalar çeşitli nedenlerden ileri gelebilir. Bunlar:

1. *Kişisel hatalar*: Analizi yapan şahsın iyi yetişmemiş olmasından veya şahsi özelliklerinden ileri gelen hatalardır. Kimi şahıslar başkalarına göre daha fazla hata yapabilir.

2. *Aygıl hatalar*: Analizlerde kullanılan uyguların gerektiği gibi kullanılmamasından ileri gelen hatalardır.

3. *Çözelti hataları*: Kullanılan kimyasal maddelerin yeterince anılmamalarının, çözeltilerin hazırlanmasında gereken dikkatin gösterilmemesinin doğurduğu hatalardır.

4. *Yöntem hataları*: Analizde uygulanan yöntemin kedisinde bulunmuş ve durağan olan hatalardır.

5. *Uygunuz çalışma ve işlem hataları*: İsminden de anlaşıldığı gibi gerektiği şekilde çalışılmaması ve yöntemde belirlenen işlemlerin tam olarak yapılamaması sonucu oluşan hatalardır.

2.6.1. Analizlerin Kontrol Edilmesi

Analiz sonuçlarına güveni artırabilmek için analizler sürekli olarak çeşitli yollarla kontrol altında bulundurulur. Bu yolla hata oranı

azaltılabileceği gibi yapılması olası hataların da belirlenme olanakları sağlanmış olur. Analizler çeşitli yollarla kontrol edilir. Bunlar:

1. *Analizlerin paralel yapılması:* Paralel analizlerin değişik zamanlarda yapılması en güvenilir yoldur. Bu şekilde hata daha kolay belirlenebilir ve kontrol altında tutulabilir. İki veya üçlü olarak yapılan paralel analizlerin hata sınırları içerisinde uygunluk göstermeleri istenir ve beklenir.

2. *Tamık (kör) belirlemelerin yapılması:* Örnekler olarak analizin aynı koşullarda yapılmasıdır. Tamık belirlemelerinin amacı analizde kullanılan aygıt, cam malzeme, kimyasal madde, arı su vb. maddelerde belirlenmek istenilen elementin ne ölçüde bulunduğunu saptamaktır. Böylece düzeltme etmeni belirleyerek tamık analiz sonuçları, esas örnek analizlerinden çıkarılarak gerçek değer bulunur.

3. *Kontrol analizlerinin yapılması:* Belirlenmesi istenilen elementi belli miktarlarda içeren örneklerin, özdeş koşullar altındaki analizidir. Eğer örnekte bulunan elementin miktarı hata sınırları içerisinde belirlenebiliyorsa analiz koşullarının normal olduğuna karar verilebilir.

2.6.2. Analiz Hatasının Hesaplanması

Bitki örneklerinde paralel olarak yapılan analizlerde % hatanın hesaplanması ve ne ölçüde doğru çalışıldığını bilinmesi gerekir. Örneğin herhangi bir bitki örneğinde üçlü paralel yapılan fosfor belirlenmesi ile aşağıdaki değerler bulunmuş olsun:

	% P
1.	0.128
2.	0.121
3.	0.116

Bu analizlerde ortalamadan mutlak ayrılış ile yüzde hata şu şekilde hesaplanabilir:

Mutlak ayrılış:

% P	Ortalamadan ayrılış
1. 0.128	0.006
2. 0.121	0.001
3. 0.117	0.005
Ortalama 0.122	0.004 ortalamadan ayrılış

Ortalamadan ayrılış 0.122 | 0.004 şeklinde gösterilir. 0.004 değeri ortalamadan "Mutlak ayrılış" gösteren değerdir.

Yüzde hata

$$1. \frac{0.128 - 0.122}{0.122} \times 100 = 4.92 \%$$

$$2. \frac{0.122 - 0.121}{0.122} \times 100 = 0.82 \%$$

$$3. \frac{0.122 - 0.117}{0.122} \times 100 = 4.10 \%$$

$$\text{Ortalama} \quad \frac{4.92 + 0.82 + 4.10}{3} = 3.28 \%$$

Bitki örneğindeki fosfor analizinde, ortalama % 3.28 düzeyinde hata yapılmıştır.

SORULAR

1. Bitki analizlerini uygulanan yöntemlere ve dayandıkları ilkelere göre sınıflandırınız.
2. Gravimetrik analizlerin esası nedir ve bu analizlerin yararlı ve yararlı olmayan yönlerini açıklayınız.
3. Buharlaştırma yöntemleri ile doğrudan ve dolaylı belirlemeler nasıl yapılır?
4. Elektro-analitik yöntemlerin dayandıkları ilkeler nelerdir?
5. Volumetrik yöntemlerin yararlı ve yararlı olmayan yönleri nelerdir?
6. Fotometrik analizlerle, gravimetrik ve volumetrik analizlere göre sağlanan yararları açıklayınız.
7. Fotometrik analizleri sınıflandırınız.
8. Filtreli fotometrelerle spektrofotometreler arasındaki en önemli ayırım nedir?
9. Geçen ışık oranı (Transmisyon) nedir?
10. Standart kurvenin düz olmasının sağladığı yararlar nedir?
11. Türbidimetrik analizlerle fleymfotometrik analizler arasındaki ayırımı açıklayınız.
12. Bitki analizlerinde hata kaynakları nelerdir?
13. Tanık analizin yararı nedir?
14. Dört parçelli olarak yapılan bir Zn analizinde 15.30, 10.40, 10.92 ve 8.90 ppm değerleri bulunmuştur. Bu analizde yapılan % hata oranını hesaplayınız.

3.

BİTKİ ÖRNEKLERİNİN ANALİZE HAZIRLANMASI

Laboratuvara yeşil halde getirilen bitki örneklerinin analiz öncesi bir seri işlemlere tabi tutulmaları gerekir. Aşağıda sıra ile bu işlemler açıklanmıştır.

3.1. BİTKİ ÖRNEKLERİNİN YIKANMASI

Makro bitki besin elementlerinin analizlerinden önce genel olarak bitki örneklerinin yıkanmalarına gerek yoktur. Bitki örneklerinin ahşapları anında toprağa, bitki organları üzerine yapışıp kalması dikkat etmek ve gerekirse fırça vb. gibi araçlarla bitki üzerinde yapışmış tozu ve toprağı gidermek amacı karşılar. Ancak kalsiyum karbonat ve jips kapsamları yüksek olan topraklardan alınan bitki örneklerinde toprak bulaşması, belirlenecek kalsiyum miktarı üzerinde etkili olabilir.

Mikroelement analizlerinde toz, toprak, gübre ve püskürtülen ilaçların neden olduğu bulaşma büyük önem taşır. Genel olarak kimi mikroelementler normal gelişen bitkilere göre toprakta daha fazla bulunur. Bu nedenle toprakla bulaşmış bitki örneklerine ait mikroelement analizleri çoğunlukla bir değer taşınmaz.

Bitki örneklerinin tümü için başarı ile kullanılacak tek bir yıkama çözeltisi henüz geliştirilememiştir. Demir belirlemelerinden önce 0,2 N HCl ile bitki örneklerinin yıkanması önerilmiştir. Bu arada

çeşitli araştırmacılar tarafından yıkama için % 2 lik asetik asit çözeltisinin ve % 0.1 Teepol (sodyum yüksek alkali sülfat) deterjan çözeltisinin başarı ile kullanılabilceği ileri sürülmüştür.

3.2. BİTKİ ÖRNEKLERİNİN KURUTULMASI

Kimyasal ve biyolojik değişimleri en düşük düzeyde tutabilmek için bitki örnekleri alınmalarından sonra ofanıklar elverdiği ölçüde kısa süre içinde kurutulmuş olmalıdır. Bu sürenin uzaması kuru ağırlıkta yitmeğe neden olabileceği gibi proteinlerin de basit azotlu bileşiklere parçalanmalarına yol açar.

Bitki örnekleri kurutma dolabına olansıklar elverdiği ölçüde gevsek bir şekilde yerleştirilmelidir. Kısa süre içerisinde ve uygun bir şekilde kurutulmuş bitki örneklerinin açık yeşil renkli olmalarına karşın uygun olmayan koşullarda kurutulmuş bitki örnekleri koyu renklidir. Bitki örnekleri kurutma dolablarında 60-70°C'da uygun bir şekilde kurutulabilir. Kurutma dolabının özelliklerine de bağlı olarak bu iş 24-48 saat içerisinde tamamlanabilir.

3.3. BİTKİ ÖRNEKLERİNİN ÖĞÜTÜLMESİ

Başlıca iki nedenle bitki örneklerinin öğütülmesi istenir. Bunlar: (a) Bitki örnekleri üzerinde daha kolay çalışmaya olanakını yaratmak ve (b) Analizler için temsil yeteneği yüksek düzenli örnek alınabilme olanağını sağlamaktır. Miktarı çok az olan bitki ve tohum örnekleri dışında tüm örnekler özel değirmenlerde öğütülür. Değirmenlerde bulunan çeşitli büyüklükteki elekler, kullanılmak suretiyle bitki örneklerinin istenilen incelikte olmaları da sağlanır.

Bitki örneklerinin değirmenlerde öğütülmesi genellikle malzeme elementler yönünden önemsiz olan ve fakat mikroelementler yönünden büyük önem taşıyan buluşmalara yol açabilir. Mikroelement analizleri yönünden bugün için en iyi yol bitki örneklerinin öğütülmeden tamamının analiz edilmesi ya da öğütme yerine havanda ezilmeleridir.

Öğütülen bitki örnekleri iyice karıştırıldıktan sonra örnek şişeleri konularak etiketlenir. Bu örnek şişeleri ağızları açık olarak bir gece 70°C'da kurutma dolabında bırakıldıktan sonra, ağızları dikkatle kapatılarak analize hazır halde saklanır.

Analizde kullanılacak bitki örneğinin miktarı çeşitli etmelere bağlı olarak değişir. Bunlar: (a) Bitki örneğinde bulunan analiz edi-

lecek elementin miktarı, (b) Uygulanacak yöntemin duyarlılık derecesi ve (c) Bitki örneğinin öğütülme inceliğidir.

3.4. BİTKİ ÖRNEKLERİNİN YAKILMASI

Bitki örneklerinde bulunan mineral maddeler, genellikle bitki-
de organik maddenin yakılmasıyla sonra belirlenebilir. Organik
maddenin yakılmasında kullanılan yöntemler ise: (a) Kuru yakma
yöntemleri ve (b) Yaş yakma yöntemleri olmak üzere başlıca iki grup
altında toplanmaktadır.

Bitki örneklerinin kuru ve yaş yakılmalarına çeşüli etmenlerin et-
kisi altında karar verilir. Belirlenecek element, bu noktada etkili en
önemli etmenlerden biridir. Yaş yakma amında, borun büyük ölçüde
yitmesi nedeniyle, bur belirlenmesi yapılacak bitki örneklerinin kuru
yakılması gerekir. Etde bulunan aparat ve kimyasal madde durumu
da bitki örneklerinin yakılmalarında uygulanan yöntemün belirlen-
mesine etki yapan bir başka etmendir.

3.5. SÜLFÜRİK ASİT VE ETİL ALKOL İLE KURU YAKMA

3.5.1. Arne ve Gereçler

1. Duyarlı terazi,
2. Elektrikle çalışır fırın.
3. Sacak pleyt.
4. Porselen kül kabı.
5. 1 ml, 4 ml ve 5 ml'lik pipet.
6. 100 ml ve 1000 ml'lik ölçü balonu,
7. 50 ml ve 1000 ml'lik ölçü silindiri.

3.5.2. Kimyasal Maddeler

1. Etil alkol içerisinde % 5 lik sülfirik asit çözeltisi:

50 ml konsantre H_2SO_4 ($d = 1.84$) 980 ml % 95 lik etil alkole
karıştırılır.

2. 3 N Hidroklorik asit:

240 ml konsantre HCl ($d = 1.18$) son hacim bir litre olacak
şekilde artı suya karıştırılır.

3.5.3. Yöntem

Öğütülmüş ve kurutulmuş bitki örneğinden 0.5-2.0 g tartılır ve porselen kül kabına konular. Bitki örneği alikvatli bir şekilde sülfürik asit-etil alkol çözeltisi ile ıslatılır. (Genel olarak her bir gram örnek için 1 ml çözelti yeter). Alkole batırılmış bir cam çubukla çeker ocak içerisinde yakılır. Örnekteki fazla alkolün yanması tamamlandıktan sonra maşa ile kenarından tutulmak suretiyle kül kabı soğuk haldeki fırına yerleştirilir. Fırının sıcaklığı giderek yükseltilir ve 2-6 saat sonunda sıcaklık 500 ± 50°C'a getirilir. Ortamda kömürleşmiş parçacıklar kalmadığı ve kül gri renkli olduğu zaman kül kapları fırından çıkarılır ve soğumağa bırakılır. Az miktarda arı su ile ıslatılan küle dikkatle 3 N HCl'den 4 ml karıştırılır. Silisyum hariç külden bulunan tüm mineral maddeler çözülmünceye dek kül kapları sıcak plevt üzerinde bırakılır. 10-15 dakika sonra bitki çözeltisi 100 ml'lik ölçü balonuna kantitatif olarak aktarılır. Arı su ile ölçü balonu derecesizce tamamlanır, çalkalanır ve silisyumun çökmesi için en az 5-6 saat beklenir. İstenirse süzmek veya santrifüj edilmek suretiyle silisyum çözeltiden ayrılır.

3.5.4. Yöntemin Eleştirisi

1. Yukarıda açıklanan şekilde kuru yakılmış bitki örneklerinde Na, K, Ca, Mg ve P belirlenebilir.

2. Sülfürik asidin yakmadan önce örneğe karıştırılması kül kabına külün yapışmasına ve kimi elementlerin yitmesine engel olur. Sülfürik asidin tek olarak karıştırılması yerine etil alkol ile birlikte verilmesi çeşitli yararlar sağlar. Kimi hallerde sülfürik asidin karıştırılmasından sonra örnekte yer yer kömürleşme görülmesine karşın, etil alkol ile verildiği zaman bu durum ortaya çıkmamaktadır. Sülfürik asidin karıştırılmasından sonra uzun kurutulma süresi yerine yakılmak suretiyle ortamda bulunan fazla çözelti kısa zamanda giderilebilmektedir. Bu şekilde işleme tabi tutulan örneklerin fırında alev alarak yanma tehlikesi daha çok azalmaktadır.

3. Örneğe karıştırılan çözeltideki alkol hiç bir zaman kibrit ile yakılmamalıdır. Yanmış kibrit başının olası karışması sonucu bitki örneği potasyum ile bulaşabilir.

4. Fırının içindeki sıcaklık dağılımı düzgün değilse, iyi bir kül elde edebilmek için zaman zaman kül kaplarının fırın içindeki yerleri değiştirilmelidir.

5. Kıl kaplarının büyüklüğü analiz edilen örnek miktar ile uygun olmalıdır. Olmazlar olverdiği ölçüde bitki örneği kıl kabı içerisinde ince bir tabaka halinde yayılmalıdır. Aksi halde üst kısımda oluşan kömürleşmiş parçacıkların yanması güç olur.

3.6. NİTRİK-PERKLORİK ASİT KARIŞIMI İLE YAŞ YAKMA

3.6.1. Araç ve Gereçler

1. 100 ml'lik Erlenmayer,
2. Asit buharlarının tam olarak dışarı atılmasını sağlayabirecek çeker ocak,
3. Su banyosu,
4. Sıcak pleyt,
5. Kullanılan Erlenmayere uygun küçük huni,
6. 50 ml kapasiteli büret,
7. 100 ml'lik ölçü balonu,
8. 250 ml ve 1000 ml'lik ölçü silindiri.

3.6.2. Kimyasal Maddeler

1. Nitrik asit ($d = 1.42$),
2. Perklorik asit (% 2 lik),
3. Nitrik Perklorik asit karışımı:

1000 ml nitrik asit üzerine 250 ml perklorik asit konular, karıştırılır ve soğutulduktan sonra kullanılır.

3.6.3. Yöntem

Öğütülmüş ve kurutulmuş bitki örneğinden 0.5-2.0 g tartılır ve 1000 ml'lik Erlenmayere konular. Büret yardımı ile her bir gram için 12 ml hesabıyla nitrik-perklorik asit karışımı konular. Hafif çalkalayarak bitki örneğinin asit ile tamamıyla iletılmesinden sonra Erlenmayer üzerine küçük huni konular ve çeker ocak içerisinde 20-30 dakika bırakılır. Daha sonra su banyosu üzerinde düşük sıcaklıkta en az üç saat ya da bir gece bırakılan Erlenmayer sıcak pleyt üzerine konular. Sıcaklık giderek 150-200°C'a yükseltilir. Ortamda HNO_3 'ün büyük bir bölümü uzaklaştıktan sonra bitki çözeltisi açık sarı bir renk gösterir. HNO_3 miktarı azaldıkça çözeltide sıcaklık yükselmeye devam eder ve en sonunda $HClO_4$ geride kalan parçalanmamış orga-

nik materyali de yakarak çözültü açık renk alır. Periklorik asidin yoğun beyaz dumanları Erlemayerin içini tamamiyle doldurduktan sonra en az yarım saat daha yakma sürdürülür. Yakmanın sonunda Erlemayer içerisinde aşağı yukarı 1 ml kadar $HClO_4$ kalmalı ve bitki çözültüsü renksiz olmalıdır. Yeterince soğutulduktan sonra Erlemayer'e bir miktar arı su karıştırılır, çalkalanır ve kantitatif olarak 100 ml'lik ölçü balonuna aktarılır. Oda sıcaklığına geldikten sonra arı su ile ölçü balonu derecesine tamamlanır, çalkalanır ve silisyumun çökmesi için en az 5-6 saat beklenir. İstenilen hallerde süzmek veya santrifüj edilme suretiyle silisyum çözültüden ayrılır.

3.6.4. Yöntemin Eleştirisi

1. Yukarıda açıklanan yaş yakma yöntemi ile bor hariç, makro ve mikroelementlerin belirlenmeleri başarı ile yapılabilir.

2. Erlemayerin ağzına konulan küçük huni özellikle yakmanın başında HNO_3 'ün ortamdan kolayca uzaklaşıp gitmesini önler ve yakmanın düzenli bir şekilde olmasını sağlar.

3. Yaş yakma sonunda $HClO_4$ 'ün tamamıyla uçup gitmemesi, geride 1 ml kadar bir bölümün kalmasına dikkat edilmelidir. Kuruma olması halinde S ve P'un gitmesi yanında çok tehlikeli olabilecek patlama meydana gelebilir.

4. Nitrik asit ile ön yakmanın yapılması halinde her bir gram bitki örneğine 10 ml hesabıyla HNO_3 konulmalı ve HNO_3 miktarı yarıya dek azaltınca Erlemayer soğutulmuş sonra 2 ml $HClO_4$ karıştırılarak yakma sürdürülmelidir.

3.7. BİTKİ ÖRNEKLERİNDE TOPLAM KÜL MİKTARININ BELİRLENMESİ

3.7.1. Araç ve Gereçler

1. Kurutma kabı,
2. Kurutma dolabı,
3. Eksikatör,
4. Duyarlı terazi,
5. Geniş tabanlı porselen kül kabı,
6. Fırın,
7. 50 ml kapasiteli büret,
8. 80 ml, 500 ml ve 1000 ml'lik ölçü silindiri.

3.7.2. Kimyasal Maddeler

1. Etil alkol içerisinde % 5 lik sülfürik asit çözeltisi (Bkz: 3.5.2.,1)
2. 5 N Nitrik asit:

520 ml konsantre HNO₃ (d = 1.42) son hacim bir litre olacak şekilde sulandırılır.

3.7.3. Yöntem

Ağırlık değişiminceye değin 105°C'da kurutma dolabında kurutulmuş ve eksikatörde soğutulmuş bitki örneğinde 2-5 g darası belli porselen kül kabına konularak duyarlı terazide tartılır. Daha sonra örnek dikkatli bir şekilde sülfürik asit-etil alkol çözeltisi ile ıslatılır. (Genel olarak her bir gram örnek için 4 ml çözelti yeter). Alkol batırılmış bir cam çubuk ile çeker ocak içerisinde örnek yakılır. Fazla alkolün yanması bittikten sonra nişasta ile kenarından tutulmak suretiyle kül kabı soğuk bükteki fırına yerleştirilir ve sıcaklık yavaş yavaş 500 ± 50°C'e yükseltilir. Kül gri ya da griye yakın renk almaya dek, aşağı yukarı 8-10 saat süreyle fırında bırakılır. Fırından çıkarılan ve soğutulan porselen kaba 5 N HNO₃'den 5 ml konulur ve sıcak pleyt üzerinde kurutulur. Daha sonra 450 ± 50°C'da 30 dakika bırakılır. Eksikatörde soğutulduktan sonra duyarlı terazide tartılır.

3.7.4. Hesaplama

$$\text{Toplam kül, \%} = \frac{K - D}{B - D} \times 100$$

Burada:

D = Kül kabının darası

B = Kül kabı ile bitki örneğinin ağırlığı

K = Kül kabı ile külün ağırlığı

$$\text{Toplam organik madde, \%} = 100 - \text{Toplam kül}$$

SORULAR

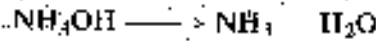
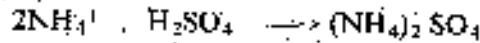
1. Bitki örneklerinin yıkanmalarını zorunlu kılan nedenleri açıklayınız.
2. Bitki örnekleri alınmalarından en kısa zaman sonra niçin kurutulmalıdır?

3. Mikroelementlerin belirleneceği bitki örneklerinin öğütülmesinde karşılaşılan güçlükler ve çözüm yolları nelerdir?
4. Öğütülen bitki örneklerinin analiz öncesi yeniden 70°C'da kurutulmasının nedenini açıklayınız.
5. Analiz için alınan örnek miktarını etkileyen etmenler nelerdir?
6. Bitki örneklerinin yakmaları için uygulanacak yöntemi seçilmesinde dikkate alınacak hususlar nelerdir?
7. Nitrik asit ile ön yakmanın yararı nedir ve hangi halterde uygulanması gerekir?
8. Sülfürik asidin yalnız kullanılmasına göre etil alkol ile birlikte kullanılmasının yararı nedir?
9. Kuru yakmada fırının sıcaklığı neden yavaş yavaş yükseltilmektedir?
10. Kuru yakma yöntemi ile mikroelementlerin belirlenmelerinde karşılaşılan güçlükler nelerdir?

4.

AZOT BELİRLENMESİ

Bitki örneklerinde azot, temelde bir yaş yakma olan Kjeldahl yöntemi ile belirlenmektedir. Kjeldahl yöntemine göre konsantre H_2SO_4 ile yaş yakılma sonucu bitki örneklerindeki azot NH_3 a çevrilmekte ve güçlü alkali tepkineli bir ortamda yapılan damıtma sonunda ortaya çıkan NH_3 miktarının belirlenmesi sonunda örnekte bulunan azot miktarı hesaplanmaktadır. Yukarıda esasını açıkladığımız azot belirlenmesi formülle şu şekilde gösterilebilir:



4.1. ARAÇ VE GEREÇLER

1. Makro-kjeldahl balonu (500 ml veya 800 ml),
2. Makro-Kjeldahl yakma aygıtı,
3. Makro-Kjeldahl damıtma aygıtı,
4. 50 ml'lik büyük depolu otomatik bütret,
5. Şekil 4.1 de gösterilen cihaz,
6. 500 ml'lik geniş ağızlı Erlenmayer
7. 0.1 ml bölümlü 25 ml'lik bütret.

4.2. KİMYASAL MADDELER

1. *Konstantre sülfürik asit (teknik).*

2. *Tuz karışımı:*

500 g K_2SO_4 veya Na_2SO_4 , 50 g $FeSO_4$ ve 25 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ karıştırılır ve havada toz haline getirilir. Bu karışımda kullanılan kimyasal maddelerin oranı sıra ile 10:1:0.5 dir.

3. *Sodyum hidroksit çözeltisi, yaklaşık 10 N:*

Azot kapsamı çok düşük 2.11 kg teknik NaOH, 2 litre arı su kapsayan kalın Pyrex ya da özdeş camdan yapılmış bir kap içerisinde çözünür. Atmosferde bulunan CO_2 'i etkisiz kılmak için kalın ağzı plastik ya da kauçuk bir tıpa ile sıkıca kapatılır ve Na_2CO_3 'ün çökmesini sağlamak için bir kaç gün kendi haline bırakılır. Daha sonra üstteki berrak kısım, 3 litre CO_2 içermeyen arı su kapsayan Pyrex bir kap içerisine dikkatle aktarılır ve çalkalanır. Bu çözelti gerektiği halinde kullanılmak üzere Şekil 4-1 de gösterilen cihazda saklanır.

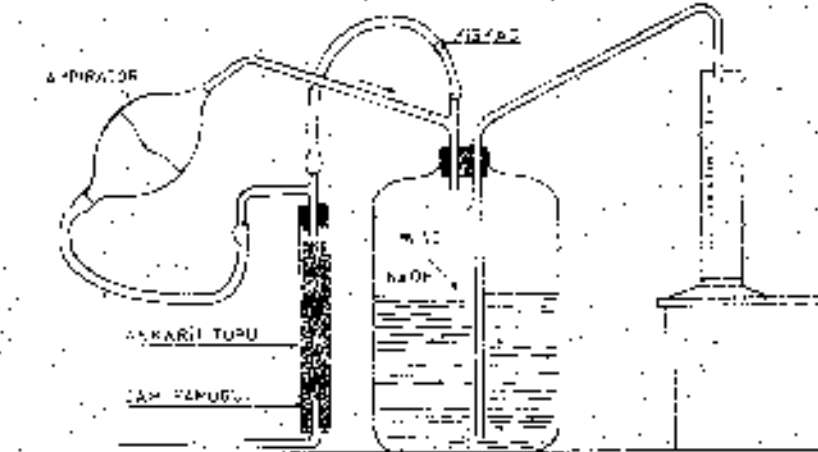
4. *Asitle yıkanmış kaynama tüpü.*

5. *Standart 0,1 N H_2SO_4 veya NaOH:*

Standart çözeltilerin hazırlanmaları için Bkz: **Bitki ve toprağın kimyasal analizleri** E. Genel bilgiler. B. Kacır. A.Ü.Z.F. Yayınları 468, Ankara)

6. *Kongo kırmızısı indikatörü:*

% 70'lik 250 ml alkolde 0.250 g Kongo kırmızısı çözünür. Başka bir şekilde ise 0.250 g Kongo kırmızısı 250 ml arı suda çözünür.



Şekil 4-1. 10 N sodyum hidroksit çözeltisinin güvenli saklanması ve kullanılması için aygıt

4.3. YÖNTEM

Öğütülmüş ve kurutulmuş bitki örneğinden 0.5-1.0 g tartılarak Kjeldahl balonuna konulur. Daha sonra 10 g tuz karışımı ile 25-35 ml konsantrite H_2SO_4 konulur. Balon yavaş yavaş çevrilmek suretiyle bitki örneğinin asit ile iyice ıslanması sağlanır. Yakma aygıtı üzerinde ve düşük alevde köpürme tamamen duruncaya değin 20-30 dakika bırakılır. Daha sonra alev yavaş yavaş yükseltilir ve yakma sürdürülürken balonlar sık sık çevrilmek suretiyle organik maddelerin düzenli bir şekilde yanması sağlanır. Bitki çözeltisi açık sarı ya da gri renk aldıktan sonra en az bir saat daha aynı şekilde yakma sürdürülür.

Ortamda kömürleşmiş halde parçacıklar hiç kalmadığı anda alev söndürülür. Balon içerisindeki asit buharları yitinceye değin beklenir ve kristaller oluşmağa başladığı anda sürekli çalkalamak suretiyle balona 250 ml NH_3 içermiyen arı su konulur.

Geniş ağızlı 500 ml'lik Erlenmayero (önlük balon) 25 ml 0.1 N H_2SO_4 ile iki damla kongo kırmızısı indikatörü konulur ve damıtma cihazına bağlanır. Su konulmasından sonra yeterince soğuyan Kjeldahl balonuna bir kaç tane kaynama taşı atılır ve balon 45° lik bir eğim ile tutulmak suretiyle 10 N NaOH çözeltisinden (% 40'lik) aşağı yukarı 100-125 ml konulur. Çalkalamp karıştırılmadan Kjeldahl balonu damıtma aygıtına bağlanır ve sonra yakılan bünzen üzerinde bir iki kez kuvvetle çalkılanır. Alev yavaş yavaş yükseltilir ve önlük balon içerisinde 150 ml kadar bir çözelti toplandığı zaman, damıtma işine son verilir. Önlük balona iki damla daha kongo kırmızısı karıştırılarak standart NaOH çözeltisi ile ortamda hafımsız halde kalan asit titre edilir. Son noktada mavi renk aşağı yukarı yiter ve son bir damla alkalinin karıştırılması ile de çözeltinin rengi kırmızı olur.

4.4. HESAPLAMA

Analiz için eğer 1 g bitki örneği alınmış ise:

$(T - B) \times n = m.e. \text{ azot (N)} / 1 \text{ g bitki örneğinde}$

$m.e. N / 1 \text{ g} \times 100 = m.e. N / 100 \text{ g bitki örneğinde}$

$1 m.e. N = 0.014 \text{ g N}$

$m.e. N / 100 \text{ g} \times 0.014 = \% N \text{ bitkide}$

Başka bir şekilde ise şöyle hesaplanabilir:

$$(T - B) \times n \times \frac{1.4}{O} = \% N \text{ birkide}$$

Formülde:

T = Örneğin damıtılması sonunda amonyumla birleşen standart asit miktarı, ml

B = Tank (kör) damıtılması sonunda amonyumla birleşen standart asit miktarı, ml

n Standart asidin normalitesi

O = Analiz edilen örnek miktarı.

4.5. YÖNTEMİN ELEŞTİRİSİ.

1. Duyarlı bir şekilde tuz karışımının tarulmasına gereksinim yoktur. Aşağı yukarı 10 g alacak bir ölçeğin bu iş için kullanılması zamandan kazanç sağlar.

2. Tuz karışımındaki K_2SO_4 'ün görevi sülfürik asidin kaynama noktasını yükseltmektir. Tuz karışımındaki öteki maddeler yakmayı çabuklaştırmak yönünden katalizör görevi yaparlar.

3. Tuz karışımı olarak aşağıdaki karışımlar da kullanılabilir:

- 10 kısım K_2SO_4 , 1 kısım $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ve 0.1 kısım Se
- 10 kısım K_2SO_4 ve 0.1 kısım $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

4. Yakma anında alevin çözelti düzeyinden daha yüksek olmasına özellikle dikkat edilmelidir. Aksi halde çözeltinin üst kısmı fazlaca ısınacağı için $(NH_4)_2SO_4$ 'ün parçalanması sonunda NH_3 'ün yitirilmesine yol açabilir. Öte yandan alev iyi ayarlanmazsa, organik maddeler tam olarak oksitlenmeden sülfürik asidin ortamdan uzaklaşmasına neden olunabilir. Böyle hallerde ortalarda sıcaklık $410^\circ C$ üzerine çıkabileceğinden yine NH_3 yitirebilir.

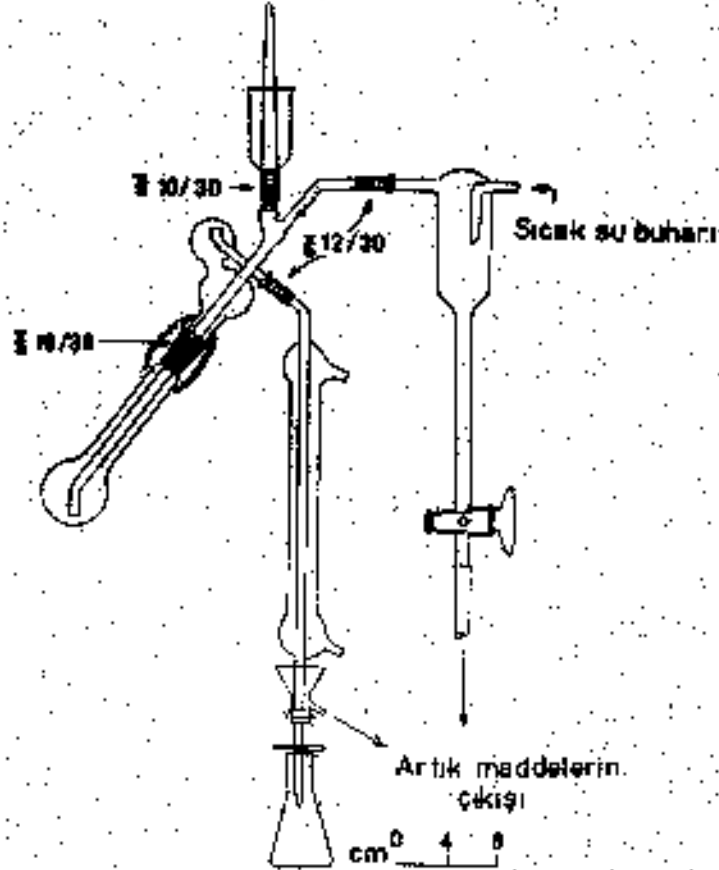
5. Yakma işi tamamlandıktan sonra Kjeldahl balonlarına su, balon tamamen soğumadan konulmalıdır. Aksi halde balonun altına yapışan kısmı suyu eritmek güçleşir.

6. Kaynama taşı desülasyon anında kaydamanın düzensiz olmasını sağlamak için kullanılmaktadır. Bunun yerine çam bilyeler de kullanılabilir.

7. Önlük balondaki standart asit üzerine damıtmadan önce bir iki damla indikatör damlatılmasını nedeni, örnekteki azotun taru-

ının asit tarafından tutulup tutulmadığını kontrol etmek içindir. Önlük balonda rengin maviden kırmızıya dönmesi, örnekteki azotu tutmak için standart asit miktarının yeterli olmadığını gösterir. Renk değişmesi görülür görülmez önlük balona belli miktarda standart asit konularak damıtma sürdürülebilir.

8. Kimi laboratuvarlar makro damıtma aygıtı yerine mikro damıtma aygıtına sahiptir. Böyle hallerde bitki örneğinin yakılması tanımlandıktan sonra Kjeldahl balonu kantitatif olarak 250 ml'lik ölçü balonuna yıkanmalı ve balon ısı su ile derecesine tamamlanarak karıştırılmalıdır. Bu çözeltiden alınan 10 ml'lik bir kısım mikro destilasyon cihazına (Şekil 4-2) konulmalı ve 5 ml 10 N NaOH katılması ile damıtma yapılmalıdır. Önlük balona pipet ile ölçülme suretiyle 5 ml standart asit ve bir damla kongo kırmızısı konulmalıdır. Titrasyonda



Şekil 4-2. Mikro damıtma aygıtı

0.01 bölmeli ve 5 ml kapasiteli mikro büret kullanılmalıdır. Hesaplama işlemlerinde dikkate alınmak suretiyle 4.4. de verilen esaslara göre yapılabilir.

9. Standart asit ve alkalinin normalitelerinin kesinlikle 0.1 olması için çaba gösterilmesi yersizdir. Kesin olarak bilindikten sonra normalitenin köşürlü bir rakam halinde ifade edilmesi bir güçlüğü yol açmaz. Örneğin usulüne göre yakılan 1 g bitki örneğinde bulunan azot, bülük balona konulan 0.0974 N, 25 ml'lik H_2SO_4 içerisinde tutulsa ve titrasyonda 0.0943 N NaOH dan 8 ml kullanılmış olsa bitki örneğinde bulunan azot miktarı şu şekilde hesap edilebilir:

$$25 \times 0.0974 = 2.4350 \text{ m.e. N}$$

$$8 \times 0.0943 = 0.7544 \text{ m.e. N}$$

$$1.6806 \text{ m.e. N / 1 g örnekte}$$

$$168.06 \text{ m.e. N / 100 g örnekte}$$

$$1 \text{ m.e. N} = 0.014 \text{ g N olduğuna göre}$$

$$0.014 \times 168.06 \quad \% 2.35 \text{ N bitki örneğinde}$$

10. Her bir seri örnek analizinde ve kimyasal maddelerin yeniden hazırlanmaları halinde tank belirlemesi dikkatle yapılmalı ve bu sonuçların hesaplanmasında dikkate alınmalıdır.

11. Bitki örneğinde bulunan azotun değerlendirilmesinde Çizelge 4-1 de verilen bilgilerden de yararlanılabilir.

SORULAR

1. Kjeldahl yönteminin esası nedir. Damıtmada çöreyan eden tepkimeleri formülle gösteriniz.
2. Tuz karışımı oluşturan maddelerin işlevleri nelerdir?
3. Amonyağın yitmesini önlemek için dikkat edilecek hususları açıklayınız.
4. Damıtmanın yüksek alkali ortamda yapılmasının nedenini açıklayınız.
5. Kjeldahl yönteminde elde olunan bitki çözeltisinde başka elementlerin belirlenmemesinin nedenini açıklayınız.

Çizelge 4-1. Bilgi ürünlerinin buluşları azaltım değeri tahminlerinin kullanılabilirlik oranı değerleri

BİTKİ	Örneğin alındığı yer	Buluşun tarihi, durumu ve örneğin alındığı tarih	Bulmuş ürünün N ₂ % (Kuru maddede illüstrasyon göre)			
			Yolun başında	Orta	Yolun sonu	Zehir etkisi görülür
Buğday	Toprak üstü örnekleri	Buğday tohumu, 24 Temmuz	1.20	1.50-2.00	—	—
Kullandığı bitki	Toprak üstü örnekleri	Çiğdem tohumu, 24 Temmuz	2.25	3.15	3.40	—
Miner	Yapraklar	Plastik serme yönteminde bir kurtarıcıdan ve altından	1.10	2.90	—	—
Paslıca	Toprak üstü örnekleri	88 günlük bitki	2.87	3.00	—	—
Sorgum	Toprak üstü örnekleri	Pikizden 42 gün sonra	1.64	2.48	—	—
Şeker pancarı	Yaprak ayası	Büyümüş mısırın süzülmesiyle elde edilen şeker pancarının 10.08	3.08	3.63	4.90	—



5.

FOSFOR BELİRLENMESİ

Bitki örneklerinde fosfor belirlenmesi için gravimetrik ve volumetrik yöntemler uzun süre kullanılmıştır. Uygulamaları güç ve zaman alması nedeniyle bu yöntemler yerine bugün duyarlılığı çok daha yüksek ve pek çok üstünlüğe sahip olan fotometrik yöntemler kullanılmaktadır. Fosfor belirlenmesinde uygulanan fotometrik yöntemler genel olarak iki ana grup altında toplanmaktadır. Bunlar: (a) Molibdofosforik mavi renk yöntemleri ve (b) Vanadomolibdofosforik sarı renk yöntemleridir.

Uygulamada kullanılmak üzere ayrıştırma verilen vanadomolibdofosforik sarı renk yönteminde, bitki örneğindeki fosfor miktarına göre oluşan sarı rengin ne olduğu kesin olarak bilinmemektedir. Kimi araştırmacılara göre sarı renk vanadat ve molibdatın oksijenlerinin PO_4 ile yer değiştirmelerinin sonunda oluşan Kroniojenik heteropoli bileşiğinden ileri gelmektedir. Sarı rengin oluştuğu ortamın asiditesi her ne kadar kritik değilse de, hidrojen iyonu konsantrasyonunun 0.5 N civarında olması önerilmiştir. Eğer hidrojen iyonu konsantrasyonu 0.2 N'den daha düşük olursa, ortamda fosfor bulunması dahi, fosfor bulunuyormuş gibi sarımsı-pırtakal bir renk oluşmaktadır. Ortamın hidrojen iyonu konsantrasyonu 1.6 N'in üzerinde olması halinde ise rengin oluşması gerilemektedir. Rengin oluştuğu ortamda fosfor konsantrasyonunun 0.8-20 ppm arasında değişmesinin vanadomolibdofosforik sarı renk yönteminde bir sakınca yaratmaması nedeniyle ikinci bir sulandırmağa çoğu kez gereksinime duyulmamaktadır. Öte yandan bu yöntemde renk 5 dakika içerisinde maksimum düzeyde

oluşmakta ve duraganlığını hemen hemen hiç yitirmemektedir. Analiz için alınan bitki çözeltisinde 400 ppm'e kadar bulunacak Cl'ın renk üzerinde olumsuz etki yapmadığı da saptanmıştır. Özdeş şekilde silisyumun da olumsuz etki yapmadığı buna karşın arseniğin belirgin biçimde olumsuz etki yaptığı saptanmıştır.

5.1. ARAÇ VE GEREÇLER

1. 50 ml ve 1000 ml'lik ölçü balonu,
2. 1, 2, 4, 5, 10 ve 15 ml'lik pipet
3. 430 milimikron ışık maksimumlu spektrofotometre ya da mavi filtrelili fotometre.

5.2. KİMYASAL MADDELER

1. Barton çözeltisi:

(a) Kimyaca arı 25 g amonyum molibdat, $(NH_4)_2Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, 400 ml arı suda çözünür. Çözünmeyi kolaylaştırmak için 50 °C'a kadar ısıtılır ve gerekirse süzülür.

(b) 1.25 g amonyum metavanat, NH_4VO_3 , 1000 ml'lik ölçü balonu içerisinde 300 ml kaynar arı suda çözünür. Oda sıcaklığına kadar soğuduktan sonra üzerine 250 ml konsantrasyonlu asit, ($d = 1.41$) konulur ve çalkalanır.

(c) Asidin konulmasından sonra oda sıcaklığına kadar soğutulmuş amonyum metavanadat çözeltisi üzerine çalkalayarak amonyum molibdat çözeltisi konulur. Arı su ile derecesine tamamlanır.

2. Standart fosfor çözeltisi:

1000 ml'lik ölçü balonu içerisinde 40 °C'da kurutulmuş 0.2196 g KH_2PO_4 bir miktar arı suda çözünür. Balon arı su ile derecesine tamamlanır ve çalkalanır. Bu çözelti 50 ppm P (50 µg P / ml) kapsar.

5.3. YÖNTEM

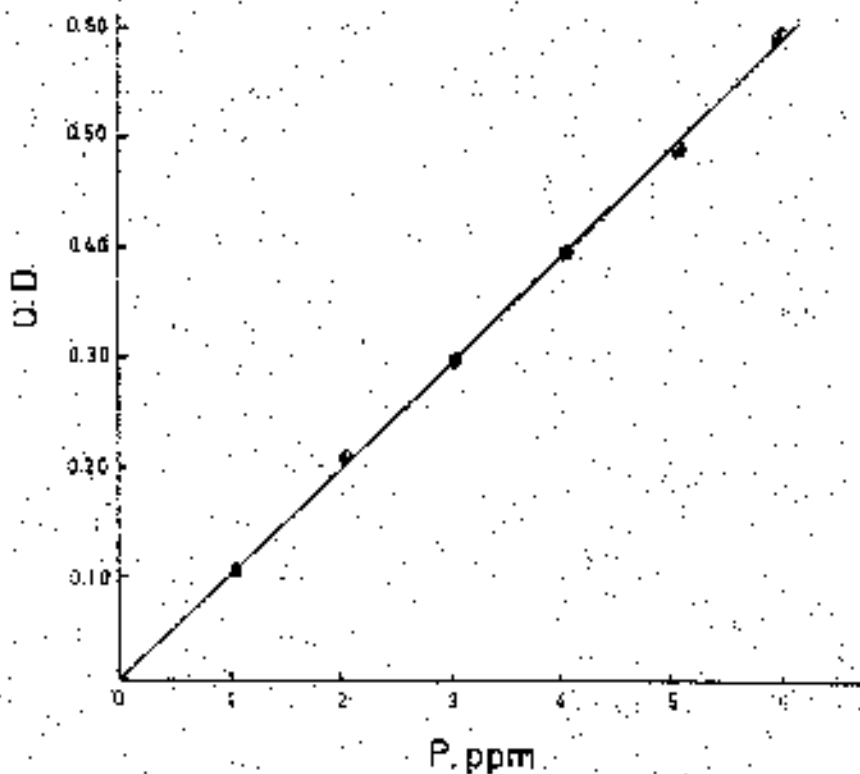
(a) 0.5 g bitki örneği 3.5.3. de ayrıntıları verilen kuru yakma ve 3.6.3. de ayrıntıları verilen yaş yakma yöntemlerinden biri ile yakılır ve işaret edildiği gibi son hacim arı su ile 100 ml'ye tamamlanır. Bu bitki çözeltisinden alınan 5 ml alikot 50 ml'lik ölçü balonuna konulur.

(b) Ölçü balonuna çözelti hacmi aşağı yukarı 40 ml olacak şekilde arı su konulur. Çalkalamak suretiyle son olarak 5 ml Barton çözeltisi

eklenir. Balon arı su ile derecesine tamamlanır ve çalkalanır. Borton çözeltisinin konulmasından 10 dakika sonra 430 milimikron ışık maksimumlu spektrofotometrede ya da mavi filtrelili fotometrede renkli çözeltinin ışık absorpsiyonu belirlenir.

5.4. STANDART KURVENİN HAZIRLANMASI

Bitki örneğinin yukarıdaki yöntemi ile yalnızca kimyasal maddeler kullanılmak suretiyle hazırlanan "tamk" arı su ile 100 ml'ye tamamlanır. Aynı bitki örneği belirlenmesinde kullanılan miktar kadar, 5 ml. bir seri 50 ml'lik ölçü balonuna tamk çözelti konulur. Daha sonra 50 ppm P kapsayan standart çözeltiden sıra ile 0, 1, 4, 6, 8, 10 ve 12 ml'lik kısımlar ölçü balonlarına konulur. Bu çözeltiler sıra ile konsantrasyonu 0, 1, 4, 6, 8, 10 ve 12 ppm P olan standartları oluştururlar. Bundan sonra 5.3.b'de bildirilen işlemler sıra ile uygulanmak suretiyle renkli çözeltilerin ışık absorpsiyonları belirlenir ve standart kurve hazırlanır (Şekil 5-1).



Şekil 5-1. Bitki örneklerinde fosfor belirlenmesinde kullanılan standart kurve örneği

5.5. HESAPLAMA

0.5 g bitki örneği yakılmış ve 100 ml'ye tanımlanmış olduğuna göre burada: 1. sulandırma etmeni $100 / 0.5 = 200$ olur. Bu çözeltiden alınan 5 ml'lik kısımda renk 50 m'lik ölçü balonunda oluşturulduğuna göre 2. sulandırma etmeni $50 / 5 = 10$ dir.

Toplam sulandırma etmeni $200 \times 10 = 2000$ dir.

Bitki örneğinde P, ppm $\frac{\text{O.D. (örnek için)} \times \text{Kurve etmeni} \times 1000}{\text{Toplam sulandırma etmeni}}$

$$\text{Bitki örneğinde P, \%} = \frac{\text{P, ppm}}{10000}$$

5.6. YÖNTEMİN ELEŞTİRİSİ

1. Fosfor belirlemelerinde bulaşma çoğunlukla büyük bir sorundur. Bu nedenle belitlemenin her aşamasında kullanılan kaban vb şeylerin temizliği üzerinde büyük bir titizlikle durmak gerekir. Pyrex camdan yapılmış kaplar aşağı yukarı % 0.7 arsenik kapsamaktadır. Arsenik NaHSO_4 ile indirgenmeğe uğradığı zaman fosfora özdeş tepkime verir. Bu nedenle laboratuvara yeni gelen pyrex cam kapların kullanılmadan önce bir gece kromik-sülfirik asit yıkama çözeltisi ile doldürülmüş olarak bırakılması gerekir. Temizlik işlerinde kullanılan sabun, vim vb çoğu deterjanlar da fosfor kapsar. Bu maddelerin kullanılmalarının mutlaka gerekli olması halinde kaplar, bir kez de 1:10 luk hidrasklorik asit yıkama çözeltisinden geçirilmelidir.

2. Fosfor analizlerinde kullanılan kimyasal maddeler, filtre kağıtları vb olanaklar içerdiği ölçüde fosfor kapsamamalıdır. Tükürükte fazla miktarda fosfor bulunduğu için ağız yolu ile pipetlerin kullanılmalarında özel bir dikkat gösterilmelidir. Öce yandan toz ve sigara küllü de fosfor belilemesi üzerine olumsuz etki göstermektedir.

3. Analizlerde kullanılan kirlı kapların kurumağa bırakılmadan yıkanmaları pek çok yönden yararlı olmaktadır. Kullanılan kapların aynı gün yıkanma olanağı yoksa bunların su ile dolu olarak bırakılması uygundur.

4. Standart fosfor çözeltileri buzdolabında saklanmalı ve mikrobiyal aktivite olanağına önlemek yönünden hazırlanmaları sırasında 1 litreye 5-10 damla toluen ya da kloroform karıştırılmalıdır.

5. Analizde kullanılan çözeltilerden herhangi birinin yinelenmesi halinde standart kurve yeniden hazırlanmalıdır. Günlük analizlerde ise standart kurvenin en az iki noktası kontrol edilmelidir.

6. Vanadat bileşiği sarı rengin daha belirgin bir şekilde oluşmasına yardımcı etmektedir.

7. Barton çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan HNO_3 yerine aynı miktar ve konsantrasyonda HCl , HClO_4 veya H_2SO_4 de kullanılabilir.

8. Fe^{3+} iyonunun olumsuz etki yapacak kadar yüksek bulunduğu hallerde renkli çözeltinin ışık absorpsiyonu 470 milimikronda belirlenmelidir.

9. Bitki örneklerinde belirlenen fosfor miktarının Çizelge 5-I de verilen bilgilerden de yararlanılarak değerlendirilebilir.

SORULAR

1. Fosfor belirlenmesinde fotometrik yöntemlerin kullanılmasındaki avantajı açıklayınız.
2. Hangi elementler fosfora özdeş şekilde tepkime göstermektedir?
3. Fosfor belirlenmesini olumsuz yönde etkileyen etmenleri açıklayınız.
4. Fosfor belirlenmelerindeki yıkama işlerinde sabun, vim, deterjan vb maddeler neden dikkatle kullanılmalıdır?
5. Standart çözelti hazırlarken bitki çözeltisine eşit miktarda tank çözeltinin konulması neden zorunludur?

Çizelge 5-1. Bitki örneklerinde belirlenen fosforun değerlendirilmesinde kullanılabilecek suar değerleri.

BİTKİ	Örneğin alındığı yer	Bilkiyi yağ, durgunlu ya da benzeri olindığı tarh	Bitki örneğinde P, % (Kuru madde üzerine göre)				Zehir etkisi görülmü
			Nüksanlık belirtilisi görülmü	Düşük	Orta	Yüksek	
Arpa	Dane	Hasat	0.32	—	0.44	—	—
Arpa	Dane	Hasat	—	0.15	0.40	0.54	—
Fasulye	Tedim	Hasat	—	0.26	0.63	0.78	—
Mısır	Yaprak	Pülaklı ve/veya zarda olinda kuluksözüm olunduktaki ilk yaprak	—	0.19	0.23-0.26	—	—
Sevyn fasulyesi	Yaprak	Çiçeklenme altınemü	0.19	0.22	0.26-0.27	—	—
Şeker pancarı	Yaprak	Hasat	—	0.20	0.21	—	—
Yonca	Yaprak	Orda bir çiçeklenme	—	0.19	0.55-0.53	—	—
Yulaf	Saman	Hasat	—	0.02	0.11	0.36	—
Yulaf	Dane	Hasat	—	0.15	0.34	0.53	—

6.

POTASYUM BELİRLENMESİ

Potasyumun fleymfotometrik olarak belirlenmesi yöntemi, bitki örneklerinin kuru veya yaş yakılmaları sonucu hazırlanan çözeltilerin ateşe püskürtülmeleri ile oluşan potasyuma özgü ışığı izale edilerek intensitesinin ölçülmesi esasına dayanmaktadır (Bkz: 2.4).

6.1. ARAÇ VE GEREÇLER

1. 500 ml ve 1000 ml'lik ölçü balonu.
2. 5, 10, 20 ve 50 ml'lik pipet
3. Fleymfotometre.

6.2. KİMYASAL MADDELER

1. *Standart Potasyum Ana Çözeltisi:*

105°C'de kurutulmuş potasyum klorürden, KCl, 1.9069 g tartılır ve 1000 ml'lik ölçü balonu içerisinde bir miktar arı suyla çözülür. Balon arı su ile derecesine tamamlanır. Bu çözelti 1000 ppm K (1000 µg K/ml) kapsar.

6.3. YÖNTEM

Öğütülmüş ve kurutulmuş bitki örneği 3.5.3. ile ayrıntıları verilen kuru yakma veya 3.6.3. de ayrıntıları verilen yaş yakma yöntemlerinden biri ile yakılır. İşaret edildiği gibi son hacim arı su ile 100 ml'ye tamamlanır. Bu çözeltilerden alınan bir kısımda potasyum, usulüne göre kullanılan fleymfotometrede belirlenir.

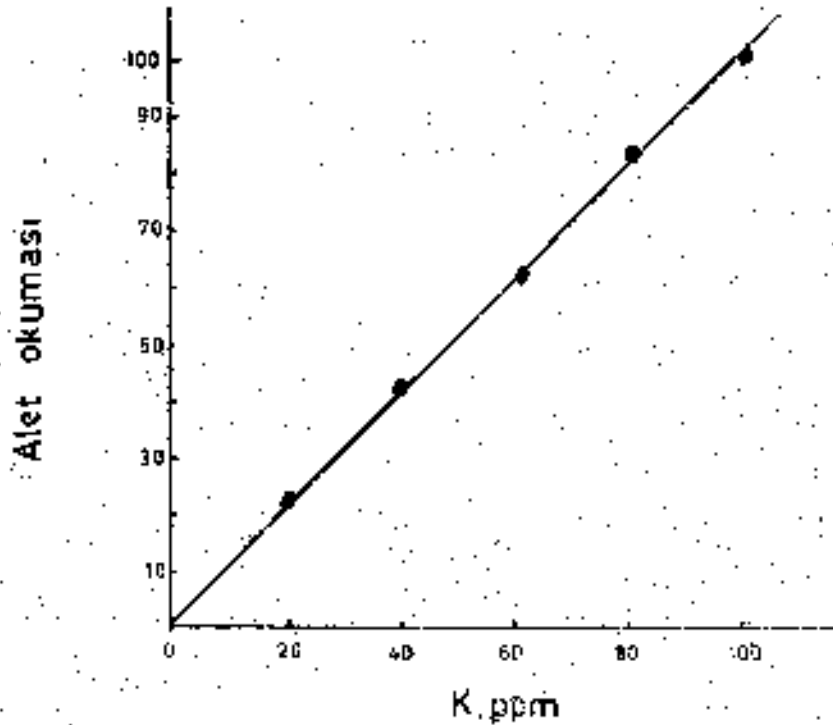
6.4. STANDART KURVENİN HAZIRLANMASI

Bir seri 500 ml'lik ölçü balonu içerisine ana standart potasyum çözeltisinden (6.2. 1) sırasıyla 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 45 ve 50 ml

konulur. Ölçü balonları arı su ile derecelerine tamamlanır. Bu standart çözeltiler sırasıyla 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 ve 100 ppm K kapsar. Ötc yandan bitki örneğinin yakıldığı yöntem ile yalnızca kimyasal maddeler kullanılmak suretiyle "tanık" hazırlanır ve arı su ile 100 ml'ye tamamlanır. Standart çözeltiler ve tanık çözeltisi, bitki çözeltisinde olduğu gibi Nefymetrometrede okunur (Bkz: 6.3.). Tanık çözeltisine ait alet okuması standart çözeltilere ait alet okumalarından çıkarılır. Milimetrik bölmeli bir grafik kağıdı üzerinde yatay eksene standart çözeltilerin K konsantrasyonları ve dikey eksene de alet okumaları işaretlenmek suretiyle standart kurve hazırlanır (Şekil 6-1).

6.5. HESAPLAMA

0.5 g bitki örneği yakılmış ve 100 ml'ye tamamlanmış olduğuna göre, burada sulandırma etmeni $100 / 0.5 = 200$ dir. Potasyum analizini doğrudan doğruya bu çözeltiden alınan bir kısım üzerinde yapıldığına göre:



Şekil 6-1. Bitki örneklerinde potasyum belirlenmesinde kullanılan standart kurve örneği.

Bitki örneğinde K, ppm = $\frac{\text{Bitki çözeltisi için alet okumasına ait kurvede bulunan ppm K} \times \text{Sulandırma etmeni}}{\text{Sulandırma etmeni}}$

$$\text{Bitki örneğinde K, \%} = \frac{\text{K, ppm}}{10000}$$

6.6. YÖNTEMİN ELESTİRİSİ

1. Bitki çözeltisinde potasyum miktarı yüksek ise uygun düzeylerde sulandırma yapılır. Standart çözeltilerde potasyum konsantrasyonlarının yükseltilmesi yoluna gidilmemelidir.

2. Yukarıda ayrıntıları verilen fleymfotometrik potasyum belirlenmesi yönteminde bitki çözeltisinde normal miktarlarda bulunan kation ve anyonların olumsuz etkileri söz konusu değildir.

3. Schir deneyinin ve havagazi basıncının sürekli olarak değiştiği yörelerde fleymfotometrelerin doğru bir şekilde kullanılması güçtür. Kısa zaman aralıklarında aynı bitki çözeltisi için alette ayrımlı okunmalar elde edilebilir. Bu nedenle analiz sonuçlarını standart kurveye dayanarak değerlendirmek hatalı olabilir. Böyle hallerde aşağıda seçilen yolun izlenmesi uygundur.

Analize başlarken standartlara ait alet okumaları yaklaşık olarak belirlenir. Analiz edilecek bitki çözeltisi alette okunduktan sonra, zaman yitirilmeden bitki çözeltisi okumasının altında ve üstünde okuma verecek standart çözeltiler için alet okuması belirlenir. Örneğin bitki çözeltisi için alet okuması 35 olsun. Örnek okumasından hemen sonra 30 ppm K standardı için alette 32 ve 40 ppm K standardı için ise 38 okuma belirlenmiş olsun. Buna göre analiz edilen bitki örneğinde K miktarı şu şekilde hesap edilir:

ppm K	Alet okuması
30	32
x	3
40	35
	6
	38

$$\frac{X}{3} = \frac{10}{6} \quad X = \frac{30}{6} = 5$$

30 + 5 = 35 ppm K (bitki çözeltisindeki K miktarı)
Bitki örneğindeki K, ppm 200 (Sülfürlüna elmeni) x 35 =
7000 ppm K

$$\text{Bitki örneğinde K, \%} = \frac{7000}{10000} = 0.70 \text{ dir.}$$

4. Kuru ve yaş yakılmış bitki örnekleri 100 ml'lik ölçü balonuna Whatman 42 ya da özdeş bir filtreden usulüne göre süzülme süreciyle aktarılmalı ve daha sonra ölçü balonu arı su ile derecesine tamamlanıp çalkalanmalıdır.

5. Yukarıda ayrıntıları verilen yöntem, Lange fleymfotometresi gibi doğrudan okunamayan yapıdaki fleymfotometreler içindir.

6. Bitki örneklerinde belirlenen potasyum miktarları Çizelge 6-1'de verilen bilgilerden de yararlanılarak değerlendirilebilir.

SORULAR

1. Fleymfotometrik analizlerde standart kurve hangi koşullarda kullanılmamalıdır?
2. Fleymfotometrik analizlerde potasyumun kurve kullanılmadan hesaplanmasını bir örnekle açıklayınız.

Çizelge 4-1. Bitki örneklerinin belirleme potansiyumun değerlendirilmesinde kullanılabilecek bazı değerler

BİTKİ	Çiçektin alındığı yer	Bilimsel adı, türü ve diğer sınıflandırma bilgileri	Bitki süretilen K, % (Kırmızı madde ile ilgili olarak)			
			Yükseklik	Orta	Yüksek	Zehirli bitkiler
Beyaz	Yaprak	Çiçekten önce 8. haftadan	—	1.30 (Kırmızı madde)	—	—
Çiçek	Saman	Hesap	0.53	1.78-2.73	—	—
Havran, deri	Toprak üstü otlar	Büyük süretilen bitki	0.60	1.62-2.68	—	—
Paslıya	Yaprak uyarı	% 10 çiçeklenmeden önce toprak uyarılarından	—	2.04	—	—
Mısır	Yaprak	Yaprak uyarı zamanında ot ile birlikte toprak uyarılarından	—	2.00	—	—
Pulbit	Yaprak uyarı	40-45. günkü bitki uyarı zamanında 4. ve 5. haftadaki toprak uyarı	2.50-4.50	4.50	—	—
Seker pancarı	Yaprak uyarı	Bitki uyarı zamanında toprak uyarı	—	2.50-9.00	—	—
Yonca	Toprak üstü otlar	Hesap	> 1.70	> 1.80	> 3.00	—

7.

SODYUM BELİRLENMESİ

Sodyum, bitki örnekleri kuru ve yaş olarak yakıldıktan sonra elde olunan bitki çözeltisinde belirlenebildiği gibi, bitki örnekleri doğrudan doğruya ekstrakte edilerek suretiyle de belirlenebilir. Bitki örneklerinden sodyumun ekstraksiyonu için çeşitli çözeltiler kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar bitki külünde ve bitki ekstraktında belirlenen sodyum miktarları arasında yakın bir ilişkinin bulunduğunu göstermiştir.

Aşağıda ayrıntıları verilen yöntem; ince öğütülmüş bitki örneğinin 0.24 N amonyum oksalat çözeltisi ile işleme tabi tutulması ve çözeltiyeye geçen sodyumun fleymfotometrik olarak belirlenmesi esasına dayanmaktadır.

7.1. ARAÇ VE GEREÇLER

1. 250 ml'lik Erlenmayer,
2. Huni,
3. Whatman 31 ya da özdeş filtre kağıdı,
4. 100 ml'lik plastik örnek saklama kabı,
5. 100 ml ve 1000 ml'lik ölçü balonları,
6. 2, 4, 10 ve 100 ml'lik pipet,
7. Fleymfotometre.

7.2. KİMYASAL MADDELER

1. Ekstrakt çözeltisi, 0.24 N amonyum oksalat:

1000 ml'lik ölçü balonunda 17 g amonyum oksalat, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, arı suda çözünür ve balon arı su ile derecesine tamamlanır.

2. Standart sodyum çözeltisi:

(a) Ana çözelti: 105°C'de kurutulmuş 1.8482 g sodyum nitrat, NaNO_3 , 1000 ml'lik ölçü balonunda arı suda çözünür ve balon arı su ile derecesine tamamlanır. Bu çözelti 500 ppm Na (500 µg Na/ml) kapsar.

(b) Çalışma çözeltisi: 500 ml ölçü balonu içerisinde 50 ml ana çözelti konulur ve 0.24 N amonyum oksalat çözeltisi ile balon derecesine tamamlanır. Bu standart çalışma çözeltisi 50 ppm Na (50 µg Na/ml) kapsar.

7.3. YÖNTEM

İnce öğütülmüş ve kurutulmuş bitki örneğinden 0.5 g tartılır ve 250 ml'lik Erlennmayere konular. Üzerine 100 ml 0.24 N amonyum oksalat çözeltisi konulur. Çalkalama makinasında 30 dakika çalkalanır. Sonra Whatman 31 ya da özdeş filtre kağıdı yardımı ile örnek saklama kabına süzülür. Usulüne göre kullanılan flüorimetreye ile süzükte sodyum belirlenir.

7.4. STANDART KURVENİN HAZIRLANMASI

Bir seri 100 ml'lik ölçü balonlarına standart sodyum çalışma çözeltisinden (7.2, 2b) 0, 4, 8, 12, 16 ve 20 ml konulur ve balonlar derecelerine 0.24 N amonyum oksalat çözeltisi ile tamamlanır. Bu standart çözeltiler sırası ile 0, 2, 4, 6, 8 ve 10 ppm Na kapsar. Hazırlanan standart çözeltiler süzükte olduğu gibi ayrı ayrı flüorimetrede okunur. Milimetrik bölmeli, bir grafik kağıdı üzerinde yatay eksene standart çözeltilerin sodyum konsantrasyonları ve dikey eksene de alet okumaları işaretlenerek standart kurve hazırlanır (Bkz: Şekil 6-1).

7.5. HESAPLAMA

0.5 bitki örneği 100 ml amonyum oksalat çözeltisinde ekstrakte edildiğine göre burada: 1. sulandırma etmeni $100/0.5 = 200$ dür.

Bitkide ekstrakte edilebilir Na, ppm = Süzük için kurveden bulunan ppm Na x Sulandırma etmeni

$$\text{Bitkide ekstrakte edilebilir Na, \%} = \frac{\text{Na, ppm}}{10000}$$

7.6. YÖNTEMİN ELEŞTİRİSİ

1. Ekstrakte edilebilir sodyum kapsamı yüksek olan bitki örneklerinden analiz için daha az alınabilir. Ancak ekstrakte edilebilir sodyum kapsamları düşük olan bitki örneklerinin analizlerinde örnek miktarı 0.5 g'dan daha fazla artırılmamalı. Bunun yerine sodyum konsantrasyonu düşük standartlarla çalışılmalıdır.

2. Bitki örnekleri 0,84 mm (20 mesh) incelikte ve düzgün bir şekilde öğütülmelidir. Örnekler arasında öğütülme inceliklerindeki ayrılıklar sonuç üzerinde olumsuz yönde etki yapar.

3. Süzükte kısa süre içerisinde bakteriyel aktivite başlar. Bu nedenle her gün bağlanan analizler bitirilmelidir. Hiç bir zaman analizi yapılmak üzere süzükler erresi güne bırakılmamalıdır.

4. Süzme yerine dakikada 4000 devir yapan santrifüj kullanılabilir.

5. Süzüğün ilk 5 lü ml'lik kısmı atılmalıdır.

6. Sodyumun her yerde ve her şeyde az ya da çok bulunması nedeniyle, sodyum buluşmasından dikkatle kaçınılmalıdır. Adı camdan yapılmış kaplar sodyum içerirler. Bu nedenle sodyum belirlemelerinde Pyrex ya da özdeş kaplar kullanılmalıdır.

7. Şehir suyunun ve havagazi basıncının sürekli olarak değiştiği yörelerde flaymofotometre çalışmaları 6.6. 3 de belirtildiği şekilde yapılmalıdır.

8. Yukarıda ayrıntıları verilen yöntemle elde olunan bitki ekstraktında sodyumla birlikte, istenilmesi halinde, potasyum da belirlenebilir. Bitki ekstraktında sodyum ve potasyum için ayrı ayrı standart çözeltiler kullanılabilir gibi, içerisinde belli miktarlarda Na ve K kapsayan ortak standart çözeltiler de kullanılabilir. Sodyum ve potasyumu birlikte kapsayan ortak standart çözeltiler şu şekilde hazırlanabilir:

Önce 6.2. de açıklandığı şekilde 1000 ppm K (1000 µg K / ml) kapsayan standart potasyum ana çözeltisi hazırlanır. Sonra 7.2. 2a da açıklandığı gibi 500 ppm Na (500 µg Na / ml) kapsayan standart sodyum ana çözeltisi hazırlanır. Anılan bu standart ana çözeltilerden yararlanılarak değişik miktarlarda sodyum ve potasyumu birlikte kapsayan standartların hazırlanışı Çizelge 7-1 de gösterilmiştir.

Çizelge 7-1. Sodyum ve potasyumu birlikte kapsayan ortak standart çözeltilerin hazırlanması

Standart çözeltilerde Na, ppm	Standart çözeltilerde K, ppm	Alınacak miktar, ml		Solu hacmi, ml
		500 ppm Na çözeltilisinden	1000 ppm K çözeltilisinden	
0	0	0	0	500
1	10	1	5	500
2	20	2	10	500
3	30	3	15	500
4	40	4	20	500
5	50	5	25	500
6	60	6	30	500
7	70	7	35	500
8	80	8	40	500
9	90	9	45	500
10	100	10	50	500

Standart çözeltilerde son hacim 0,24 N sodyumu asetat çözeltisi ile tamamlanır

SORULAR

1. Sodyum belirlenmesinde kullanılacak cam kaplar için önem nedir?
2. Ekstraksiyon yöntemi ile sodyum belirlenmesinde analizlerin günü gününe bitirilmesi neden istenir?
3. Bitki örneğinin öğütülme inceliği ekstraksiyon yönteminde neden önemlidir?
4. Analizde kullanılan bitki örneği miktarı neden belli sınırlar üzerinde alınmalıdır?
5. Sodyum ve potasyumu belirlenmeleri yapılacak örnekler için ortak standart kullanılmasıyla yararları nelerdir?

8.

KALSİYUM BELİRLENMESİ

Kalsiyumun, yaş ya da kuru yakma sonucu elde edilen bitki çözeltilisinin Versen (EDTA) ile titrasyonu suretiyle belirlendiği yöntem, fleymfotometrik yöntemden sonra uygulanması en basit ve hızlı olan yöntemdir. EDTA (*Etilen diamin tetraasetik asit*) iyi bilinen bir kilyet olup, ticari ismi Versen ya da Sosekstrindir. Kilyetler metallere şuda çözülmüş halde immobil bileşik oluşturan organik bileşiklerdir. Versen (EDTA) çeşitli çok değerli katyonlarla olağanüstü güçte kompleks oluşturma gücüne sahiptir.

EDTA ile metal iyonlarının titrasyonlarında son nokta genellikle metallere karşı duyarlı bir indikatör ile belirlenmektedir. Metallere karşı duyarlı indikatörler de gerçekte bir kilyet olup, metallere bağılanlıkları zaman bağımsız hallerindekinden ayrıntılı bir renk oluşturmaları. İndikatör görevini yapabilecek pek çok materyal bulunmasına karşın EDTA titrasyonunda bunların yalnız bir kaçında yararlanabilmektedir. Çünkü EDTA titrasyonunda indikatörlerin önemli kimi kusurları yerine getirmeleri gerekmektedir. Örneğin oluşan renk kullanılan indikatöre özgü olmak, olanağın elverdiği ölçüde interferansa az uğramalı ve metallere bağlandıkları zaman bağımsız haldeki renklerinden tamamen ayrıntılı bir renk oluşturmaları. İndikatörün konulmasından sonra tepkime hızlı olmalı ve titrasyonda son nokta açık bir şekilde görülebilmelidir. Bu arada metal indikatör kompleksi son noktada açık bir renk değişikliğini ortaya çıkartarak dercede duran olmalı, ancak bu duranlık durumu EDTA metal komplekslerine göre daha az olmalıdır. Son olarak yukarı-

daki hususlar titrasyonun yapıldığı pH şartları içerisinde de geçerli olmalıdır.

8.1. ARAÇ VE GEREÇLER

1. 2, 3, 5 ve 10 ml'lik pipet,
2. 100 ml ve 1000 ml'lik ölçü balonu,
3. 7,5-10 cm çapında porselen kapsül,
4. 0.02 ml'ye bölmeli ve 10 ml kapasiteli mikrobüret,
5. Magnetik karıştırıcı,
6. Titrasyon kumbası ve 7.50 ml'lik ölçü silindiri.

8.2. KİMYASAL MADDELER

1. Sodyum hidroksit-sodyum siyanit çözeltisi:

Bir litre arı suda 80 g NaOH çözünür. Soğuluktan sonra çözeltiye 10 g sodyum-siyanit konulur ve karıştırılır.

2. Triethanolamin çözeltisi, 1:1 lik:

Bir hacim triethanolamin çözeltisi bir hacim arı su ile karıştırılır.

3. Calcein indikatörü:

0.2 g calcein 25 ml 0.01 N sodyum hidroksit içerisinde çözünür ve arı su ile 1000 ml'lik ölçü balonunda derecesine tamamlanır.

4. Standart kalsiyum çözeltisi, 0.01 N:

1000 ml'lik ölçü balonunda 30 ml 1 N HCl içerisinde 0.500 g kimyaca arı kalsiyum karbonat, CaCO_3 çözünür ve arı su ile derecesine tamamlanır. Bu çözeltinin her bir mililitresinde 0.01 miliekivalan veya 0.20 miligram kalsiyum ($200 \mu\text{g Ca / ml}$) bulunmaktadır.

5. EDTA çözeltisi, 0.01 N:

1000 ml'lik ölçü balonu içerisinde bir miktar arı suda 1.9-g disodyum dihidrojen etilen diamin tetraasetat dihidrat (molekül ağırlığı 372 g) çözünür ve ölçü balonu arı su ile derecesine tamamlanır. Zaman zaman bu çözeltinin gerçek normalitesi standart kalsiyum çözeltisine göre aşağıdaki şekilde belirlenmelidir.

Porselen kapsüle 5 ml standart kalsiyum çözeltisi konulur ve arı su ile son hacim 50 ml'ye getirilir. 2 ml % 50'lik triethanolamin çözeltisi konulur ve karıştırılır. Sonra 3 ml sodyum hidroksit-sodyum siya-

nal çözeltisi ile 1 damla calcein indikatörü konular ve uygun ışık altında EDTA çözeltisi ile titre edilir. Son noktada ortamın rengi yeşilden açık kahverengine dönüşür. Tanık titrasyonunda standart kalsiyum çözeltisi kullanılmadığı öteki işlemler aynen yürütülür ve EDTA çözeltisinin gerçek normalitesi aşağıda gösterildiği şekilde belirlenir:

$$N_1 \times ml_1 = N_2 \times ml_2$$

$$0.01 \times 5 = N_2 (A - B)$$

Burada: $N_1 = \frac{0.05}{A-B}$

$N_2 =$ EDTA çözeltisinin gerçek normalitesi

$A =$ Titrasyonda kullanılan EDTA miktarı, ml

$B =$ Tanık titrasyonunda kullanılan EDTA miktarı, ml

8.3. YÖNTEM

Öğütülmüş ve kurutulmuş bitki örneğinden 0.5 g 3.5.3. de ayrıntıları verilen kuru yakma ve 3.6.3. de ayrıntıları verilen yaş yakma yöntemlerinden biri ile yakılır ve süzülerek 100 ml'ye tamamlanır. Bu bitki çözeltisinden 5 ml'lik kısım porselen kapsüle konular ve son hacim arıtma suyu ile 50 ml'ye getirilir. Üzerine 2 ml % 50'lik triethanolamin çözeltisi konular ve karıştırılır. 3 ml sodyum hidroksit-sodyum siyanit çözeltisi ile bir damla calcein indikatörü konular ve EDTA çözeltisi ile titre edilir. Son noktada çözeltinin rengi yeşilden açık kahverengine dönüşür. Kalsiyum fosfatın tamamıyla çözündüğünden emin olabilmek için son noktada 0.5-1.0 ml kadar fazladan EDTA çözeltisi konular ve 1 dakika kadar karıştırılır. Sonra fazla EDTA çözeltisi standart kalsiyum çözeltisi ile yeşil renk elde edilene değin geriye titre edilir. Tekrar EDTA çözeltisi ile ortam kahverengi oluncaya değin titrasyon sürdürülür. Titrasyonda kullanılan toplam EDTA çözeltisi miktarı ile standart kalsiyum miktarı not edilir.

Bitki örneği kullanılmadan hazırlanan tanık çözeltisinde aynen bitki çözeltisinde olduğu gibi titrasyon yapılır. Kullanılan toplam EDTA miktarı ile standart kalsiyum miktarı belirlenir.

8.4. HESAPLAMA

0.5 g bitki örneği yakıldıktan sonra 100 ml'ye tamamlanmıştır. Bu bitki çözeltisinden alınan 5 ml'lik kısımda yapılan analizde miliekvivalent olarak kalsiyum şu şekilde hesaplanabilir:

$$\text{Ca, m.e.} = \left[(\text{Toplam kullanılan EDTA, ml Tanık için kullanılan EDTA, ml}) \times \text{EDTA'nın normalitesi} - (\text{Standart kalsiyum çözeltisi, ml} \times 0.01) \right]$$

Bir miliekiyalan kalsiyum $\frac{40}{2} = 20$ mg olduğuna göre, bitki

örneğinde bulunan yüzde olarak kalsiyum şu şekilde hesaplanabilir:

$$\text{Bitki örneğinde Ca, \%} = \frac{\text{Miliekiyalan kalsiyum} \times 20}{\text{Titrasyonda kullanılan bitki çözeltisinin karşıtı olan bitki örneği miktarı, mg}} \times 100$$

Titrasyonda alındığı bildirilen 5 ml lik bitki çözeltisi 25 mg bitki örneğinin karşıtıdır.

8.5. YÖNTEMİN ELEŞTİRİSİ

1. Analizde kullanılan cam kaplar 1:10'luk hidroklorik asit yıkama çözeltisinden geçirilmelidir. Yıkama işleminde kullanılan sabun ve musluk suyundaki kalsiyum cam kaplar üzerinde ince bir tabaka halinde yapışmakta ve bu, analizi olumsuz yönde etkilemektedir.

2. Titrasyonda ışık durumu dikkatle kontrol edilmeli ve son noktaya yaklaşılırken her bir damla EDTA çözeltisinin konulmasından sonra 5-10 saniye beklenilmelidir.

3. Fe, Mn, Zn, ve Cu yönteminde uygulanan indikatör ile tepki-meye giderek interferans yapar. Bunun sonucu olarak son nokta açık olarak görülmeyebilir. Bitki örneklerinde bulunan Zn ve Cu'nun interferansları siyanit ile yeterli bir şekilde giderilmektedir. Öte yandan Fe ve Mn'nun interferansları da triethanolamin ile başarılı bir şekilde giderilmektedir.

4. Titrasyonda kullanılan bitki çözeltisinde 2 mg'a değin Fe ve 0.3 mg'a değin de Mn interferans yapmamaktadır. Titrasyonda 100 mg bitki örneğine karşıtı olan miktarda kullanılacak bitki çözeltisindeki Fe ve Mn interferansı genellikle bir sorun oluşturmamaktadır.

5. Kimi hallerde demirin interferansı gözle de görülebilmektedir. Örneğin triethanolamin ve sodyum hidroksit-sodyum siyanit çözeltisi konulduğu zaman çözelti koyu sarı bir renk göstermektedir.

Bu durum çözeltide fazlaca bulunan demirden ve demirin interferensinden ileri gelmektedir. Manganyun interferensi halinde ise çözeltinin rengi yeşil olmaktadır. Bu yüzden son noktada renk değişmesi açıkça görülememektedir.

6. Çeşitli elementlerin interferanslarını en az düzeye indirebilmek için titrasyonda olanakların elverdiği ölçüde az bitki çözeltisi kullanılmaktadır.

7. Bitki örneklerinde fazlaca bulunan fosfor, alkalim ortamda kalsiyum ile çökelir. Son noktada az ve belli miktarlarda EDTA çözeltisi konulduktan sonra bir iki dakika çözeltinin karıştırılması kalsiyumun tamamının, bağımsız hale geçen EDTA'ya bağlanmasına yol açar. Fazladan konulan EDTA çözeltisinin miktarı standart kalsiyum çözeltisi ile geriye titre edilerek bulunmakta ve EDTA ile tekrar titrasyon ile son nokta tam olarak belirlenebilmektedir.

8. Bitki örneklerinde belirlenen kalsiyum miktarları Çizelge 8-1 de verilen bilgilerden de yararlanılarak değerlendirilebilir.

SORULAR

1. EDTA yönteminin uygulanmasında göz önünde bulundurulacak hususlar nelerdir?
2. EDTA yöntemlerinde kullanılacak indikatörlerin önemini açıklayınız.
3. Kalsiyum belirlenmesinde kullanılan cam kapların yıkama asidinden geçirilme zorunluğunu açıklayınız.
4. Demir ve Mn'in interferensi ortamın renginden nasıl anlaşılır?
5. Interferanslar en az düzeye nasıl indirilebilir?
6. Titrasyonda son noktaya yaklaşıldıkça EDTA çözeltisinin çok yavaş konulmasının ve beklenilmesinin nedenini açıklayınız.
7. Zn ve Cu'nun interferansları nasıl giderilmektedir?

Çizelge 8 1. Bitki örneklerinde belirlenen kalsiyumun değerlendirilmesinde kullanılacak sınıy değerleri

BİTKİ	Örnekten alındığı yer	Bilgiye sahip durumu ve ölçümlü alındığı tarih	Bitki kusurunda Ca, % (Kuru maddede alkolik ekstrakt)			
			Nekrozmik belirtileri gösterir	Diğer	Orta	Yokacak
Buğday	Toprak üstü organları	Genel bitki	0.14	—	1.58	—
Yulaf	Yaprak	57 günlük	0.23	—	1.55	—
Arpacık	Toprak üstü organları	15 Temmuz	0.18-0.32	—	0.58-0.43	—
Soya fasulyesi	Toprak üstü organları	Çiğdemden 40 gün sonra	0.05-0.29	<0.30	0.40-0.70	—
Şeker pancarı	Yaprak sapı	Tri sını ölçülmemiş tüm gelişmiş yaprak	0.04-0.10	—	0.20-2.30	—
Yorcan	Toprak üstü organları	Çiçeklenme	—	1.01	1.16-2.23	—
Yulaf	Toprak üstü organları	Genel bitki	0.43	—	1.10	—

9.

MAGNEZYUM BELİRLENMESİ

Ayrıntıları aşağıda verilen yöntemde tiazol sarısı ile tepkimeye girecek renkli bir bileşik oluşturan magnezyum, renk intensitesinden yararlanılarak belirlenmektedir. Tiazol sarısı fotometrik yöntemleri, son yıllarda magnezyum belirlenmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Tiazol sarısı ile tepkimeye giren magnezyum, fotometrik belirlemeye olanak veren renkli bir bileşiği oluşturmaktadır. Başka yöntemlere göre aşağıda ayrıntıları verilen yöntemle göreceli olarak daha az miktarlardaki magnezyum başarılı bir şekilde belirlenebilmektedir.

9.1. ARAÇ VE GEREÇLER:

1. 1, 2, 3, 4, 5, 10 ve 25 ml'lik pipet,
2. 50 ml, 100 ml, 250 ml ve 500 ml'lik ölçü balonu,
3. Spektrofotometre veya fotometre.

9.2. KİMYASAL MADDELER:

1. *Tiazol sarısı çözeltisi, % 0,1 lik:*
100 ml'lik ölçü balonunda bir miktar arı suda 0,100 g tiazol sarısı çözünür ve balon arı su ile dercesine tamamlanır. Bu çözelti renkli sitede ve 0°C'de saklanmalıdır.
2. *Hidroksilamin hidroklorür çözeltisi, % 5 lik:*

Bir miktar arı suda 25 g hidroksilamin hidroklorür, $H_2NOH \cdot HCl$, çözünür ve son hacim arı su ile 500 ml'ye tamamlanır.

3. *Sodyum hidroksit çözeltisi, 2.5 N:*

Bir miktar arı suda 50 g sodyum hidroksit, $NaOH$, çözünür ve son hacim arı su ile 500 ml'ye tamamlanır.

4. *Nişasta çözeltisi, % 2'lik:*

Çözünabilir haldeki 2 g nişasta bir miktar arı su ile ıslatılır ve bu, 100 ml kaynar arı suyun üzerine konular, karıştırılır. Soğutulduktan sonra bulamklık görülürse süzülür. Bu çözelti gereksinime duyuldukça her gün yeniden hazırlanmalıdır.

5. *Denge çözeltisi:*

10 ml konsantre hidroklorik asit, HCl $d = 1.19$, karıştırılmış bir miktar arı suda 3.7 g kalsiyum klorür, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 0.74 g alüminyum sülfat, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, 0.36 g mangan klorür, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ve 0.60 g sodyum fosfat, Na_2PO_4 , çözünür ve son hacim arı su ile 1000 ml'ye tamamlanır.

6. *Nişasta denge çözeltisi:*

Yeni hazırlanmış bir hacim nişasta çözeltisi ile bir hacim denge çözeltisi karıştırılır.

7. *Standart magnezyum çözeltisi:*

(a) *Stok çözelti:* 250 ml'lik ölçü balonunda ve 10 ml konsantre hidroklorik asit, HCl $d = 1.19$, karıştırılmış 100 ml arı suda 250 mg kimyaca arı magnezyum metali çözünür ve ölçü balonu arı su ile derecesine tamamlanır. Bu stok çözelti 1000 ppm Mg (1000 μg Mg / ml) kapsar.

(b) *Çalışma çözeltisi:* 1000 ml'lik ölçü balonuna 25 ml stok çözelti konular ve ölçü balonu arı su ile derecesine tamamlanır. Bu çalışma çözeltisi 25 ppm Mg (25 μg Mg / ml) kapsar.

9.3. YÖNTEM

(a) Öğütülmüş ve kurutulmuş bitki örneğinden 1 gram 3.5.3. de ayrıntıları verilen kuru yakma ve 3.6.3. ile ayrıntıları verilen yaş yakma yöntemlerinden biri ile yakılır. Süzülerek 100 ml'ye tamamlanır. Bu bitki çözeltisinden 5 ml'lik kısım 50 ml'lik ölçü balonuna konular.

(b) Ölçü balonuna daha sonra sıra ile 1 ml hidroksilamin hidroklorür, 5 ml nişasta-denge çözeltisi ve tam 1 ml tiazol sarı çözeltisi ko-

nulur. Her bir çözeltinin konulmasından sonra ölçü balonu çalkalanarak iyice karıştırılır. Sonra 5 ml 2.5 N sodyum hidroksit çözeltisi konulur. Çalkalanır ve ölçü balonu arı su ile derecesine getirilir; tekrar çalkalanır. 10-30 dakika sonra 525 milimikron ışık maksimumlu spektrofotometrede veya yeşil filtrelili fotometrede renkli çözeltinin ışık absorpsiyonu belirlenir.

9.4. STANDART KURVENİN HAZIRLANMASI

Bitki örneğinin yakıldığı yöntem ile yalnız kimyasal maddeler kullanılmak suretiyle hazırlanan renk, arı su ile 100 ml'ye tamamlanır. Aynen bitki çözeltisi analizinde kullanılan miktarlar kadar tanık çözeltisi, bir seri 50 ml'lik ölçü balonuna konulur. Sonra standart magnezyum çalışma çözeltilisinden (9:7., b) 50 ml'lik ölçü balonlarına sıra ile 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, ve 6 ml konulur. Bu çözeltiler sıra ile konsantrasyonları 0, 0.25, 0.50, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 ve 3.0 ppm Mg olan standartları oluşturacaktır. Bundan sonra 9.3., b de bildirilen işlemler sıra ile uygulanmak suretiyle renkli standart çözeltilerin ışık absorpsiyonları belirlenir ve standart kurve hazırlanır.

9.5. HESAPLAMA

1 gram bitki örneği yakılmış ve 100 ml'ye tamamlanmış olduğuna göre 1. sulandırma etmeni $100 / 1 = 100$ dür. Bu bitki çözeltisinden alınan 5 ml'lik kısımda ve 50 ml'lik ölçü balonunda renk oluşturduğuna göre 2. sulandırma etmeni $50 / 5 = 10$ dir.

Toplam sulandırma etmeni ise $100 \times 10 = 1000$ dir.

Bitkide Mg, ppm = O.D. (örnek için) x Kurve etmeni x Toplam sulandırma etmeni

$$\text{Bitkide Mg, \%} = \frac{\text{Mg, ppm}}{10000}$$

9.6. YÖNTEMİN ELEŞTİRİSİ

1. Nişasta çözeltisi, magnezyum-tiazol sarısı kompleksinin rengini sabitletme için kullanılmıştır.

2. Denge çözeltisi, kimi elementlerin interferansını önlemek için kullanılmıştır. Ca, Al, Mn ve P magnezyum tiazol sarısı kompleksinin renk intensitesi üzerine önemli etkiye sahiptir. Anılan elementleri bitki çözeltilerine göre çok daha fazla miktarlarda kapaayan denge çözeltisi, tanık ve standart çözeltilere de konulmak suretiyle, bitkilerde bu elementlerin değişik miktarlarda bulunmalarından dolayı analizde ortaya çıkan ayrıntı etkiler en az düzeye indirilmiştir.

3. Tiazol sarısı, titan sarısının çoğunlukla aynı veya benzeridir. Değişik firmalar tarafından satışı çıkarılan tiazol sarısı kimi hallerde ayrımlılık göstermektedir. Bu durum analizlerde dikkate alınmalıdır.

4. Nişasta çözeltisi berrak olmalıdır. Bulanıklık analizde olumsuz etki gösterir.

5. Magnezyum içeriğine göre yakılmak için alınan bitki örneği miktarı ve gerekse analiz için alınan bitki çözeltisi miktarı değiştirilebilir.

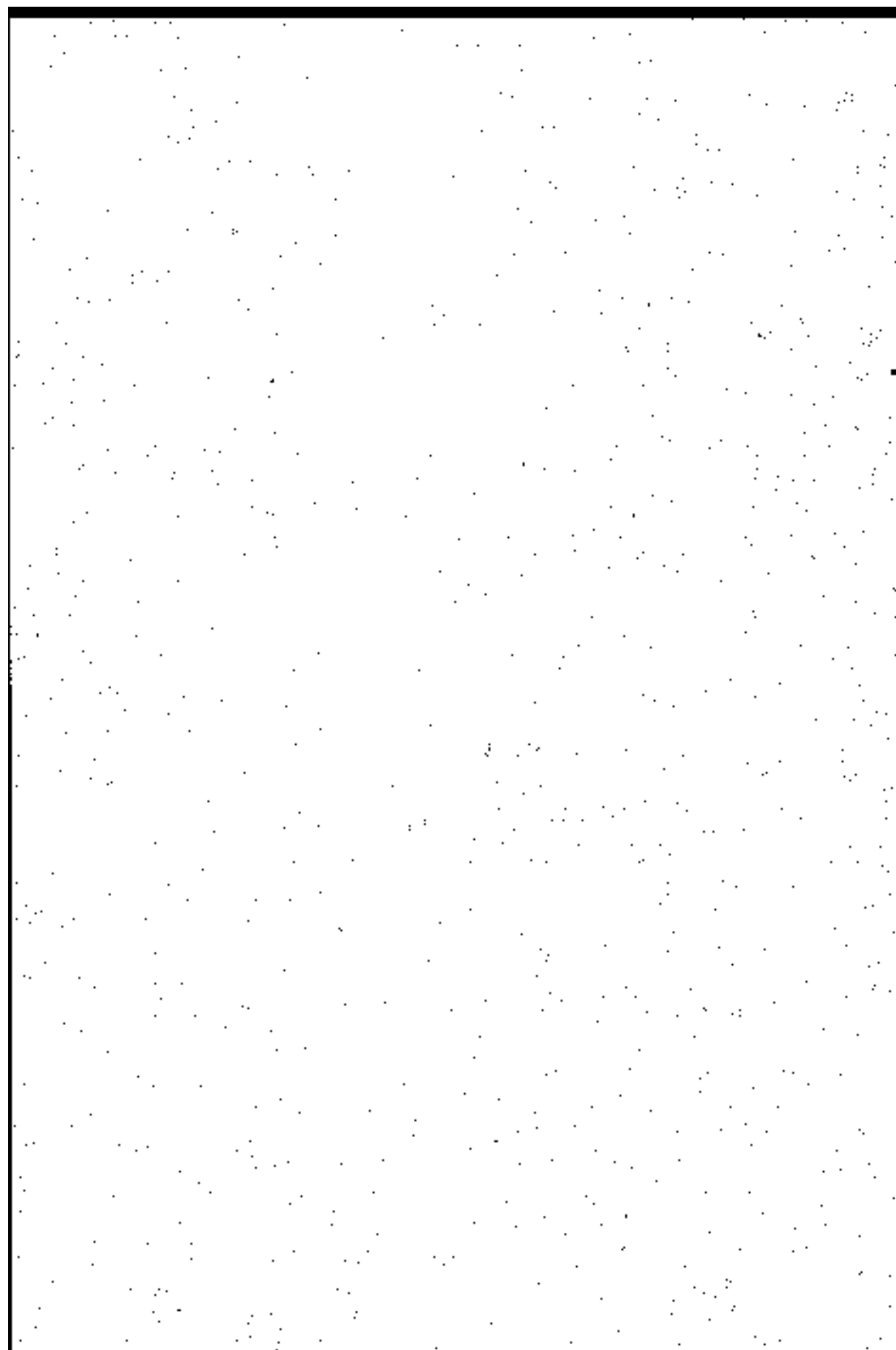
6. Bitki örneklerinde belirlenen magnezyum miktarları Çizelge 9-1 de verilen bilgilerden de yararlanılarak değerlendirilebilir.

SORULAR

1. Nişasta çözeltisinin işlevi nedir; neden berrak olmalıdır?
2. Denge çözeltisinin işlevlerini açıklayınız.
3. Ayrımları verilen yöntemin esası nedir?
4. Bitki örneklerinde Mg'un nasıl hesaplandığını bir örnekle gösteriniz.

Çizelge 9-4, Bitki örneklerinde belirlenen magnezyumun dağılımıdır. Tablo kullanılarak sınır değeri için hesaplanabilir.

BİTKİ	Örneğin alındığı yer	Bikim yılını, durumu ve örnek alındığı tarih	Bitki örneğinde Mg, % (Kısmi maddelerde sınıra değeri)				
			Noksanlık belirtilen yerler	Düşük	Orta	Yüksek	Zehir etkisi görülür
Buğday	Yapraklar		0.102-0.126	—	0.156-0.168	—	—
Çavdar	Bitki	Nisan-Mayıs	0.12-0.34	—	0.19-0.56	—	—
Mısır	Yaprak	—	0.12	—	0.23-0.35	—	—
Potates	Yaprak	Temmuz	0.16-0.33	—	0.40-0.86	—	—
Soya fasulyesi	Yaprak ayası	—	0.30	—	0.59	—	—
Şeker pancarı	Yaprak kısmı	Boşun gelişmiş ve foto gelişmiş yaprakta	0.025-0.050	—	0.10-2.50	—	—
Yulaf	Bitki	Nisan-Mayıs	0.10-0.39	—	0.18-0.52	—	—



10.

KÜKÜRT BELİRLENMESİ

Türbidimetrik yöntemlerle kükürt belirlenmesi son yıllarda yaygın bir şekilde uygulanmaktadır. Türbidimetrik yöntemlerde esas baryum sülfat halinde kükürt çökerken ortamda oluşan türbiditenin (bulanıklığın) ışık absorpsiyonunu ölçmektir. Bitki çözeltilerinde oluşan türbidite ile standart kükürt çözeltilerinde oluşan türbidite karşılaştırılmak suretiyle bitki örneğinde bulunan kükürt miktarı hesaplanmaktadır.

Türbidimetrik yöntemler genellikle uygulamaları kolay ve duyarlıdır. Bu yöntemlerde en önemli güçlük, çeşitli elementlerin interferansları nedeniyle baryum sülfat türbiditesinin her zaman aynı koşullarda oluşmasının sağlanamamasından ileri gelmektedir.

Türbidimetrik yöntemlerde baryum klorür kristallerinin miktar ve büyüklükleri, ortamın asiditesi, çalkalama zamanı ve hızı, sıcaklık, türbiditenin oluştuğu kabın hacmi ve bekleme süresi sonuç üzerine etkilidir. Analiz etmenlerinin analiz süresince ve elden geldiğince standartlaştırılması istenir.

10.1. ARAÇ VE GEREÇLER

1. 1, 2, 3, 4, 5 ve 10 ml'lik pipet,
2. 25 ml ve 1000 ml'lik ölçü balonu,
3. Küçük himi,
4. Whatman 42 filtre kağıdı
5. Spektrofotometre veya fotometre.

10.2. KİMYASAL MADDELER

1. Amonyum asetat çözeltisi, 2N:

Bir miktar arı suda kimyaca arı 144 g amonyum asetat, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, çözünür ve arı su ile 1000 ml'lik ölçü balonunda derecesine tamamlanır.

2. Çam sakızı çözeltisi, % 0,25 lik:

100 ml sıcak arı suda 0,25 g çam sakızı çözünür. Bulamklik görülürse süzülür.

3. Kristal baryum klorür:

Baryum klorür kristalleri, BaCl_2 , 0,50 mm (35 mesh)'lik elekten geçecek ve 0,25 mm (60 mesh)'lik elek üzerinde kalacak şekilde parçalanır.

4. Standart kükürt çözeltisi:

1000 ml'lik ölçü balonunda bir miktar arı suda 0,5375 g kimyaca arı kalsiyum sülfat, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, çözünür ve ölçü balonu arı su ile derecesine tamamlanır. Bu çözelti 100 ppm S (100 µg S / ml) kapsar.

10.3. YÖNTEM

(a) Öğütülmüş ve kurutulmuş bitki örneğinden 0,5 gram 3,6,3. de ayrıntıları verilen yaş yakma yöntemi ile yakılır. Süzülerek 100 ml'ye tamamlanır. Bu bitki çözeltisinden alınan 10 ml'lik kısım 25 ml'lik ölçü balonuna konular.

(b) Ölçü balonuna 5 ml amonyum asetat çözeltisi konular. Bu durumda ölçü balonundaki çözeltinin pH'sı aşağı yukarı 5,0 olmalıdır. Sonra küçük huni yardımıyla 1 g özel olarak hazırlanmış baryum klorür konular ve hemen 1 dakika çalkalanır. Ölçü balonuna 1 ml çam sakızı çözeltisi karıştırılır ve tekrar çalkalanır. Arı su ile balon derecesine tamamlanır. 5 dakika sonra türbit çözeltinin ışık absorpsiyonu 430 milimikrom ışık maksimumunu spektrofotometrede ya da mavj filitreli fotometrede belirlenir.

10.4. STANDART KURVENİN HAZIRLANMASI

Bitki örneğinin yakıldığı yöntem ile yalnız kimyasal maddeler kullanılmak suretiyle hazırlanan tanık, arı su ile 100 ml'ye tamamlanır. Aynı bitki çözeltisinin analizinde kullanılan miktarlar kadar bir seri 25 ml'lik ölçü balonuna tanık çözeltisi konular. Sonra standart kükürt çözeltisinden (10.2., 4) 25 ml'lik ölçü balonlarına 0,0,5,

1,0, 1,5, 2,0, 2,5 ve 3,0 ml konulur. Bu çözeltiler sıra ile kükürt konsantrasyonları 0, 2, 4, 6, 8, 10 ve 12 ppm olan standart çözeltileri oluştururlar. Bundan sonra 10.3. b de açıklanan işlemler uygulanmak suretiyle türbit standart çözeltilerin ışık absorpsiyonları belirlenir. Bu yöntemle hazırlanmış standart kurve örneği Şekil 10-1 de gösterilmiştir.

10.5. HESAPLAMA

0,5 g bitki örneği yakılmış ve 100 ml'ye tamamlanmış olduğuna göre 1. sulandırma etmeni $100 / 0,5 = 200$ 'dür. Bu bitki çözeltisinden alınan 10 ml'lik kısımda ve 25 ml'lik ölçü balonunda türbitin oluşturduğuna göre 2. sulandırma etmeni $25 / 10 = 2,5$ 'dir.

Toplam sulandırma etmeni $200 \times 2,5 = 500$ 'dür.

Bitkide S. ppm = O.D. (örnek için) x Kurve etmeni x Toplam sulandırma etmeni.

$$\text{Bitkide S. \%} = \frac{\text{S. ppm}}{10000}$$

10.6. YÖNTEMİN ELEŞTİRLİSİ

1. 1 gram baryum klorürün tartılması yerine özel olarak yapılmış 1 gram kapasiteli bir kaşık da bu iş için başarı ile kullanılabilir.

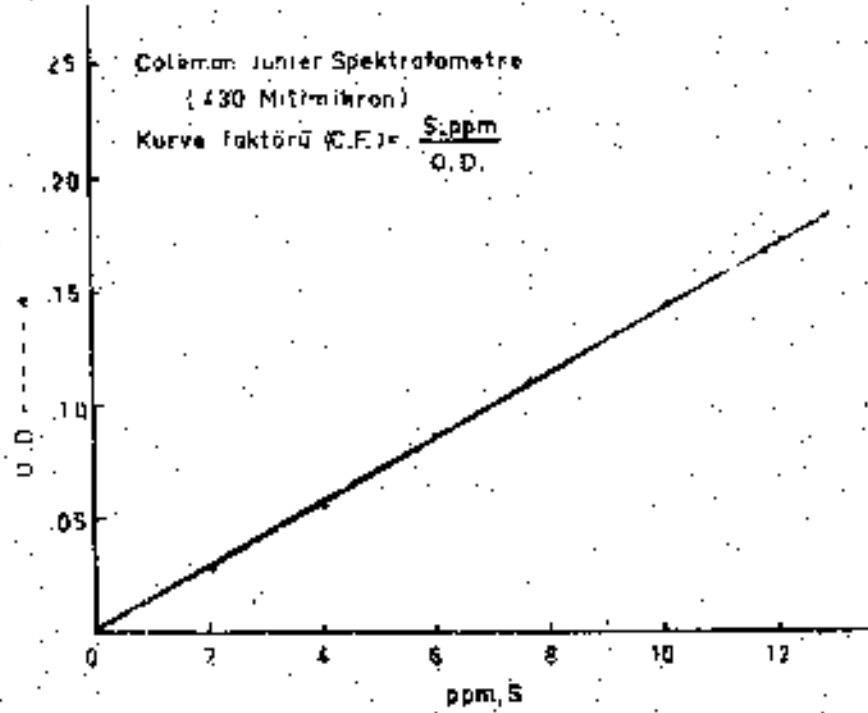
2. Türbit çözeltinin ışık absorpsiyonu 5 dakika sonra olanaklar elverdiği ölçüde hızla belirlenmelidir. Bu iş için 30 dakikalık bir süre hiç bir zaman geçirilmemelidir.

3. Analiz üzerinde NO_3^- 'in önemli interferansı görülmektedir. Bitki örneğinin yaş yakılması halinde nitrik asidin ortamdan tamamen uzaklaşmış olduğundan emniyetli olmak gerekir. Aksi halde yakma işi tamamlandıktan sonra Erlennayer soğutulmalı, üzerine 7 ml 6 N hidroklorik asit konularak kaynatılmalıdır.

4. Standart kurvenin bir kaç noktası her bir seri analizde kontrol edilmelidir. Kimyasal maddelerden birinin yeniden hazırlanması halinde standart kurve de yinelenmelidir.

5. Baryum klorürün konulmasından sonra ölçü balonunun zaman yitirilmeden tam 1 dakika çalkatılmasına dikkat edilmelidir.

6. Yöntemin uygulanmasında tüm örnekler için aynı işlemler standart bir şekilde yapılmalıdır.



Şekil 10-1. Titrimetrik yöntemde bitki örneklerinde kükürt belirlenmesi için standart kurve örneği

7. Bitki örneklerinde belirlenen kükürt miktarları Çizelge 10-1 de verilen bilgilerden de yararlanılarak değerlendirilebilir.

SORULAR

1. Baryum klorürün konulmasından sonra çalkalamanın hemen yapılması için önerilmiştir?
2. Çam sakızı çözeltisinin işlevi nedir?
3. Yöntemin uygulanmasında çeşitli işlemlerin standart şekilde yapılmasının yararı nedir?
4. Titrimetrik kükürt belirlenme yöntemlerini avantajlı ve avantajsız yönlerine göre eleştiriniz.
5. Yöntemin uygulanmasında güvenilir sonuç alınabilmesi için dikkat edilmesi gerekli önemli hususlar nelerdir?
6. Baryum klorür kristallerinin büyüklüğü neden önemlidir?

11.

DEMİR BELİRLENMESİ

Orto-fenontrolin yönteminde demir, hidroksilamin hidroksitür ile ferrik (III) demir, ferro (II) demire indirgendikten sonra ferro (II) demirin O-fenontrolin ile oluşturduğu bileşiğin portakal-kırmızı rengine göre belirlenmektedir.

Yöntemin uygulanmasında çeşitli etmenler rengin oluşması üzerine etkili olmaktadır. Bunlar: 1. Kimyasal maddelerin kullanılması süresi, 2. Her bir kimyasal maddenin kullanılmasından sonra bekleme süresi, 3. Çözeltinin sıcaklığı, 4. Değişik formlardaki fosfatların bulunup bulunmaması ve 5. Renkli çözeltinin ışık absorpsiyonunu belirlemeden önceki bekleme süresidir. Oluşturulan 15 dakika sonra renk durağanlaşmakta ve uzun süre değişmeden kalmaktadır.

Bitki çözeltilerinde 1000 ppm'e değin potasyum ve sodyum O-fenontrolin yöntemi ile demir belirlenmesinde interferans yapmaz. Aynı şekilde amonyum, baryum, kalsiyum, magnezyum, mangan, sülfat, nitrat, klor ve asetat 500 ppm'e değin interferans göstermemektedir. Bizmut ve gümüş çökeltiye yol açmaları nedeniyle analiz edilen çözeltide kesin olarak bulunmamalıdır. Bu arada çinko, civa ve kadmiyum da O-fenontrolin ile çökelti oluşturur. Molibdenin interferansında pH önemli rol oynamaktadır. pH 4.0 olduğu zaman ortamda bulunacak 10 ppm molibden süt gibi bir çökeltinin oluşmasında yol açar. Molibden 30 ppm olduğu zaman 4.5 pH'da önemli hataya yol açar. Molibdenin interferansı pH 5.0'de önemli değildir.

11.1. ARAÇ VE GEREÇLER:

1. 1, 2, 3, 4 ve 10 ml'lik pipet,
2. 25 ml ve 1000 ml'lik ölçü balonu,
3. 100 ml'lik beher,
4. pH metre,
5. Spektrofotometre ya da fotometre.

11.2. KİMYASAL MADDELER

1. *Hidroklorik asit çözeltisi, 1:4lık:*

Dört kısım arı suya bir kısım konsantre hidroklorik asit, HCl d = 1.19, konulur.

2. *Amonyum hidroksit çözeltisi, 1:4lık:*

Dört kısım arı suya bir kısım konsantre amonyum hidroksit, NH₄OH d = 0.900, konulur.

3. *Hidroksilamin hidroklorür, % 10lık:*

Bir miktar arı suda 10 g hidroksilamin hidroklorür, H₂NO HCl çözünür ve arı su ile son hacim 100 ml'ye getirilir.

4. *O-fenontrolin, % 1S'lik:*

1,5 g beyaz kristal orta fenontrolin 100 ml % 95'lik etil alkolde çözünür.

5. *Standart demir çözeltisi:*

(a) *Stok çözelti:* 1000 ml'lik ölçü balonunda 0.7023 g ferro demir amonyum sülfat, Fe(NH₄)₂.6H₂O çözünür ve ölçü balonu arı su ile dikkatle derecesine tamamlanır. Bu çözelti 100 ppm Fe (100 µg Fe/ml) kapsamaktadır.

(b) *Çalışma çözeltisi:* 100 ml'lik ölçü balonuna 10 ml stok çözelti konulur ve ölçü balonu arı su ile derecesine tamamlanır. Bu çalışma çözeltisi 10 ppm Fe (10 µg Fe/ml) kapsar.

11.3. YÖNTEM

(a) Öğütülmüş ve kurutulmuş bitki örneğinden 2 gram, 3.6.3. de ayrıntıları verilen yaş yakma yöntemi ile yakılır. Yaş yakma sonunda Erlennayer soğutulur ve 10 ml 1 N hidroklorik asit konulur. Steak pleyt üzerinde Erlennayer yeniden kaynatılır. Sonra süzülerek 100 ml

ye yıkanır ve ölçü balonuna arı su ile derecesine tamamlanır. Bu bitki çözeltisinden 5'er mililitrelik kısımlar, 25 ml'lik ölçü balonuna ve buna eş bir 100 ml'lik beherde konulur.

(b) Ölçü balonunda son hacim 20 ml'ye ve beherde son hacim 24 ml'ye arı su ile getirilir. pH metre ile beherdeki çözeltinin pH'sı sulu hidroklorik asit ve amonyum hidroksit çözeltileri kullanılarak pH 1,5-2,7'ye ayar edilir. Her örnek için bulunan amonyum hidroksit ya da hidroklorik asit miktarları belirlenir. Belirlenen miktarlar kadar ölçü balonunda örneklere asit ve baz çözeltileri karıştırılır ve çalkalanır. Sonra ölçü balonuna sıra ile 2 ml % 10'lük hidroksilamin hidroklorik çözeltisi konulur ve çalkalanır. Bu durumda 30 dakika kendi haline bırakılır. Sonra 1 ml % 1,5'lük O-fenantrolin konulur ve çalkalanır. Ölçü balonuna arı su ile derecesine tamamlanır. Renkli çözeltinin ışık absorpsiyonu 430 milimikron ışık maksimumlu spektrofotometrede ya da mavi filtreli fotometrede belirlenir.

11.4. STANDART KURVENİN HAZIRLANMASI

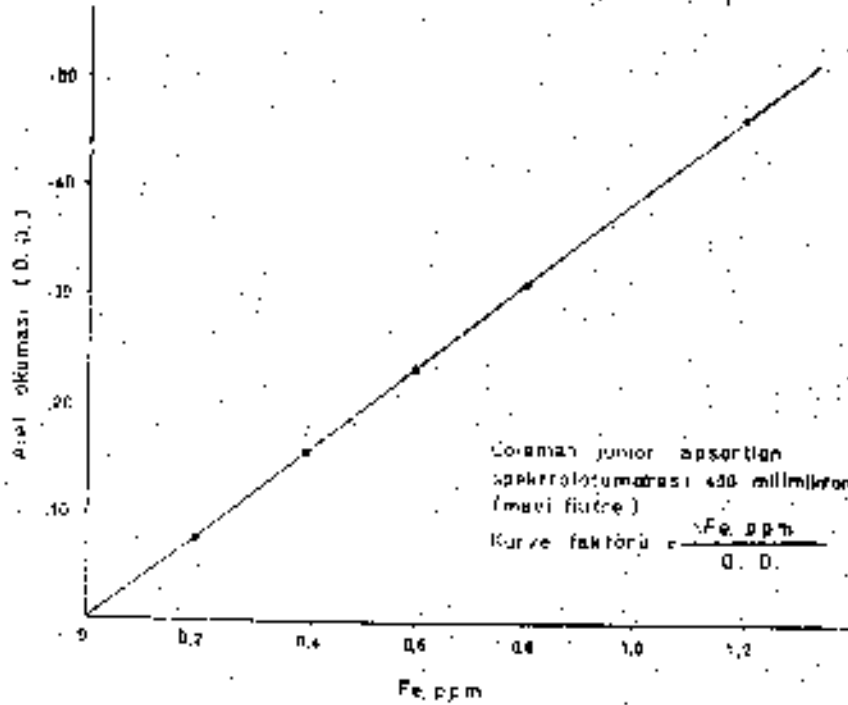
Bitki örneğinin yakıldığı yöntem ile yalnız kimyasal maddeler kullanılmak suretiyle hazırlanan tuzuk arı su ile 100 ml'ye tamamlanır. Bir seri 25 ml'lik ölçü balonuna ve bunlara eş 100 ml'lik beherlere aynen örnek analizinde kullanılan miktarlar kadar tuzuk çözeltisi konulur. Sonra ölçü balonlarına standart demir çalışma çözeltisinden (11.2, 5b) sıra ile 0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, ve 3,0 ml konulur. Bu çözeltiler sıra ile Fe konsantrasyonları 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0 ve 1,2 ppm olan standart çözeltileri oluşturur. Bundan sonra 11.3, b'de açıklanan işlemler sıra ile uygulanmak suretiyle renkli standart çözeltilerin ışık absorpsiyonları belirlenir ve standart kurve (Şekil 11-1) hazırlanır.

11.5. HESAPLAMA

2 g bitki örneği yakılmış ve 100 ml'ye tamamlanmış olduğuna göre 1. sulandırma etmeni $100 / 2 = 50$ dir. Bu bitki çözeltisinden alınan 5 ml'lik kısımda ve 25 ml'lik ölçü balonunda renk oluşturulduğuna göre 2. sulandırma etmeni $25 / 5 = 5$ dir. Toplam sulandırma etmeni $50 \times 5 = 250$ dir.

Bitkide Fe, ppm = O.D. (örnek için) x Kurve etmeni x Toplam sulandırma etmeni

$$\text{Bitkide Fe, \%} = \frac{\text{Fe, ppm}}{10000}$$



Şeki. 11.1. O-feronitrolin yöntemi ile demir belirlenmesinde standart kurve örneği

11.6. YÖNTEMİN ELEŞTİRİSİ

1. Renğin oluştuğu çözeltinin pH'sı 1.5-2.7 arasında olacak şekilde ayar edilmiştir. Bildirilen pH sınırları içerisinde, bitki çözeltisinde bulunan çoğu metallerin hidroksit, fosfat ve karbonatları çökmez.

2. O-feronitrolinin konulmasından sonra renk kısa zamanda maksimum düzeye erişir ve aylarca duruşunluğunu korur.

3. Demir analizleri için laboratuvarlara getirilen bitki örneklerinin toprakla bulaşması olup olmamalarına özellikle dikkat edilmelidir. Toprakla bulaşmış örneklerin demir analizleri hiç bir değer taşımaz. Bu hususta izlenecek en iyi yol laboratuvara getirilen örneklerin yıkandıktan sonra analizidir.

4. Demir analizi yapılacak bitki örneklerinin öğütülmesinde de büyük bir dikkat gösterilmelidir. Bitki örneklerinin öğütülmesinde kullanılan çoğu değirmenler, örneklerin demirle bulaşmalarına yol

açarlar. Bu şekilde işlem görmüş bitki örneklerinin demir analizleri yine hiç bir değer taşımaz. Demir analizinde kullanılacak bitki örneklerinin cam veya porselen havanda ezilmeleri ya da naylon torba içine konulduktan sonra elle parçalanmaları bu hususta önerilecek en iyi yoldur.

5. Demir analizlerinde iki kez destüle edilmiş arı su kullanılmalıdır.

6. Perklorik asit, O-fenontrolinin renginin tam olarak oluşmasına engel olur. Bu yüzden yaş yakma sonunda Erlenmayere 10 ml 1 N hidroklorik asit konulmakta ve kaynatılmaktadır.

7. Yukarıda ayrıntıları verilen yöntemde standart kurve düzdür. Her seri analizde standart kurvenin bir kaç noktası kontrol edilmelidir. Yeni bir çözelti hazırlandığı zaman standart kurve yenilenmelidir.

8. Bitki örneğinin demir içeriğine bağlı olarak yakma için alınan örnek miktarı artırılıp azaltılabilir.

9. Standart demir çözeltisinin hazırlanmasında arı demir teli de asitte çözünerek kullanılabilir.

10. O-fenontrolinin suda çözünmesini kolaylaştırmak yönünden suyun hafifçe ısıtılması yararlıdır. Eğer hazırlandıktan sonra bir bulanıklık görülürse çözelti atılmalıdır.

11. Kimyasal maddeler bildirilen sıraya göre konulmalıdır. Aksi halde renk normal olarak oluşmaz ve analiz sonucu yanlış olur.

12. Bitki örneklerinde belirlenen demir miktarları Çizelge 11-1 de verilen bilgilerden de yararlanılarak değerlendirilebilir.

SORULAR

1. Demir belirlenmesinde uygulanan O-fenontrolin yönteminin esasını açıklayınız.
2. O-fenontrolin yönteminde rengin oluşmasına etki yapan etmenler nelerdir?
3. Demir analizi yapılacak bitki örneklerinin öğütülmesinde dikkat edilecek hususlar nelerdir?
4. Demir analizinde kullanılacak bitki örneklerinin yakmalarını neden zorunludur?
5. Demir analizinde kullanılacak arı su nasıl olmalıdır?
6. Renk oluşturulan çözeltinin pH'sı neden önemlidir?
7. Bitki örneğinin yaş yakılmasında perklorik asit nasıl uzaklaştırılmaktadır?

Çizelge 11-1. BİTKİ türlerinde belirlenen degenlerdirlemedesinde kulanacak emir degenleri

BİTKİ	Örneğin alandığı yer	Bilginin yasa, durumu ve öyrüğün alındığı tarih	BİTKİ zımeğinde Pe. % (Kıyru maddde emarın göre)				
			Noktasınlık belirlenme gürölür	Dahıllık	Orta	Yüksek	Zehir eklişi gürölür
Ayıcıkşı	Yaprak	En son olgımlaşmıs	80.0	—	113.0	—	—
Limon	Yaprak	4-7 nıylık	20.0	—	77.0	—	—
Mıtır	Yaprak	En son olgımlaşmıs	34.0-56.0	—	56.0-178.0	—	—
Portakal	Yaprak	En son olgımlaşmıs	11.0-34.0	—	40.0-44.0	—	—
Soya familyesi	Yeşil orgenlar	14 gürölük	46.0	—	120.0-124.0	—	—

12.

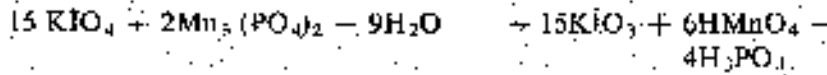
MANGAN BELİRLENMESİ

Bitki örneklerinde mangan belirlenmesi için fotometrik permanganat yöntemi yaygın bir şekilde uygulanmaktadır. Bu yörcin güçlü asit bir ortamda potasyum ya da sodyum metaperiyodat yardımıyla Mn^{2+} 'nin MnO_4^- haline yükseltgenmesiyle oluşan pembe-siyahımsi renkli çözeltinin ışık absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanmaktadır. Ortamda cereyan eden kimyasal tepkime şu şekilde formülle edilebilir:



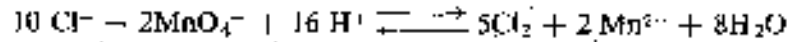
Yukarıdaki tepkime geniş mangan konsantrasyonlarında cereyan etmektedir. Renkli çözeltinin renk durağanlığı ortamda fazla miktarda periyodat bulunduğu sürece etkilenmez.

Periyodat, Mn^{2+} 'nin yükseltgenmesinde başarılı görev yapmaktadır. Bu sayede klorürlerin giderilmesi için çözeltinin buharlaştırılması gereksinmesi ortadan kalkmıştır. Bu arada kullanılan fazla periyodat renkli çözeltinin renk intensitesi üzerine olumsuz yönde etki de yapmamaktadır. Potasyum periyodatın yükseltgen madde olarak kullanılmasıyla ortamda cereyan eden tepkime şu şekilde formülle edilebilir:



Permanganat yöntemi ile mangan belirlenmesinde hidroklorik asidin kullanılmasından uygulamanın her aşamasında dikkatle kaçınılmalıdır. Klorün başka indirgeyici maddeler, krom, nikel ve demir de

permanganat yönteminde interferens yapmakta ve MnO_4^- 'ün rengi üzerine olumsuz etki göstermektedir. Renksiz bir bileşik oluşmasına yol açan ferrik (III) demirin interferansı, ortofosforik asidin (H_3PO_4) kullanılmasıyla önlenmiştir. Klor, yukarıda da işaret edildiği gibi mangan belirlenmesinde önemli interferens yapmaktadır. Aşağıda formülle edildiği şekilde klor, permanganat ile tepkime göstermektedir:



Yukarıdaki tepkime fazla periyodat ile sola doğru çevrilmekte ve klorun interferansı büyük ölçüde önlenabilmektedir.

MnO_4^- renginin oluşması anında ortamda yeteri kadar bağımsız halde asit bulunmalıdır. Aksi halde bir bölüm mangan sulu mangan dioksit halinde çökeltilmektedir. Az miktarda ortofosforik asit manganın çökmesini önler. Ortamda asit miktarının çok fazla ya da çok az olması halinde renk çok yavaş oluşur. Renk bir kez oluşmaya başladıktan sonra 1-2 dakika içerisinde en yüksek düzeye erişir.

12.1. ARAÇ VE GEREÇLER

1. 1, 2, 4, 5, 8, 16, 25 ml ve 50 ml'lik pipet,
2. 50 ml'lik kürèt,
3. 50 ml, 250 ml ve 1000 ml'lik ölçü balonu,
4. 1000 ml'lik beher,
5. 125 ml'lik Erlenmayer,
6. Küçük huni,
7. Sıcak pleyt,
8. 500 ml'lik ölçü silindiri,
9. Spektrofotometre ya da fotometre.

12.2. KİMYASAL MADDELER

1. Konsantre sülfürik asit, H_2SO_4 ,
2. Fosforik asit, H_3PO_4 , % 85 lik,
3. Potasyum metaperiyodat, KIO_3 ,
4. Sodyum sülfid, Na_2S ,
5. Potasyum permanganat, $KMnO_4$,
6. Standart mangan çözeltisi:

(a) *Stok çözelti*: 1000 ml'lik bir beherde aşağı yukarı 300 ml suya kimyacı ağı 0,2880 g potasyum permanganat, $KMnO_4$, çözünür ve üzerine 20 ml konsantre sülfürik asit H_2SO_4 d = 1,84, konular.

Çözeltiye permanganatın pembe rengini yitirmeye yetecek kadar katı haldeki sodyum sülfür, Na_2SO_3 , konulur ve fazla kükürt dioksidi giderilmek için kısık hafifçe kaynatılır. Soğuduktan sonra çözelti 1000 ml'lik ölçü balonuna kantitatif olarak aktarılır ve ölçü balonu arı su ile derecesine tamamlanır. Bu stok çözelti 100 ppm Mn (100 $\mu\text{g Mn/ml}$) kapsar.

(b) *Çalışma çözeltisi:* 250 ml'lik ölçü balonuna 50 ml stok çözelti konulur ve balon arı su ile derecesine tamamlanır. Bu çalışma çözeltisi 20 ppm Mn (20 $\mu\text{g Mn/ml}$) kapsar.

12.3. YÖNTEM

(a) *Öğütülmüş ve kurutulmuş bitki örneğinden* 2 gram 3.6.3. de ayrıntıları verilen yaş yakma yöntemi ile yakılır. Sonra süzülerek 100 ml'lik ölçü balonuna yıkanır ve ölçü balonu arı su ile derecesine tamamlanır. Bu bitki çözeltisinden 20 ml'lik kısım 125 ml'lik Erlennmayere konulur.

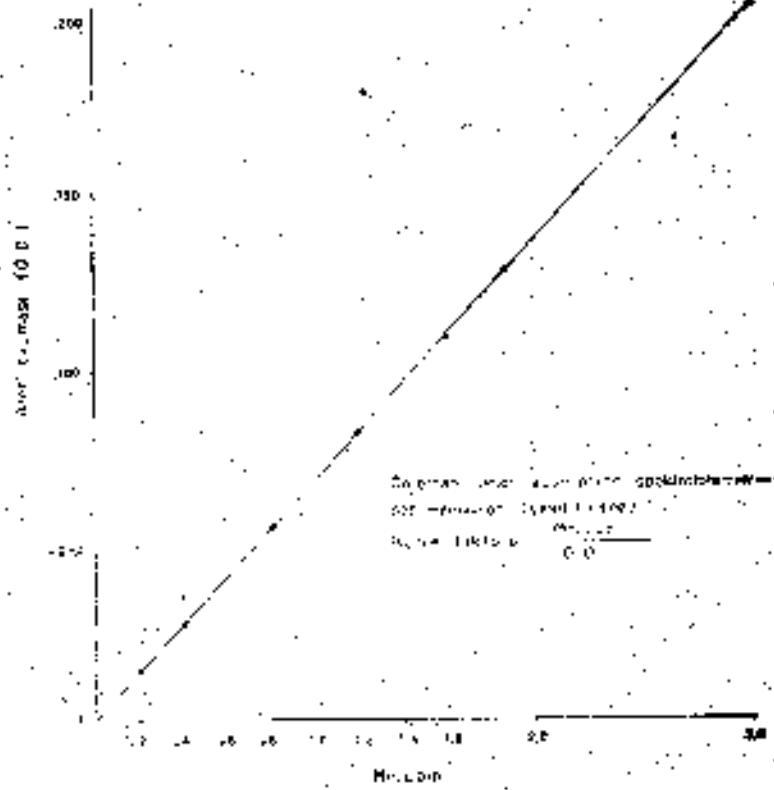
(b) Erlennmayere 2 ml %, 85'lik fosforik asit konulur ve çalkalanır. Sonra aşağı yukarı 0.3 g potasyum meta-periyodat katılır ve Erlennmayere bir küçük huni konulur. Sıcak pleyi üzerinde hafif kaynatılmaya değin Erlennmaye bırakılır ve renk oluşuktan sonra bu durumda 5 dakika beklenir. Soğutulduktan sonra küçük huni yardımıyla Erlennmaye kapsamı kantitatif olarak 50 ml'lik ölçü balonuna aktarılır. Ölçü balonu arı su ile derecesine tamamlanır ve iyice karıştırılır. Sonra renkli çözeltinin ışık absorpsiyonu 525 milimikron ışık duksiyumlu spektrofotometre ya da yeşil filtrelili fotometrede belirlenir.

12.4. STANDART KURVENİN HAZIRLANMASI

Bitki örneğinin yakıldığı yöntem ile yalnız kimyasal maddede kullanılacak suretiyle hazırlanan tünek, arı su ile 50 ml'ye tamamlanır. Bir seri 125 ml'lik Erlennmayelere 10 ar mililitre tünek çözeltisi konulur. Sonra standart mangan çalışma çözeltisinde (12.2, 6b) sıra ile 0, 0.5, 1, 2, 3, 4 ve 5 ml konulur. Bu çözeltiler sıra ile 0, 0.2, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, ve 2.0 ppm Mn kapsayan standartları oluştururlar. Erlennmayere son hacim 20 ml olacak kadar arı su konulur. Daha sonra 12.3. b de açıklanan işlemler sıra ile uygulanarak suretiyle renk oluşturulur. Renkli standart çözeltilerin ışık absorpsiyonları belirlendikten sonra Şekil 12-1 de gösterildiği gibi standart kurve hazırlanır.

12.5. HESAPLAMA

2 gram bitki örneği alınmış ve 100 ml'ye tamamlanmış olduğuna göre 1. sulandırma etmeni $100/2 = 50$ dir. Bitki çözeltisinden alınan 20 ml'lik kısım ve 50 ml'lik ölçü balonunda renk oluşturduğuna göre 2. sulandırma etmeni $50/20 = 2.5$ dir.



Şekil 12.1. Periyodat yöntemi ile mangan belirlenmesinde standart kurve.

Toplam sulandırma etmeni $50 \times 2.5 = 125$

Bitkide Mn, ppm = 0.10, (Örnek için) \times Kurve etmeni \times Toplam sulandırma etmeni

12.6. YÖNTEMİN ELEŞTİRİSİ

1. Analizde kullanılan cam kapların dikkatle yıkanmış olmasına ve herhangi bir nedenle cam kaplarda klor bulaşıklığının bulunmamasına dikkat edilmelidir.
2. 0.3 g potasyum meta-periyodatın alınması için bu amaçla özel olarak yaptırılmış kaşık kullanılabilir. Analizde kullanılan potasyum meta-periyodat miktarının 0.6 gramı geçmemesine dikkat edilmelidir.
3. Fosforik asit için türet kullanılabilir.
4. Ölçü balonunda yapılan sulandırma anında permanganatın renginde salma görülürse ölçü balonları su banyosunda kaynatılabılır.

yarım saat bırakılmalıdır. Bu süre sonunda permanganat tekrar en yüksek düzeyde renk gösterir ve bu renk durağıdır. Fotometrede okuma uygun bir zamanda yapılabilir.

5. Standart mangan çözeltileri buzdolabında saklanmalıdır.

6. Her gün yeni bir seri analize başlandığı zaman standart kurvenin bir kaç noktası kontrol edilmelidir. Kimyasal maddelerden birinin yeniden satın alınması halinde standart kurve de yeniden hazırlanmalıdır.

7. Ortamda normalin üzerinde klorun bulunması halinde permanganatın indirgenmesi nedeniyle rengin oluşması geriler. Böyle hallerde biraz daha fazla periyodat konulmalı ve Erlenmayer sıcak pleyl üzerinde daha uzun zaman bırakılmalıdır.

8. Arı su iki kez destile edilmesi ve indirgeyici madde içermemelidir.

9. Standart mangan çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan potasyum permanganatın ağırlığından kuşku duyulursa, hazırlanan çözelti standart sodyum oksalat ile titre edilmek suretiyle ağırlık derecesi kontrol edilmelidir. Fosforik asit, kompleks oluşturmak suretiyle demir interferansını önler. Potasyum meta-periyodat ise yükseltgen bir madde olarak görev yapar.

10. Bitki örneklerinde belirlenen mangan miktarları Çizelge 12-1 de verilen bilgilerden de yararlanılarak değerlendirilebilir.

SORULAR

1. Meta-periyodat ile Mn^{2+} 'nin MnO_4^- yükseltgenmesinde cereyan eden tepkimeyi formülle gösteriniz.
2. Permanganat yönteminde klor iyonunun interferansını formülle gösteriniz.
3. Permanganat yönteminde hangi elementler interferans gösterirler ve bu interferanslar nasıl önlenir?
4. MnO_4^- 'e özgü rengin oluşabilmesi için ortamda yeteri kadar bağımsız halde asidin bulunması niçin gereklidir?
5. Periyodat yönteminde ölçü balonunda yapılan sulandırma sırasında renkte solma görülürse yapılacak iş nedir?
6. Standart mangan çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan potasyum permanganatın ağırlığından kuşku duyulursa durum nasıl aydınlatılabilir?

Çizelge 12-1: Bitki örneklerinde belirlenen mançaman değerlanirileşiminde kullanılabilecek manç değerleri

BİTKİ	Örneğin alındığı yer	Bikimin yaşı, durumu ve örneğin alındığı tarihi	Bitki örneğinde Mn, % (Kuru madde esasına göre)				
			Nakunlık befirüsü girüür	Düşük	Orta	Yüksek	Zebir etkisi görüür
Becelye	Tolun	Hasat	12.0-22.0	—	16.0-26.0	—	—
Buğday	Toprak üstü organları	Yeşil	12.0-23.0	—	23.0-91.0	—	—
Fığ	Toprak üstü organları	Olgun	—	—	22.0-99.0	130.0	—
Patales	Yaprak	—	7.0	—	40.0	—	—
Soya fasulyesi	Yaprak	50 gillilik	9.0-11.0	—	15.0-84.0	—	—
Şeker pancarı	Yaprak aynı	En sm olgunlaşmış ve tam gelişmiş	4.0-20.0	—	90.0-300.0	—	—
Yrnezi	Yaprak	—	—	—	10.6 (Kıyük düzey)	—	—
Yular	Toprak üstü organları	Yeşil	19.0-23.0	—	34.0-63.0	—	—

13.

BOR BELİRLENMESİ

Bor belirlenmesinde yaygın bir şekilde uygulanan fotometrik kürkümün (curcumin) yöntemi, kürkümün kapsayan bir asit borat çözeltisi buharlaştırılarak kurutulduğu zaman etil alkolde çözünen kırmızı renkli rozasiyanin'in oluşması esasına dayanmaktadır. Yöntem, analizde kullanılan bitki çözeltisinde 8 µg bor bulundu zaman hassas ile uygulanabilmektedir.

Kapsamı, 1-7 bis (4-hidroksi-3-metoksifenil)-1, 6-heptadien-3, 5-dion) olan kürkümün doğal bir renk maddesi olup, *Curcuma zinctara* bitkisinin kökünden elde edilmektedir. Borik asit ve kürkümün içeren asit tepkineli bir çözelti kuruyuncaya değin buharlaştırıldığı zaman, ortamın bor kapsamı ile ilgili olarak alkolde çözümlenen kırmızı bir tepkime ürünü oluşmaktadır. Bu tepkime ürününün renk intensitesinden analiz edilen örneğin bor kapsamı belirlenmektedir. Cereyan eden tepkimenin mekanizması kesin olarak bilinmemektedir. Kırmızı tepkime ürünü, rozasiyanin'in oluşması için ortamda 0.2 g oksalik asidin bulunmasına gereksinime vardır. Bu miktar oksalik asit ise sulu HCl-H₂C₂O₄ çözeltisinde çözünmez. Yüzde 95'lik etil alkol içerisinde kürkümü ile oksalik asit çözülerek tek bir kimyasal madde hazırlanmak suretiyle asitler sakınca giderilmiştir. Alkalın tepkineli ortamda Al, Fe ve Mg kürkümün ile bor gibi renkli tepkime ürünü oluşturur. Bu yüzden bor belirlenmesinde renk asit tepkineli ortamda oluşturulmuştur.

Analizde kullanılan 1 ml'lik bitki çözeltisinde bulunacak nitrat halinde 20 µg N, asit ortamda bor belirlenmesi üzerine interferans yap-

maktadır. Bitki çözeltisi kuruyuncaya değin buharlaştırılmak ve yüksek sıcaklıkta bir süre bırakılmak suretiyle nitratin interferansı giderilebilmektedir. Daha sonra aruk, 0.05-N HCl de çözünmektedir. Asit tepkime ortamında Fe (III), Mo, Ti ve Zr kükürüm ile kırmızı-kahverengi bir tepkime ürünü oluşturarak her belirlenmesi üzerine interferens yapmaktadır. Peroksit, kromat, permanganat, nitrit ve klorat gibi yükseltgen maddeler borik asit ile kükürüm arasındaki tepkimeyi önlemekte veya geriletmektedir. Ancak bitki çözeltisinde anılan maddeler interferans yapacak miktarlarda genellikle bulunmamaktadır.

13.1. ARAÇ VE GEREÇLER

1. Elektrikli duyarlı terazi,
2. Porselen veya platin kül kabı,
3. Elektrikle çalışan fırın,
4. 1, 2, 3, 4, 5, 10 ve 25 ml'lik pipet,
5. Porselen kapsül,
6. Bor içermiyen koyu renkli saklama şişesi,
7. 25 ml, 50 ml, 250 ml ve 100 ml'lik ölçü balonu,
8. 100 ml'lik ölçü silindiri,
9. $55 \pm 3^\circ\text{C}$ 'e ayarlı kurutma dolabı veya su banyosu,
10. Santrifüj,
11. Spektrofotometre ya da fotometre.

13.2. KİMYASAL MADDELER

1. Kimyaca arı etil alkol, % 95'lik.
2. Kükürüm - oksalik asit çözeltisi:
% 95'lik 100 ml etil alkol içerisinde ince öğütülmüş 0.04 g kükürüm ile 5 g oksalik asit, $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, çözünür ve bor içermeyen renkli şişede saklanır.

3. Kimyaca arı borik asit, H_3BO_3 .

4. Hidroklorik asit, 1 N:

Bir miktar arı su bulunan 1000 ml'lik ölçü balonuna 83 ml konsantre hidroklorik asit, HCl d = 1.19, konular ve ölçü balonu arı su ile derecesine tamamlanır.

5. Standart bir çözeltisi:

(a) *Stok çözelti:* Bir miktarı su bulunan 1000 ml'lik ölçü balonunda 0.2858 g kimyacı arı borik asit, H_3BO_3 , çözünür ve ölçü balonu arı su ile derecesine tamamlanır. Bu çözelti 50 ppm B (50 μg B / ml) kapsar.

(b) *Çalışma çözeltisi:* 250 ml'lik bir ölçü balonuna stok çözeltiden 50 ml konular ve balon arı su ile derecesine tamamlanır. Bu çalışma çözeltisi 10 ppm B (10 μg B / ml) kapsar.

13.3. YÖNTEM

(a) Ögütülmüş ve kurutulmuş bitki örneğinden 0.5 gram, porselen veya platin kül kabına konular ve 550°C 'de 15'da gri-beyaz kül elde edilinceye değin dikkatle yakılır (Bkz: 3.5.3.). Kül kabı soğutulduktan sonra üzerine 5 ml 1.0 N hidroklorik asit konular. Kül kabı bir süre su banyosu üzerinde bukkolduktan sonra kap arı su ile kantitatif olarak 50 ml'lik ölçü balonuna süzülmeden aktarılır. Ölçü balonu arı su ile derecesine tamamlanır ve çalkalanır. Ölçü balonunun altında silisyumun toplanması için yeterince bekledikten sonra berrak bitki çözeltisinden tam 1 ml alınır ve porselen kapsüle konular.

(b) Porselen kapsüle 4 ml kükürtim-oksalik asit çözeltisi konular ve gevşilerek karıştırılır. Sonra porselen kapsül sıcaklığı $55 \pm 3^\circ\text{C}$ 'a ayarlı kurutma dolabında ya da su banyosunda özelli buharlaşıp kuruyuncaya değin bırakılır. Çözelti tamamen kurutulduktan sonra 30 dakika daha porselen kapsül aynı durumda bırakılır. Sonra porselen kapsül dışarı çıkarılır ve soğutulür. Üzerine 10 ml etil alkol konular ve cam çubukla karıştırılarak çökelimin iyice çözünmesi sağlanır. Kapsül çok az etil alkol kullanılmak suretiyle 20 ml kapasiteli santrifüj tüpüne aktarılır. Dakikada 1500 devir yapan santrifüjde 10 dakika bırakılır. Santrifüj tüpündeki renkli çözelti 25 ml'lik ölçü balonuna aktarılır. Ölçü balonu % 95'lik etil alkol ile derecesine tamamlanır ve çalkalanır. Renkli çözeltinin ışık absorpsiyonu iki saat içerisinde 540 milimikron ışık maksimumlu spektrofotometrede ya da yeşil filtireli fotometrede belirtilir.

13.4. STANDART KURVENİN HAZIRLANMASI

Standart bir çalışma çözeltisinde (13.2. 5b) alınan ve Çizelge 13-1'in ilk sütununda gösterilen miktarlar bir seri 50 ml'lik ölçü balonuna konular. Arı su ile derecesine tamamlanan bu ölçü balonlarının bir kısmının aynı çizelgenin ikinci sütununda gösterilmiştir.

Cədvəl 13-1. Kərkörmü pütemində sündürü çözümlərini hazırlanması

Standart bor çözülmü çözülmü sündürü 50 ml iç iç çözülmü bə- loqəzuna komulmetik mikrotəz. id.	Sulamsınlıqın zınat 50 ml iç iç çözülmü bə- loqəzuna komulmetik mikrotəz. id.	Bor sündürü içiç sünat bənik yünətisi mikrotəz. ml	25 ml iç iç çözülmü bə- loqəzuna komulmetik mikrotəz. id.
0.4	0.0	1	0.000
1.0	0.2	1	0.008
1.5	0.3	1	0.012
2.0	0.4	1	0.016
2.5	0.5	1	0.020
3.0	0.6	1	0.024
3.5	0.7	1	0.028
4.0	0.8	1	0.032

Standart bor çözülmü çözülmü 10 ppai B 110 qv B : ml) kərkörmükdür

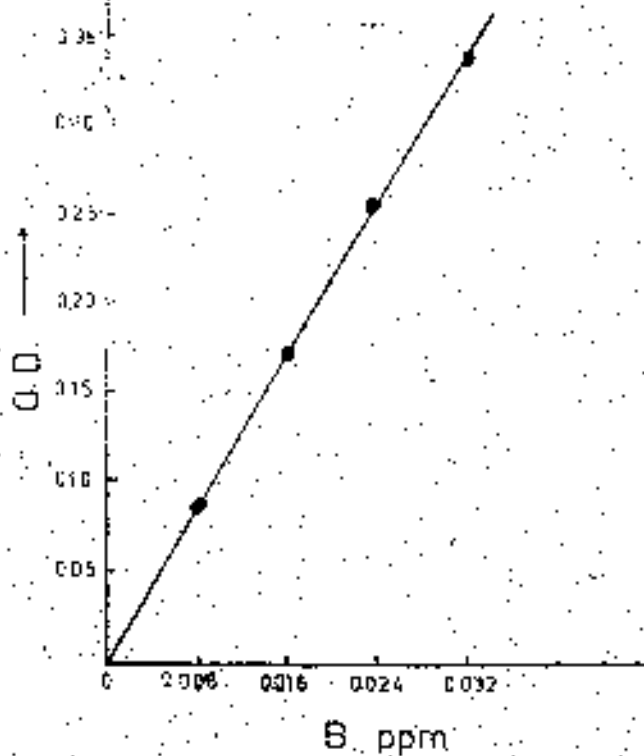
Bir seri porselen kapsüte yukarda açıkladığı şekilde 50 ml'lik ölçü balonlarında hazırlanan sulandırılmış bor çözeltilerinden dikkatle birer mililitre konulur. Sonra 13.3. b de bildirilen işlemler sıra ile uygulanarak suretiyle 25 ml'lik ölçü balonları içerisinde renkli standart bor çözeltilerinin ışık absorpsiyonları belirlenir ve Şekil 13-1 de gösterildiği şekilde standart kurve hazırlanır.

13.5. HESAPLAMA

0.5 g bitki örneği yakılmış ve 50 ml'ye tamamlanmış olduğuna göre, 1. sulandırma etmeni $50 / 0.5 = 100$ dir. Bu bitki çözeltisinden alınan 1 ml'lik kısımda ve 25 ml ölçü balonunda renk oluşturulduğuna göre, 2. sulandırma etmeni $25 / 1 = 25$ dir.

Toplam sulandırma etmeni $25 \times 100 = 2500$ dir.

Büyükte B, ppm — Örnek için alet okuması \times Kurve etmeni \times Toplam sulandırma etmeni.



Şekil 13-1. Kükürlü maddesinde standart kurve örneği

13.6. YÖNTEMİN ELEŞTİRİSİ

1. Analizde kullanılan kaplar, olanaklar oluyordığı ölçüde en kısa zamanda usulüne göre dikkatle yıkanmalıdır. Buluşık kapların kuruyup kendi hatırlarında bekletilmeleri ileride yapılacak temizlik işlerini olağanüstü güçleştirir.

2. Borik asidin yitmesi nedeniyle bitki örnekleri daima kuru yakılmaktadır. Kimi araştırmacılar bitki dokularının kuru yakmasında bor yitmesini önlemeğe yaracak kadar bazı elementlere sahip olduklarını saptamışlardır. Ancak tohumların ve özellikle yağlı tohumların bor analizlerinde, yakmadan önce bitki örneklerine kalsiyum hidroksit gibi bazı maddelerin karıştırılmasında yarar vardır. (Örneğin, 0,10 N Ca(OH)_2 süspansiyonundan alınan 1 ml ile bitki örneği ıslatılır).

2. Kürkürmin-okzalik asit çözeltisi renkli şisede ve buzdolabında ancak bir hafta bozulmadan saklanabilir. Bu süre sonunda çözelti yeniden hazırlanmalıdır. Çünkü kürkürmin-okzalik asit çözeltisi bu süre sonunda parçalanmaya başlar.

4. Porselen kapsülün buharlaştırılmak üzere konulduğu kurutma dolabının sıcaklığı $55^\circ \pm 3^\circ\text{C}$ olmalıdır. Bu sıcaklık kritik olduğu için dikkatle kontrol edilmelidir.

5. Porselen kapsüldeki çökeleğe etil alkol konulduktan sonra iki saat içerisinde renkli çözeltinin ışık absorpsiyonu belirlenmelidir. Aksi halde Buzasiyanin yavaş yavaş kürkürmine hidrolize olur ve renk intensitesini yitirir.

6. Bor analizlerinde en büyük güçlük bor buluşmasından gelmektedir. Bu yüzden her bir seri analizde dikkatle ve yalnız kimyasal maddeler kullanılmak suretiyle tanık analizinin yapılmasına gereksinim vardır.

7. Bor analizi için toplanan bitki örneklerinin polietilen torbalarda saklanması gerekir. Kese kağıtları kullanılmamalıdır. Araştırmacı kese kağıtlarından dolayı örneklerin bor ile buluştuğunu göstermiştir. Öte yandan analizde kullanılan filtre kağıtlarında da (Çizelge 13-2) dikkate değer miktarlarda borun bulunduğu saptanmıştır.

8. Bor analizlerinde kullanılacak uygun bir santrifüjün elde bulunmaması halinde, porselen kapsüle pipetle dikkatli olarak tam 25 ml etil alkol konular ve çökeltilinin alkolde iyice çözünmesi sağlanır. Bu çözelti santrifüj yerine fotometre kuvetine asitte iki defa yıkanmış Whatman 42 filtre kağıdından süzülür ve zaman yitirilmeden

Çevre 13-2: Standart Filtre İnciğullarında kolay sêşirskic edilebilir bir malzemedir.

Lab. No.	Filtre kağıdı	Nümsesi	Açılış yöntemi	Çapı, cm	Kütle miktarı, g	Her bir Filtre kağıdında bulunan, B, çirsin
1.	Whatman	4	—	9	0.00052	1.80
2	Whatman	1	—	9	0.00019	5.80
3	Whatman	2	—	11	0.00089	65.60
4	Whatman	31	Tek	11	0.00033	7.00
5	Whatman	30	Tek	9	0.00021	4.80
6	Whatman	32	Tek	11	0.00031	8.20
7	Whatman	41	Çift	11	0.00015	7.20
8	Whatman	40	Çift	11	0.00013	7.80
9	Whatman	42	Çift	9	0.00006	3.60
10	Schleicher and Schull	195	—	11	—	8.30
11	Schleicher and Schull	297	—	11	0.00030	15.40
12	Schleicher and Schull	5893	Çift	9	0.00005	17.60

fotometrede renkli çözeltinin ışık absorpsiyonu belirlenir. Alkolün uçmasına engel olmak için porselen kapsül kurutma defabından tek tek çıkarılmalı ve yukarıda açıklanan işlemler uygulanmalıdır.

9. Çoğu kimyaca arı (C.P.) kimyasal maddeler önemli miktarlarda bor kapsar. Bu yüzden analizde kullanılacak kimyasal maddelerin bor kapsamları dikkatle kontrol edilmelidir.

10. Pyrex camdan yapılmış kaplar % 11 borik oksit içerirler. Analizde dikkat edilmeden Pyrex cam kapların kullanılması önemli buluşmayı yol açar. Analizde Kavalier, Corning 728 veya haşka bor içermeyen cam kaplar kullanılmalıdır. Bütün kimyasal maddeler bor içermeyen cam kaplarda saklanmalıdır. Genellikle yumuşak camdan yapılmış cam kaplar bor belirlenmesinde başarı ile kullanılmaktadır.

11. Bor analizinde kullanılacak cam kaplar kullanılmadan önce 1 N HCl ile doldurularak 5-6 saat sıcak plevi üzerinde kaynatılmalıdır.

12. Analizde iki kez destile edilmiş arı su kullanılmalıdır.

13. Bitki çözeltileri ile standart bor çözeltileri 1 ml'lik pipetle ve büyük bir dikkatle alınmalıdır. Pipetin kullanılması arında yapılacak bir damlak hata ortamın asit konsantrasyonunu değiştirmek suretiyle sonuç üzerine % 5-10 düzeyinde etkili olmaktadır.

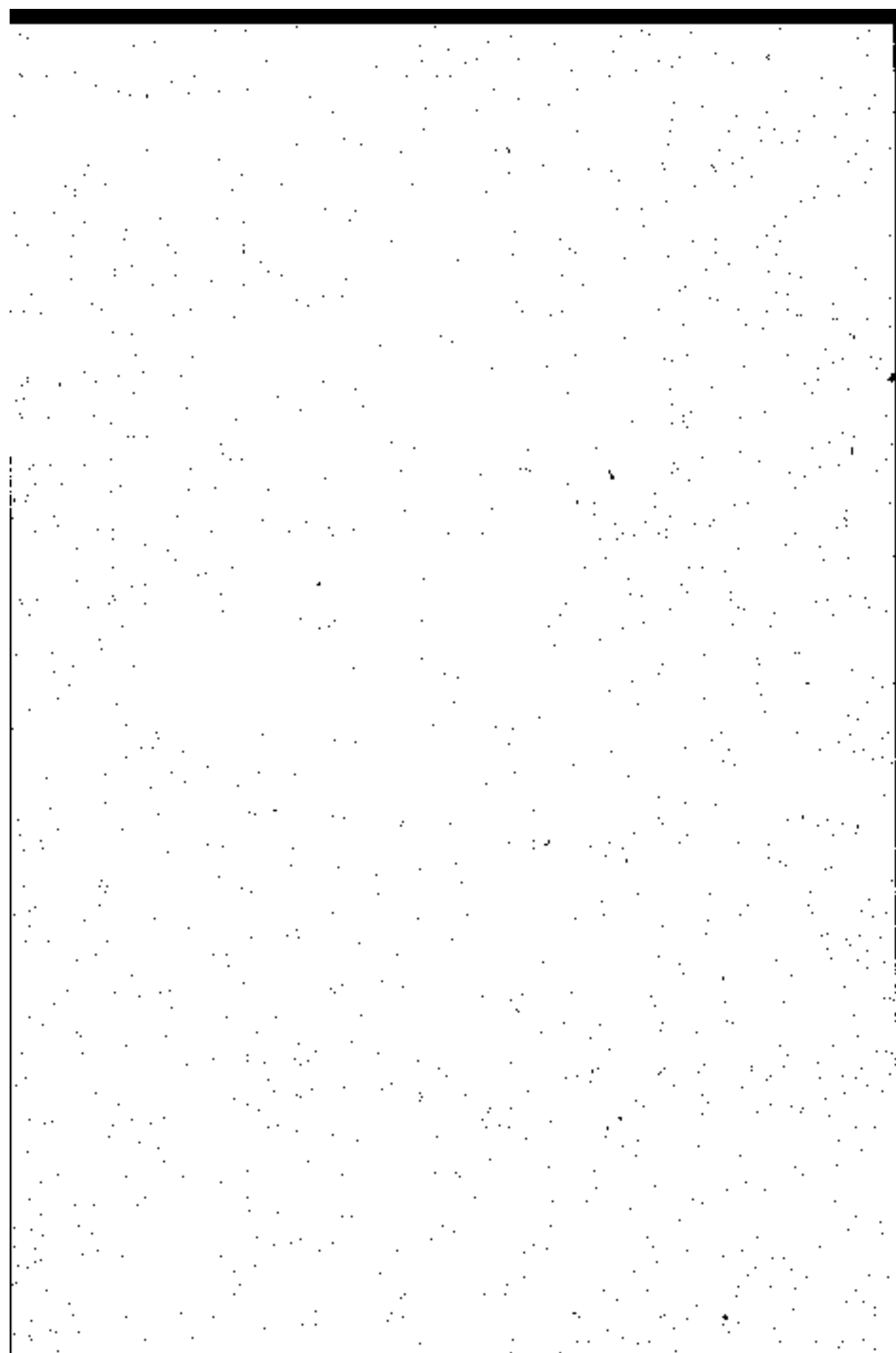
14. Bitki örneklerinde belirlenen bor miktarları Çizelge 13-3 de verilen bilgilerden de yararlanılarak değerlendirilebilir.

SORULAR

1. Kürkümün yönteminin esasını açıklayınız.
2. Kürkümün yönteminde hangi elementlerin interferansı görülür?
3. Okzalik asidin görevini açıklayınız?
4. Renk için asit tepkimeli ortamda oluşturulmaktadır?
5. Bor belirlenmesi yapılacak bitki örnekleri için yalnız kuru yakma yöntemi ile yakılmalıdır?
6. Bor belirlenecek bitki örnekleri neden kese kağıtlarında saklanmaz?
7. Kürküm-okzalik asit çözeltisi için uzun süre saklanmaz?
8. Etil alkolün konulmasından sonra renkli çözeltinin ışık absorpsiyonu için 2 saat içerisinde okunmalıdır?
9. Pyrex cam kaplar bor analizinde neden kullanılmaz?

Çizelge 13-3. Biriki örneklerinde belirlenen bazı değerlendirmesinde kullanılacak sınır değerleri

BİTKİ	Çiğnen alındığı yer	Eltilenin yığılma durumu ve biçimi alındığı tarih	BİTKİ Örneğinde B ₁ % (Kuru maddede ilkesine göre)				
			Maksimum beheresi gramlar	Düşük	Orta	Yüksek	Zehir etkiyi gösterir
Ayvağacı	Toprak üstü otları	6 hafta	8.0-23.0	—	12.0-150.0	—	—
Marul	Yaprak	Ağustos	—	—	27.0-43.0	—	70.0-817.0
Nar	Yaprak	Ekin 497	—	—	37.0-72.0	—	179.0
Portakal	Yaprak	İkibarda olmanın müeyyaz 3-7 aylık süresinden	12.0	—	70.0-100.0	—	200.0
Şeftali	Yaprak	İkibahar	11.0-19.0	—	17.0-40.0	—	91.0-169.0
Seker pancarı	Yaprak	—	6.0-13.0	—	10.0-14.0	—	—
Tatlı patates	Toprak üstü otları	Fallım nın	16.0	—	118.0	—	210.0-141.0
Yonca	Toprak üstü otları	—	10.0	—	17.0	—	—
Yulaf	Biriki	Başka kalırsa zehirli	—	—	15.0-50.0	—	54.0-400.0



14.

ÇİNKO BELİRLENMESİ

Bitkilerde çinko belirlenmesi için 1. Dithizon ve 2. Zinkon yöntemleri yaygın bir şekilde uygulanmaktadır. Aşağıda ayrıntıları verilen zinkon yönteminde çinko, bitki özeltisinde bulunan ağır metal elementlerini silyanür ile oluşturdukları kompleks bileşiklerden klöralhidrat aracılığıyla hâgimsız hale getirilen çinkonun, zinkon ile verdiği mavi renkli bileşiğin renk intensitesinden yararlanılarak belirlenmektedir. Bitki özeltisinde bulunan çinko, alkali tepkimeli ortamda zinkon (2-karboksi-2-hidroksi-5-sulfoformazilbenzen) ile en yüksek düzeyde çinko-zinkon bileşimini oluşturmaktadır.

14.1. ARAÇ VE GEREÇLER

1. Duyarlı terazi,
2. 25 ml, 100 ml, 500 ml, 1000 ml ve 2000 ml'lik ölçü balonu,
3. 2 ml ve 10 ml'lik böret,
4. 1, 2, 3, 4, 5, 10 ve 25 ml'lik pipet,
5. 50 ml ve 400 ml'lik beher,
6. Eksikator,
7. 2 N HCl de yıkanmış Whatman No. 30 filtre kağıdı,
8. Poşetlenen saklama kapları,
9. 500 ml ve 1000 ml'lik ölçü silindiri,
10. Spektrofotometre ya da fotometre.

14.2. KİMYASAL MADDELER

1. Kongo kırmızısı indikatörü:

0.025 g kongo kırmızısı 100 ml arı suda çözünür.

2. Arılaştırılmış sulu amonyum hidroksit NH_4OH :

400 ml lik beher içerisinde aşağı yukarı 200 ml konsantre amonyum hidroksit, $d = 0.900$, ve aynı büyüklükte başka bir beherde de 15 ml arı su konulur. Bu beherler uygun büyüklükte bir eksikatöre yerleştirilir. Eksikatör durağan sıcaklığa sahip odada 3-4 gün bırakılır. Elde olunan sulu amonyum hidroksit polietilen bir kaptaki saklanır.

3. Arılaştırılmış sulu hidroklorik asit, HCl :

Yukarıda amonyum hidroksit için açıklandığı şekilde arılaştırılır.

4. Tampon çözeltisi:

Kimyaca arı 38.0 g sodyum hidroksit, $NaOH$, aşağı yukarı 1200 ml arı suda çözünür. Üzerine 124.0 g boric asit, H_3BO_3 , ve 149.2 g potasyum klorür, KCl , konulur ve çözülür. Son hacim arı su ile 2 litreye tamamlanır.

5. Potasyum siyanür çözeltisi % 1'lik:

Kimyaca arı 1.0 g potasyum siyanür, KCN , bir miktar arı suda çözünür ve son hacim arı su ile 100 ml'ye getirilir.

6. Sodyum askorbat (Vitamin C) çözeltisi, % 12.5'lik:

Kimyaca arı 12.5 g sodyum askorbat bir miktar arı suda çözülür ve son hacim arı su ile 100 ml'ye getirilir.

7. Zinkon çözeltisi, % 0.39'lik:

Kimyaca arı 0.390 g zinkon, 2-karboksi-2-hidroksi-5-sulfoformazil-benzen, 4.5 ml 1 N $NaOH$ içerisinde çözülür. Üzerine 60 ml tampon çözeltisi konulur ve son hacim arı su ile 100 ml'ye tamamlanır.

8. Kloralhidrat çözeltisi, % 30'lik:

Kimyaca arı 30 g kloralhidrat, $CCl_3CH(OH)_2$ bir miktar arı suda çözülür ve son hacim arı su ile 100 ml'ye tamamlanır.

9. Standart çinko çözeltisi:

(a) *Stok çözelti*: Kimyaca arı 0.59 mm'lik (30 mesh) 0.1000 g çinko metali 1000 ml'lik ölçü balonuna konulur, üzerine 50 ml arı su ile 1 ml konsantre H_2SO_4 , $d = 1.84$, katılır. Çinko

metali tamamıyla çözüldükten sonra ölçü balonu arı su ile derecesine tamamlanır. Bu çözelti 100 ppm Zn (100 µg Zn / ml) kapsar.

(b) *Çalışma çözeltisi I*: 500 ml ölçü balonuna 10 ml stok çözelti konulur ve arı su ile derecesine tamamlanır. Bu çalışma çözeltisi 2 ppm Zn (2 µg Zn / ml) kapsar.

(c) *Çalışma çözeltisi II*: 500 ml'lik ölçü balonuna 25 ml stok çözelti konulur ve ölçü balonu arı su ile derecesine tamamlanır. Bu çözelti 5 ppm Zn (5 µg Zn / ml) kapsar.

14.3. YÖNTEM

(a) Öğütülmüş ve kurutulmuş bitki örneğinde 2.0 gram 3.6.3. de ayrıntılan verilen yaş yakma yöntemi ile yakılır. Yaş yakma, perklorik asit aşağı yukarı tamamen uçup gidinceye ve geriye ıslak bir kısım kalıncaya değin sürdürülür. Sonra Erlennayer'e 15-20 ml arı su konulur ve 10-15 dakika sıcak pleyt üzerinde kaynatılır. Sonra 100 ml'lik Pyreks ölçü balonuna 2 N HCl yıkanmış Whatman No. 30 filitre kağıdından süzülerek kantitatif olarak aktarılır. Ölçü balonu arı su ile derecesine tamamlanır. Bitki çözeltisinden alınan 10 ml'lik bir kısım 25 ml'lik ölçü balonuna konulur.

(b) Ölçü balonunda son hacim arı su ile 15 ml'ye getirilir ve yarım mililitre (10 damla) kongo kırmızısı konulur. Normaliteleri hemen hemen eşdeğer olan arı NH_4OH ve HCl ile nötralize edilir. Bu durumda ortamın pH'si 5 ile 9 arasında olmalıdır. Sonra 2 ml tampon çözeltisi konulur ve çalkalanır. Sonra 1 ml KCN çözeltisi konulur ve yine çalkalanır. Kompleksin oluşması için KCN çözeltisinin katılmasından sonra 12 saat beklenir. Bu süre sonunda sırasıyla 1 ml sodyum askorbat (vitamin C) çözeltisi, 1 ml zinkon çözeltisi ve 1 ml kloralhidrat çözeltisi konulur. Her bir çözelti konulmasından sonra ölçü balonu iyice çalkalanır. Ölçü balonu arı su ile derecesine tamamlanır ve çalkalanır. Renkli çözeltinin ışık absorpsiyonu 10 dakika içinde 630 milimikron ışık maksimumunu spektrofotometre ya da kırmızı filitreli fotometrede belirlenir.

14.4. STANDART KURVENİN HAZIRLANMASI

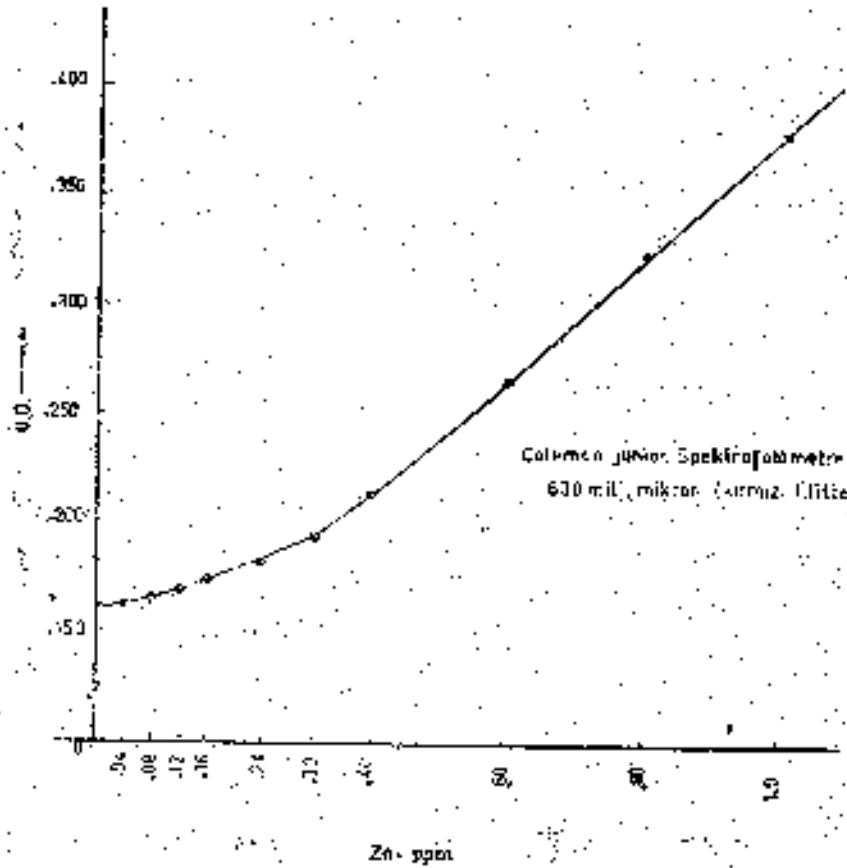
Bitki örneğinin yakıldığı yöntem ile yalnız kimyasal maddeler kullanılmak suretiyle tanık çözeltisi hazırlanır. Bir seri 25 ml'lik ölçü balonuna standart çinko çalışma çözeltisi I'den (14.2., 9b) 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0, ve 5.0 ml, standart çinko çalışma çözeltisi II'den (14.2., 9c), 3, 4 ve 5 ml konulur. Bu çözeltiler 25 ml'lik ölçü balonun-

da sırasıyla 0, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16, 0.24, 0.32, 0.40 ve 0.60, 0.80, 1.0 ppm Zn içeren standartları oluştururlar. Analizde kullanılan bitki çözeltisi kadar tanık çözeltisi standart çinko çözeltisinin konulmadığı ölçü balonuna konulur. Daha sonra 14.3. b de bildirilen işlemler sırasıyla uygulanarak suretiyle renk oluşturulur ve bir örneği Şekil 14-1 de görüldüğü gibi standart kurve hazırlanır.

14.5. HESAPLAMA

2 g bitki örneği alınmış ve yakıldıktan sonra 100 ml'ye tamamlanmış olduğuna göre 1. sulandırma etmeni $100 / 2 = 50$ dir. Bu bitki çözeltisinden alınan 10 ml'lik kısım da ve 25 ml içerisindedir renk oluşturüldüğüne göre 2. sulandırma etmeni $25 / 10 = 2.5$ dir.

Toplam sulandırma etmeni $50 \times 2.5 = 125$



Şekil 14-1. Zinkot' youtani ile çinko beirlenmesinde standart kurve örneği

Bitkide Zn, ppm. = Örneğin fotometre okuması için kurveden bulunan Zn, ppm x Toplam sulandırma etmeni

14.6. YÖNTEMİN ELEŞTİRLİŞİ

1. Potasyum siyanürün olağanüstü güçte zehirleyici bir madde olması nedeniyle anılan madde kullanılırken eldivenle çalışılması zorunludur.

2. Sodyum askorbat (Vitamin C), kloralhidrat ve zinkon çözeltileri her gün yeniden hazırlanmalıdır.

3. Her bir seri analiz için yeni bir standart hazırlanmalıdır.

4. Standart kurve düz olmadıği için kurve etmeni kullanılmaz. Bu nedenle her bir örnek için fotometre okuması kurveden değerlendirilmelidir.

5. Paraleller arasındaki ayırım \pm % 8'e değin kabul edilebilir.

6. Standart çinko stok çözeltisi başka bir şekilde de hazırlanabilir. Kimyaca arı 440 mg çinko sülfat, $ZnSO_4$, 1000 ml'lik ölçü balonunda 2 N hidroklorik asit içerisinde çözülür. Ölçü balonu çinko içermeyen arı su ile derecesine tamamlanır. Bu çözelti 100 ppm Zn (100 μ g Zn/ml) kapsar.

7. Analizde kullanılacak arı hidroklorik asit, aşınmamış olanak dışı olmasın halinde değişim rezininden geçirilmek suretiyle de kullanılabilir. Bunun için üzerinde 1 litrelik depo ile ucunda musluğu bulunan çapı 3 cm ve uzunluğu 11 cm olan boruyu hava bir değişim rezini hunisi hazırlanır. Cam borusu usulüne göre Dowex 1 rezini ile doldurulur. Sırasıyla rezin 12 N konsantrasyonlu HCl, d = 1.18, 6 N, 2 N ve 0.005 N hidroklorik asit ile yıkanır. Sonra rezinden yeterli kadar 6 N hidroklorik asit geçirilerek 0.005 N HCl tamamen yıkanır ve rezinden geçen kısımlar atılır. Rezinden geçen 6 N HCl'in rengi 0.005 N HCl'in renginden gözle görülebilir kadar ayırtmış olduğu için bu renk ayrılığundan 0.005 N HCl'in tamamıyla yıkandığı anlaşılabilir. Bu şekilde hazırlanan rezinden 6 N hidroklorik asit geçirilir ve bu asit çinko analizinde kullanılır. Daha sonra 2 N ve 0.005 N HCl çözeltileri, arılaştırılmış olan 6 N HCl'den yararlanılarak kolayca hazırlanabilir.

8. Çinko analizinde kullanılacak tüm cam kaplar bir borosilikat olan Pyrex ya da Kimax olmalıdır. Polietilen kaplar da saklama işlerinde kullanılabilir.

9. Analizde kullanılacak kapların hepsi önce 3 N hidroklorik asit ile yıkandıktan sonra çinko kapsamayan arı sudan bir kaç kez geçirilmelidir. Bundan sonra kaplar pH'sı 8.0 e ayarlı amonyum etilendiamintetraasetat, $[(NH_4)_3EDTA]$, ile son olarak da çinko kapsamayan arı su ile çalkalanmalıdır. Kronik-sülfürik asit yıkama çözeltisinin kullanılmasının gerekli olduğu hallerde kromatın tamamıyla yıkanması için olağanüstü dikkat gösterilmelidir.

10. Laboratuvarlarda çinko alaşımları, metal kaplar, kauçuk vb gibi çinko kapsayan çeşitli maddelerin bolca bulunması nedeniyle çinko buluşması büyük bir sorundur. Bu yüzden bulaşmayı önleme çareleri kesinlikle düşünülmelidir.

11. Standart çinko stok çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan çinko metali bir kaç günde ancak çözünmektedir. Çinko metali tamamen çözündükten sonra kap yarım gün sıcak pleyt üzerinde bırakılmalıdır.

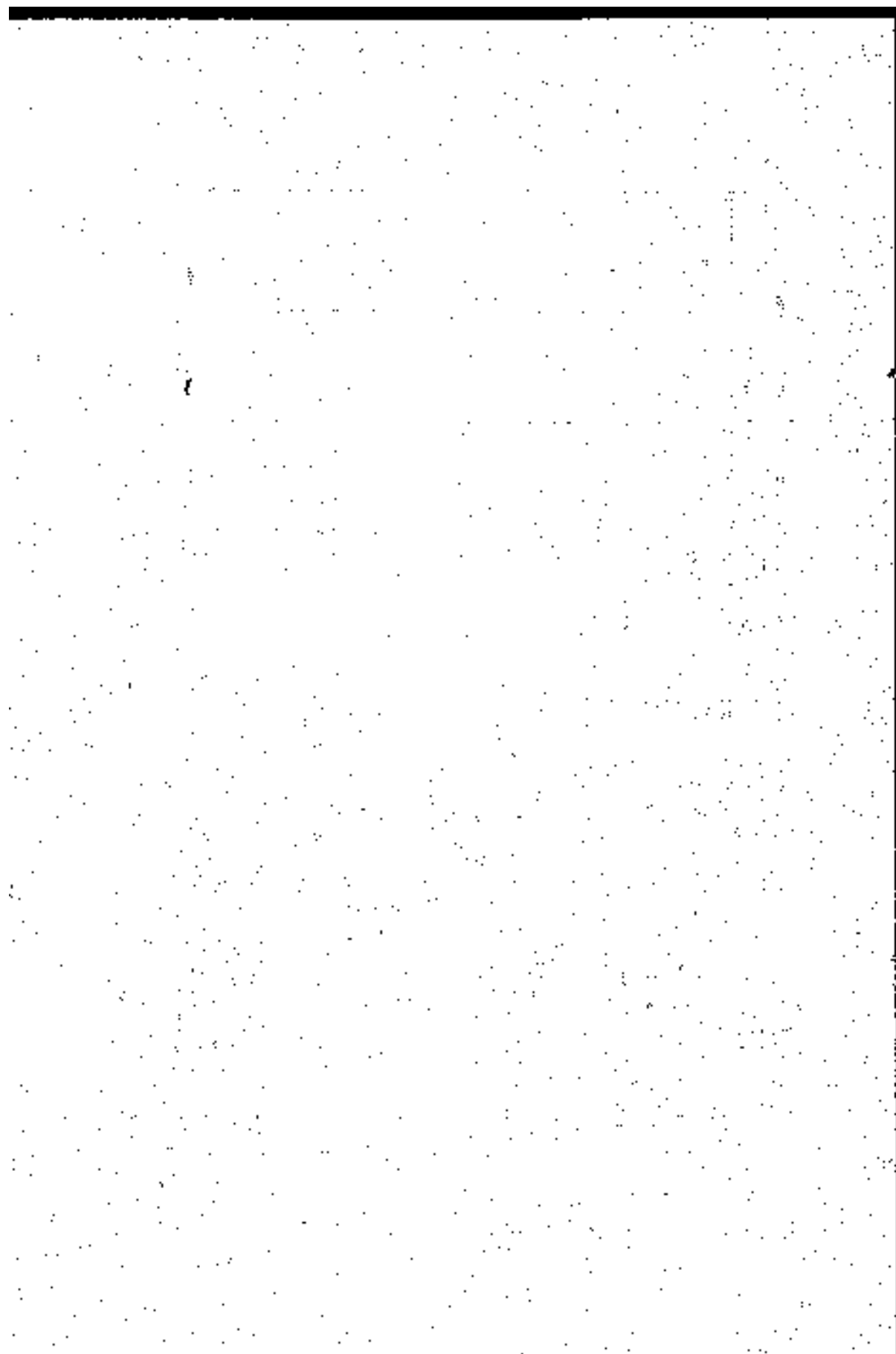
12. Bitki örneklerinde belirlenen çinko miktarları Çizelge 14-1 de verilen bilgilerden de yararlanılarak değerlendirilebilir.

SORULAR

1. Zinkon yönteminde perklorik asidin interferansı nerede ve nasıl ortaya çıkmaktadır?
2. KCN ve kloralhidratın işlevleri nelerdir?
3. Sodyum askorbat (Vitamin C), koralhidrat ve zinkon çözeltilerinin her gün ve yeniden hazırlanmalarının nedenini açıklayınız.
4. Zinkon yönteminde kurve etmeni neden kullanılmaz?
5. Bitki örneğinde çinkonun hesaplanmasını bir örnekte açıklayınız.
6. Hidroklorik asit nasıl arılaştırılır?
7. Çinko analizlerinde ne cins cam malzeme kullanılır? Nedenini açıklayınız.

Çizelge 14-1... Bitki örneklerinde belirlenen enkolium dağılımlarının, kullanılabilirlik, kullanım alanı, sınıf değişimleri

Bitki	Örneğin bulunduğu yer	Berklinin yaşı, durumu ve gelişim aldığı tarih	Bitki örneğinin Zo, % (Kuru maddede esasına göre)				
			Nüfusluk belirsizlik oranları	Liyelik	Orta	Yüksek	Zehir etkisi
Dondan	Yaprak	Mevsim ortası	6.0-8.7	—	33.0	—	—
Kayısı	Yaprak	15-20 yaş. İlk sarı- günler (Eylül-Ekim)	24.0-30.0	—	19.0-31.0	—	—
Keten	Yaprak üstü organları	71 günlük	18.0	—	32.0-83.0	—	—
Misir	Yaprak	Pikni verim e- manında kulakçı- nın karşısından ve yanından	20.0	—	65.0-105.0	205.0	—
Palaz	Yaprak ve çi- çap sapı	Çiçeklenme zamanı- nda, bitkinin zir- vesinden	13.4-17.8	—	19.4-21.0	—	—
Portakal	Yaprak	Meyveli 4-10 aylık sarımlardan	4.0-13.0	15.0-34.0	25.0-100.0	110.0-200.0	5-200.0
Şeker pancarı	Yaprak	Yeni gelişmiş genç yaprak, meyve em- isi	8.0	10.0	19.0	—	—
Yunus	Ortada ya- pırganlar	Çiçeklenme dönemi	—	—	13.8	—	—
Yulaf	Toprak üstü organları	5-8 haftalık	—	—	20.0	—	—



15.

BAKIR BELİRLENMESİ

Fotometrik zinkon yönteminde bakır, zinkon (2-karboksi-2'-hidroksi-5'-sülfotormazilbenzen) ile bakırın tepkimesi sonucu oluşan mavi renkli kompleksin renk intensitesinden yararlanılarak belirlenmektedir.

15.1. ARAÇ VE GEREÇLER

1. Elektrikli duyarlı terazi,
2. 50 ml, 250 ml, 500 ml ve 1000 ml'lik ölçü balonu,
3. 100 ml ve 500 ml'lik ölçü silindiri,
4. Whatman 42 filtre kağıdı,
5. Cam kapaklı 125 ml'lik Erlenmeyer,
6. 1, 2, 3, 4, 5, 10 ve 25 ml'lik pipet,
7. Spektrofotometre veya fotometre.

15.2. KİMYASAL MADDELER

1. Zinkon çözeltisi:

0.30 g zinkon (2-karboksi-2'-hidroksi-5'-sülfotormazilbenzen), 2 ml 2 M sodyum hidroksitte ve 250 ml'lik ölçü balonu içerisinde çözünür sonra arı su ile balon derecesine tamamlanır.

2. Hidroksiyirik asit çözeltisi, 1 N:

Bir miktar arı su bulunan 1000 ml'lik ölçü balonuna 80 ml' konsantr hidroksiyirik asit, HCl'd = 1.19, konular ve ölçü balonu arı su ile derecesine tamamlanır.

3. *Amonyum hidroksit çözeltisi, 2 N:*

Bir miktar arı su bulunan 1000 ml'lik ölçü balonuna 135 ml konsantre amonyum hidroksit, NH_4OH d = 0.900, konulur ve ölçü balonu arı su ile derecesine tamamlanır.

4. *Tampon çözeltisi:*

200 ml kadar arı suda 420 g sitrik asit, $(\text{COOH})\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})-(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$, çözülür ve üzerine yavaş yavaş 600 ml konsantre amonyum hidroksit, NH_4OH d = 0.900, konulur. Sonra bu çözeltiye 44 ml konsantre fosforik asit, % 85'lik, karıştırılır ve sitrik asit ya da amonyum hidroksit yardımıyla pH 6.8'e ayarlanır. Son hacim arı su ile 1000 ml'ye tamamlanır.

5. *Standart bakır çözeltisi:*

(a) *Stok çözelti:* Cam kapaklı 125 ml'lik Erlenmayer içerisinde kimyaca arı bakır metali 15 ml 3 N HNO_3 'de oda sıcaklığında çözülür. Soğutulduktan sonra çözeltiye 1 ml konsantre H_2SO_4 , d = 1.84, karıştırılır ve SO_2 dumanlarının giderilmesi için sıcak pleyt üzerinde çözelti bir süre buharlaşmağa bırakılır. Tekrar soğutulduktan sonra 12-15 ml arı su karıştırılır ve SO_2 dumanlarının giderilmesi için sıcak pleyt üzerinde yeniden buharlaşmağa bırakılır. Erlenmayer soğutulduktan sonra 40-50 ml arı su konulur ve Erlenmayer kantitatif olarak 1000 ml'lik ölçü balonuna arı su ile aktarılır. Sonra ölçü balonu arı su ile derecesine tamamlanır. Bu çözelti 500 ppm Cu (500 μg Cu/ml) kapsar.

(b) *Çalışma çözeltisi:* 500 ml'lik ölçü balonuna 10 ml stok çözelti konulur ve ölçü balonu arı su ile derecesine tamamlanır. Bu çalışma çözeltisi 10 ppm Cu (10 μg Cu/ml) kapsar.

15.3. YÖNTEM

(a) Öğütülmüş ve kurutulmuş bitki örneğinde 2 gram 3.6.3. de ayrıntıları verilen yağ yakma yöntemi ile yakılır. 3 N sıcak HCl ile önceden yıkılmış Whatman 42 filtre kağıdından süzülerek 50 ml'lik ölçü balonuna kantitatif olarak aktarılır. Arı su ile ölçü balonu derecesine tamamlanır ve çalkalanır. Bu bitki çözeltisinden 25 ml'lik kısım 50 ml'lik ölçü balonuna konulur.

(b) Ölçü balonuna bir damla fenolfitaleyn indikatörü damlatılır ve açık pembe renk elde edilinceye değin 2 N amonyum hidroksit karıştırılarak ortamın tepkimesi nötr yapılır. Sonra 5 ml tampon çözeltisi (amonyum sitrat-amonyum fosfat) konulur ve karıştırılır.

Üzerine 3 ml zinkon çözeltisi konulduktan sonra ölçü balonu arı su ile derecesine tamamlanır ve çalkalanır. 30 dakika sonra renkli çözeltinin ışık absorpsiyonu 620 ışık maksimumunda spektrofotometrede ya da kırmızı filtrelili fotometrede belirlenir.

15.4. STANDART KURVENİN HAZIRLANMASI

Bitki örneğinin yakıldığı yöntem ile yalnız kimyasal maddeler kullanılmak suretiyle tank çözeltisi hazırlanır. Bu tank çözeltisinden bir seri 50 ml'lik ölçü balonuna örnek için alınan miktar kadar 25 ml konulur. Ölçü balonlarına standart bakır çalışma çözeltisinden (15.2. 5b) sırasıyla 0, 1, 2, 3, 4, 5'ye 6 ml konulur. Bu çözeltiler sırasıyla bakır konsantrasyonu 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 ye 1.2 ppm olan standartları oluştururlar. Sonra sıra ile 15.3., b de bildirilen işlemler uygulanmak suretiyle standart bakır çözeltilerinin ışık absorpsiyonları belirlenerek standart kurve hazırlanır.

15.5. HESAPLAMA

2 gram bitki örneği yakılmış ve 50 ml'ye tamamlanmış olduğuna göre 1. sulandırma etmeni $50 / 2 = 25$ dir. Bu bitki çözeltisinden alınan 25 ml'lik kısımda ve 50 ml içerisinde renk oluşturulduğuna göre 11. sulandırma etmeni $50 / 25 = 2$ dir:

Toplam sulandırma etmeni $25 \times 2 = 50$ dir.

Bitkide Cu, ppm = O.D. (örnek için) x Kurve etmeni x Toplam sulandırma etmeni

15.6. YÖNTEMİN ELEŞTİRİŞİ

1. Bakırın zinkon ile oluşturduğu kompleks pH 5.0 ile 9.5 arasında durağandır. Çinko ve demirin interferansını önlemek için rengin oluştuğu ortamın pH'sı 6.8'e yakındır.

2. Analizde kullanılan bitki çözeltisinde 60 mikrogramdan fazla bakır bulunmamalıdır. Bunun için analizde kullanılacak bitki çözeltisi miktarı bitki örneğinin bakır kapsamına göre ayar edilir.

3. Bitki çözeltisinde Co ve Cr, zinkon yöntemi ile bakır belirlenmesinde interferans yapacak miktarlarda normal olarak bulunmaz.

4. Demirin interferansı tampon çözeltide bulunan amonyum fosfat ile de giderilmektedir.

5. Bitki çözeltisinde bulunan Ca ve Mg bulanık bir çökelti oluşturur. Bu durum amonyum sitrat ile önlenir. Ayır zamanda sitrat, çinko ile zinkonun kompleks oluşturmasını da önlemektedir.

6. Analizde kullanılan bitki çözeltisinin nötrleştirilmesi için fazla miktarda amonyum hidroksit kullanırsa amonyum iyonunun da interferensi görülebilir.

7. Bitki örneğinde fazla miktarda bulunan Mn. rengin solmasına neden olabilir. Böyle hallerde bir kez zinkon çözeltisi konulduktan ve bir kez de son hacim 50 ml'ye tamamlandıktan sonra renkli çözeltinin ışık absorpsiyonu belirlenmelidir.

8. Arı su Dowex 50 veya Amberl TR-120 hidrojen ile satüre katyon değişim rezinine sahip sütundan geçirilmek suretiyle hakur belirlenmesinde başarılı bir şekilde kullanılabilir.

9. Standart bakır stok çözeltisi şu şekilde de hazırlanabilir: 1000 ml'lik ölçü balonu içerisinde bir miktar arı suda hakur sülfit pentahidrat, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, çözünür ve üzerine 5 ml konsantre sülfürik asit, H_2SO_4 d = 1,84, konulur. Oda sıcaklığında aldıktan sonra ölçü balonu arı su ile derecesine tamamlanır. Bu çözelti 100 ppm Cu kapıtır.

10. Analizde kullanılan cam kapların Pyrex ya da Kimex olmasına dikkat edilmelidir.

11. Bitki örneklerinde belirlenen bakır miktarları Çizelge 15 1 de verilen bilgilerden de yararlanılarak değerlendirilebilir.

SORULAR

1. Bakır belirlenmesinde kullanılacak cam malzemelerin ve arı suyun niteliği neden önemlidir?
2. Demirin interferensi nasıl önlenir?
3. Kalsiyum ve magnezyumdan ileri gelen bulanıklık nasıl önlenir?
4. Bakır belirlenmesinde uygulanan yöntemin esası nedir?
5. Bitki örneğinde bakırın hesaplanması gösteriniz.
6. Bakır zinkon ile hangi pH sınırlarında en yüksek düzeyde kompleks oluşturur?

Çizelge 15-1. Bitki örneklerinde belirlenen ankyrin değerlendirmesinde kullanılabilen örnek türleri

BİTKİ	Örneğin alındığı yer	Beklenen yaş, durumu ve örnek alınacağı yer	Bitki örneğinde Cu, % (Kuru ağırlık esasına göre)		Yüksek	Zehir etkisi görülür
			Düşük	Orta		
Arpa	Dane	Hasat zamanı	—	6.20-11.90	—	—
Buğday	Dane	Hasat zamanı	1.40	3.00-4.50	—	—
Dan	Yaprak	Çiçeklenme dönemi	0.31	0.55	—	1.04-1.37
Limon	Yaprak	Meyvesiz 3 aylık sürgün	—	8.40-8.80	—	—
Papağoz	Yumurta	Hasat	—	2.50-5.50	—	—
Portakal	Yaprak	Meyve olgunlaşma süresince	3.00-4.00	4.00-10.00	—	—
Yonca	Toprakları organları	—	—	5.00-9.60	—	—
Yulaf	Sarma	Hasat	3.10-5.10	5.20-7.00	—	—



16.

MOLİBDEN BELİRLENMESİ

Büki örnekleride molibden belirlenmesinde uygulanması kolay ve iyi sonuç veren tiyosiyanat yöntemi yaygın bir şekilde kullarılmaktadır. Tiyosiyanat yönteminde molibden, beş değeri molibden içeren asit tepkimele çözeltiye gücü indirgen bir madde ile birlikte amonyum tiyosiyatın karıştırılmasıyla oluşan molibden tiyosiyanat kompleksinin portakal renginden yararlanılarak belirlenmektedir.

16.1. ARAÇ VE GEREÇLER

1. Elektrikli duyarlı terazi,
2. 125 ml lik Erlenmayer,
3. Küçük huni,
4. Su banyosu ve sıcak pleyt,
5. 125 ml ve 500 ml kapasiteli cam kapaklı ayırma funüsü,
6. Whatman, 42-filtre kağıdı,
7. 1, 2, 3, 4, 5, 10 ve 20 ml'lik pipet,
8. 10 ml ve 50 ml kapasiteli büret,
9. 100 ml ve 1000 ml'lik ölçü balonu,
10. 50 ml ve 250 ml'lik ölçü silindiri,
11. 10 ml kapasiteli küvete sahip spektrofotometre ya da fotometre.

16.2. KİMYAŞAL MADDELER

1. Nitrik-perklorik asit karışımı, 1:7 lik:

Bir hacim % 70'lik perklorik asit, HClO_4 , yedi hacim konsantre nitrik asit ile, HNO_3 d. = 1.42, karıştırılır.

2. Konsantre hidroklorik asit, HCl d = 1.19.

3. Kimyaca arı hidrojen peroksit, H_2O_2 , % 30'lık.

4. Demir (III) klorür çözeltisi:

Bir miktar suda kimyaca arı 49 g demir (III) klorür, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, çözünür ve arı su ile son hacim 1000 ml'ye tamamlanır.

5. Sodyum nitrat çözeltisi:

Bir miktar arı suda kimyaca arı 42.5 g sodyum nitrat, NaNO_3 , çözünür ve son hacim arı su ile 1000 ml'ye tamamlanır.

6. Amonyum tiosüyanat çözeltisi, % 10'lık:

Bir miktar arı suda kimyaca arı 10 g amonyum tiosüyanat NH_4SCN , çözünür ve arı su ile son hacim 100 ml'ye tamamlanır.

7. Kalay klorür çözeltisi:

20 ml konsantre hidroklorik asit içerisinde kimyaca arı 20 g kalay klorür, SnCl_2 , kaynama noktasının altında ısıtılmak suretiyle çözünür. Son hacim arı su ile 200 ml'ye tamamlanır. Bu çözelti kullanılmadan önce gıllalık olarak hazırlanmalıdır.

8. İzopropil eter:

Kimyaca arı 150 ml izopropil eter 500 ml kapasiteli bir ayırma hunisine konulur. Üzerine 5 ml SnCl_2 , 5 ml NH_4SCN ve 5 ml arı suya sahip 15 ml'lik bir karışım eklenir. İyiçe çalkalandıktan sonra izopropil eter dikkatle çözeltiden ayrılır. Analizden önce her gün yeniden hazırlanır.

9. Standart molibden çözeltisi:

(a) *Stok çözelti:* 1000 ml'lik ölçü balonu içerisinde kimyaca arı 0.150 g molibden trioksit, MoO_3 , 10 ml 0.1 N NaOH de çözünür. Ortam 0.1 N HCl ile hafif asit yapılır ve ölçü balonu arı su ile derecesine tamamlanır. Bu çözelti 100 ppm Mo (100 $\mu\text{g Mo / ml}$) kapsar.

(b) *Çalışma çözeltisi:* 1000 ml'lik ölçü balonuna stok çözeltiden 20 ml konulur ve ölçü balonu arı su ile derecesine tamamlanır. Bu çözelti 2 ppm Mo (2 $\mu\text{g Mo / ml}$) kapsar.

16.3. YÖNTEM

(a) Öğütülmüş ve kuru tozlanmış bitki örneğinden 2 g tartılır ve 125 ml'lik Erlenmayere konulur. Üzerine 18 ml 7:1'lik nitrik-perklorik asit karışımı konulduktan sonra küçük huni Erlenmayere takılır. Erlenmayere düşük sıcaklığa sahip su banyosu üzerinde bir gece bırakılır. Sonra sıcak pleyt üzerinde yakmaya devam edilir ve normal sıcaklıkta Erlenmayere, içindeki çözelti aşağı yukarı kuruyuncaya değin bırakılır. Soğutulduktan sonra Erlenmayere 4 ml nitrik-perklorik asit karışımı konulur. Tekrar asit karışımı tamamen buharlaşp gidinceye kadar erlenmayere sıcak pleyt üzerinde bırakılır. Soğutulduktan sonra Erlenmayere 2 ml % 50'lük H_2O_2 konulur ve tamamen buharlaşp kuruyuncaya değin sıcak pleyt üzerinde bırakılır. Soğutulduktan sonra Erlenmayere 70 ml arı su konulur ve sıcak pleyt üzerinde bir dakika kaynatılır. Sonra 10 ml konsantré hidroklorik asit konulur. Süzülerek Erlenmayere 100 ml'lik ölçü balonuna aktarılır. Ölçü balonü derecesine tamamlanır ve çalkalanır.

(b) Bu 100 ml bitki çözeltisi 125 ml kapasiteli ayırma hunisine kantitatif olarak aktarılır. Her seferinde iyice çalkalamak suretiyle ayırma hunisine sırasıyla 1 ml $FeCl_3$ çözeltisi, 1 ml $NaNO_3$ çözeltisi, 5 ml NH_4SCN çözeltisi konulur. Daha sonra 10 ml izopropil eter eklenir ve ayırma hunisi elle aşağı yukarı 100 kez çalkalanır. İzopropil eter-su fazının ayrılması için bir süre beklendikten sonra su fazı dikkatle ayırma hunisinden dışarı alınır. Bundan sonra renkli izopropil eter fazı kolorimetre küvetine aktarılır ve renkli çözeltinin ışık absorpsiyonu 475 milimikron ışık maksimumlu spektrofotometrede ya da mavî filtréli fotometrede belirlenir.

16.4. STANDART KURVENİN HAZIRLANMASI

Bitki örneğinin yakaldığı yöntem ile yalnız kimyasal maddeler kullanılmak suretiyle hazırlanan tamk çözeltisi süzülerek arı su ile 100 ml'ye tamamlanır.

Standart molibden çalışma çözeltisinden (16.2. 9b) bir seri 125 ml kapasiteli ayırma hunisine sırasıyla 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4 ve 5 ml konulur. Ayırma hunilerinde son hacim tamk çözeltisi ile 100 ml'ye getirilir. Bu çözeltiler 10 ml'lik izopropil eter içerisinde sırasıyla 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8 ve 1.0 ppm Mo kapsayan standartları oluştururlar. Sonra 16.3, b de açıklanan işlemler sırasıyla uygulanmak suretiyle 10 ml izopropil eter içerisinde elde edilen renkli standart

molinden çözeltilerinin ışık absorpsiyonları belirlenir ve Şekil 16-4 de gösterildiği şekilde standart kurve hazırlanır.

16.5. HESAPLAMA

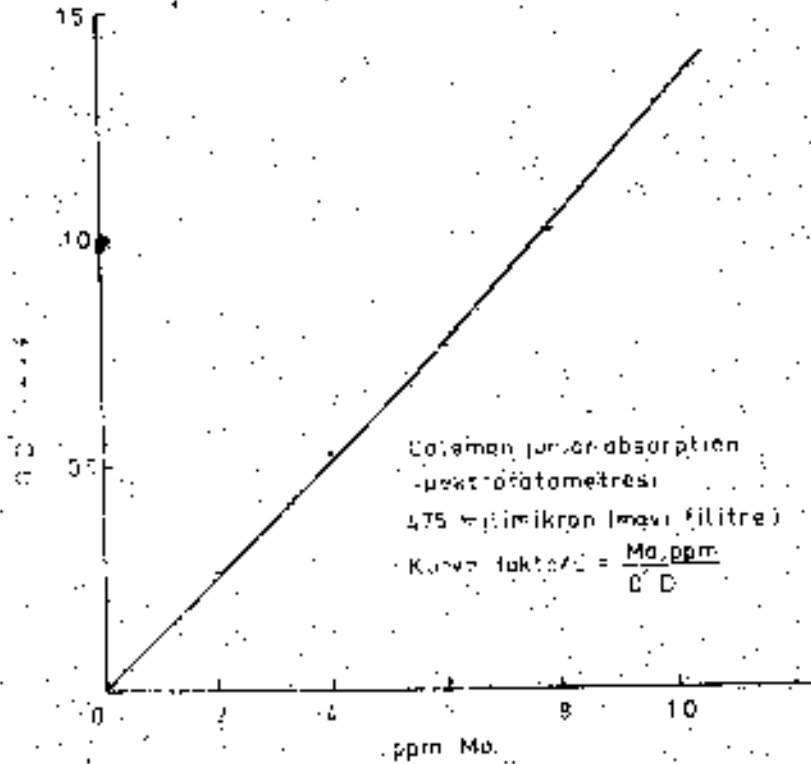
2 gram bitki örneği yakılmış ve elde edilen bitki çözeltisinin tamamı analizde kullanılmıştır. Renkli Mo-tiyosiyanat kompleksi 10 ml izopropil eter içerisinde ekstrakte edilmiştir.

Buna göre toplam sulandırma etmeni $10 / 2 = 5$ dir.

Bitkide Mo, ppm = Örnek için fotometre okuması (O.D) x Kurve etmeni x Toplam sulandırma etmeni

16.6. YÖNTEMİN ELEŞTİRİŞİ

1. Bitki örneklerinin yukarıda açıklandığı şekilde yaş yakılmalarına olanak bulunmaması halinde kuru yakma uygulanabilir. Kuru



Şekil 16-4) Tiyosiyanat yöntemi ile molibden belirlenmesinde standart kurve örneği

yakma için öğütülmüş ve kurutulmuş bitki örneğinden 2 gram tartılır. Porselen ya da platin kül kabına konulan bitki örneği en yüksek 650°C sıcaklıkta fırında gri-beyaz kül elde edilinceye değin yakılır. Bitki örneğine yakmadan önce alkolle karışık sülfürik asit ya da magnezyum nitrat gibi çözeltiler karıştırılmamalıdır. Çünkü çözeltilere geçen molibden sıcaklıkta kül kabına yapışıp kalabilir. Üsülüne göre elde edilen küle önce 10 ml arı su ve sonra 10 ml konsantre hidroklorik asit konulur. Kül kabı bir süre sıcak pleyst üzerinde bırakıldıktan sonra süzülerek 100 ml'lik ölçü balonuna kantitatif olarak aktarılır. Ölçü balonu arı su ile derecesine tamamlanır ve çalkalanır. Bu bitki çözeltisi 16.3. b. de açıklandığı şekilde molibden belirlenmesinde kullanılır.

2. Analizde kullanılan cam kapların Pyrex ya da Kimex olmasına dikkat edilmelidir.

3. Analizde kullanılan kaplar 3 N HCl'de yıkandıktan sonra iki kez destile edilmiş arı sudan geçirilmelidir.

4. Ayırma hunilerinin cam kapak ve muslukları zaman zaman zaman çok az miktarlarda kullanılmak üzere silikon yağı ile yağlanmalıdır.

5. Bitki çözeltisinin yanmamış organik kalıntıyı kesinlikle içermemesi gerekir. Olağanüstü az organik kalıntının bitki çözeltisinde bulunması halinde amonyum tiosiyanat ve kalay klorürün konulmasıyla çözelti sarımsı renk alır.

6. Molibdene varsa bitki örneklerinin analizinde ayırma hunisinden alınan su faz tekrar ayırma hunisine konular ve ikinci bir 10 ml'lik izopropil eter ile ekstrakte tabii tutulur. Her iki hâlde elde olunan izopropil eter birbirleriyle karıştırıldıktan sonra kolorimetrede ışık absorpsiyonu belirlenir.

7. Yaş yakmanın sonuna doğru sıcak pleystin sıcaklığı olabildiği kadar düşürülmeli ve kurumaya gönülc ocuğunu sağlanmalıdır.

8. Demir (III) klorür molibden tiosiyanat kompleksinin renk intensitesi üzerine etkili olmaktadır.

9. Sodyum nitrat 5 değerli molibdenin daha aşağı değerlere indirgenmesini önlemektedir.

10. Kalay klorür molibdeni 5 değerli hale indirdiği gibi kırmızı demir tiosiyanat kompleksini de, demiri indirgemek suretiyle parçalamaktadır. Böylece demirin interferansı da önlenmektedir.

11. Ayırma hunisinde sulu fazı ceterden uygun bir şekilde ayırtabilmek için, ayırmadan önce ayırma hunisinin iyice çalkalanmasına gereksinme ve zorunluluk vardır.

12. Her gün standart kurvenin bir kaç noktası kontrol edilmeli ve analizde kullanılan kimyasal maddelerin yeniden satın alınması halinde standart kurve yinelenmelidir.

13. Bitki örneklerinde belirtilen molibden miktarları Çizelge 16-1 de verilen bilgilerden de yararlanılarak değerlendirilebilir.

SORULAR

1. Tiyosiyanat yönteminde SnCl_2 çözeltilisinin işlevini açıklayınız.
2. Yöntemde kullanılan sodyum nitrat çözeltilisinin işlevini açıklayınız.
3. Yöntemin esasını açıklayınız.
4. Tiyosiyanat yönteminde yapılan işlemleri sıra ile açıklayınız.
5. Demir (III) klorürün işlevini açıklayınız.
6. Bitki çözeltilisinde organik kalıntının bulunması hangi yönden sakıncalıdır?

Çizelge 16-1. Bitki örneklerinde belirlenen urolitlerin değerlendirmesideki kullanılacak sınır değerleri.

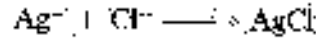
BİTKİ	Örneğin alındığı yer	Bilgilendirme veya durumun ve deneyin alındığı tarih	Bilgi örneğinde Mo, % (Kısmi olarak esasına göre)				
			Köksemlik belirlenmiş yemdir	Dışışa	Oran	Yoklaşa	Zehir etkilil gösterilir
Arpa	Yaprak apısı	8 hafta	—	—	0.03	—	—
Çayır	Lüpek üzü organları	Haziran	0.31-0.19	—	0.06-2.19	—	—
Busiye	Toprak üstü organları	8 hafta	—	—	0.40	—	—
Patlık	Çiyele	65 günlük	0.25	—	1.60	—	—
Portakal	Yaprak	Mayıs 4-7 ayık ilkbahar süzümünden	0.05	0.06-0.09	0.10-0.29	0.30-0.40	—
Şeker pancarı	Yaprak	Haziran-Temmuz	0.09-0.14	—	0.68-1.00	—	—
Yer fıstığı	Yaprak sapı	Çiçeklenme döneminde bitkinin tepesinde bu son tarafta belirlenmiş yemdir	0.28	0.06	0.13-1.39	—	—
Yonca	Yaprak	% 10 çiçeklenme	—	—	0.34	—	—
Yuhaf	Toprak üstü organları	Mayıs	0.10-0.29	—	0.47-3.90	—	—



17.

KLOR BELİRLENMESİ

Titrimetrik klor yönteminde klor, potasyum kromat indikatörü kullanılarak AgNO_3 ile titre edilmeck suretiyle belirlenmektedir. Titrasyonda aşağıda formüle edildiği gibi, cereyan eden tepkime sonucu, çözünmez şekilde AgCl oluşmaktadır.



Ortamda bulunan klorun tamamı gümüş klorür şeklinde çöktüğü zaman oluşan açık kahverengi Ag_2CrO_4 titrasyonda son noktayı göstermektedir.

17.1. ARAÇ VE GEREÇLER

1. Duyarlı terazî,
2. Porselen kül kabı,
3. Elektrikli fırın,
4. Sıcak pleyt ya da su banyosu,
5. 500 ml veya 1000 ml'lik ölçü silindiri,
6. 1000 ml'lik ölçü balonu,
7. 50 ml kapasiteli büret,
8. 250 ml'lik Erlenmayer,
9. Whatman 42 filitre kağıdı,
10. Damlalıklı şişe.

17.2. KİMYASAL MADDELER

1. Kalsiyum oksit, CaO:

Kımyaca arı kalsiyum karbonatın yüksek sıcaklıkta fırında birleştirilmesi ile elde edilebilir.

2. Sıvı asetik asit çözeltisi:

800 ml arı suya 200 ml konsantre asetik asit, CH_3COOH $d = 1.0524$, konulmak suretiyle hazırlanır.

3. Potasyum kromat çözeltisi, % 1'lik:

Bir miktar arı suda 1 g kımyaca arı potasyum kromat, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, çözünür ve son hacim arı su ile 100 ml'ye getirilir.

4. Gümüş nitrat çözeltisi, 0.05 N:

Bir miktar arı suda ve 1000 ml'lik ölçü balonunda kımyaca arı 8.4945 g gümüş nitrat, AgNO_3 , çözünür. Ölçü balonu arı su ile derecesine tamamlanır.

17.3. YÖNTEM

Öğütülmüş ve kurutulmuş bitki örneğinden 1.0 g porselen kül kabına konulur. Üzerine 0.25 g CaO ile bulamaç haline gelinceye değin arı su konulur ve bir cam çubukla iyice karıştırılır. Sıcak pleyt ya da su banyosu üzerinde kurutulduktan sonra 550°C 'de fırında bırakılır. Kül, 2-3 saat sonunda veya bir gece fırında bırakılmak suretiyle elde edilir (Bkz: Kuru yakma, 3.5.3.). Fırından çıkarılıp, soğutulduktan sonra porselen kül kabına 15 ml arı su konulur. Sıcak pleyt ya da su banyosu üzerinde kül kabı bırakılır ve zaman zaman bir cam çubukla iyice karıştırılır. 250 ml'lik Erlenmayer'e filitre kağıdı yardımıyla süzülür. Filtre kağıdının üzerindeki kalıntı 10 kez sıcak arı su ile yıkanır. Soğutulduktan sonra damla damla asetik asit konularak Erlenmayerde toplanan bitki çözeltisinin pH'sı 6.0-7.0'ye getirilir. Bu iş için pH kağıtlarından yararlanılabilir. Sonra Erlenmayer'e 5 damla potasyum kromat çözeltisi konulur ve 0.05 N gümüş nitrat ile titre edilir. Ortamda bulunan klorun tamamı gümüş klorür halinde çökelediği zaman oluşan açık kahverengi gümüş kromat titrasyonunda son noktayı gösterir.

17.4. HESAPLAMA

$(N - B) \times 0.05 = \text{m.e. Cl} / 1 \text{ g bitki örneğinde}$
Bikide-Cl, % $(\text{m.e. Cl} / 1 \text{ g}) \times 0.0355 \times 100$

Formülde:

- N = Bitki çözeltisi titrasyonunda kullanılan $AgNO_3$ miktarı
B = Tank çözelti titrasyonunda kullanılan $AgNO_3$ miktarı
(1 m.c. Cl = 0.0355 g'dır).

17.5. YÖNTEMİN ELEŞTİRİSİ

1. Her bir seri analiz için bitki çözeltisi hariç öteki kimyasal maddeler kullanılmak suretiyle tank çözelti hazırlanmalı ve 17.3. ile açıklanmış gibi titrasyonda kullanılan $AgNO_3$ miktarı belirlenmelidir.

2. Kuru yakıtta amında kullanılan CaO miktarı analizde kullanılan bitki örneğinin 1/4 ü kadardır. Bu oran korunmalı ve CaO'm bitki örneği ile iyice karışması sağlanmalıdır.

3. CaO'ın işlevi yüksek sıcaklıkta bitki örneğinden klorürün yitmesini önlemektir. Bu amaçla Na_2CO_3 da kullanılabilir. Ancak Na_2CO_3 'ün yüksek sıcaklıkta porselele yapışıp kalması nedeniyle, Na_2CO_3 'ün özellikle platin kabı ile birlikte kullanılması daha uygundur.

4. Gümüş kromatı çözüldürmesi nedeniyle ortamda mineral asitlerin bulunmasından dikkatle kaçınılmalıdır. Bu nedenle asetik asidin fazla kullanılmasından ve ortamın asit tepkimeli yapılmasından kaçınılmalıdır.

5. Gümüş nitrat ile çökeltiler oluşturdukları için ortamda iyod, brom ve karbmatlar bulunmamalıdır. Genellikle bitki materyallerinde iyod ve brom olağanüstü azdır. Bu nedenle bitki analizlerinde bu elementlerin interferansı söz konusu değildir. Çoğunlukla fosforun interferansı görülmez. Fakat ortamda aşırı derecede fazla fosforun bulunmasından da kaçınılmalıdır.

6. Nötr tepkimeli çözeltilerde gümüş nitratı indirgemesi nedeniyle organik materyal bitki çözeltisinde bulunmamalıdır.

7. Demir, potasyum kromat ile tepkimeye girerek çözünemez haldeki kromatları oluşturur. Genellikle bitki örneklerinde bulunan demir miktarı, interferans gösterecek düzeyde değildir. Demir kapsamı yüksek olduğu bilinen örneklerde ortamda kromatin fazla bulunmasını sağlamak için potasyum kromat indikatörü bir kaç damla fazla kullanılmalıdır.

8. Gümüş nitrat çözeltisi koyu renkli şişelerde saklanmalıdır.

9. Sarı ışık altında çalışıldığı zaman titrasyonda son nokta daha açık görülmektedir.

10. Standart gümüş nitrat zaman zaman belli miktarlarda standart sodyum klorür çözeltisi ile titre edilmek suretiyle standardize edilmelidir.

11. Analizlerin yapıldığı laboratuvarlarda klor bulaşması büyük bir sorundur. Bu laboratuvarlarda HCl ve NH_4Cl gibi kimyasal maddeler çok sık kullanılır. Hidroklorik asit çeşitli çözeltilerin hazırlanmalarında kullanıldığı gibi yıkama çözeltisi olarak cam kapların yıkanmalarında da yaygın olarak kullanılmaktadır. Klor analizi yapılan laboratuvarlarda yıkama çözeltisi olarak şulu hidroklorik asit çözeltisi kullanılmamalıdır. Bunun yerine 1 hacim konsantr nitrik asit ile karıştırılan 9 hacim su başarı ile kullanılabilir.

12. Bitki örneklerinde belirlenen klor miktarları Çizelge 17-1 de verilen bilgilerden de yararlanılarak değerlendirilebilir.

SORULAR

1. Laboratuvarlarda klor bulaşması genel olarak nasıl ortaya çıkar?
2. Bitki örneğinin CaO ile neden iyice karıştırılması önerilmiştir?
3. Hangi koşullarda CaO yerine Na_2CO_3 kullanılmalıdır?
4. CaO'nin işlevi nedir?
5. Yöntemin uygulanmasında hangi elementler interferans yapar ve bunlar nasıl giderilebilir?
6. Gümüş nitrat nasıl standardize edilir?
7. Titrasyonda son noktanın sarı tük altında daha açık görülebilmemesinin nedenini açıklayınız.
8. Ortamda asitlerin bulunması neden sakıncalıdır?
9. Bitki çözeltisinde organik maddelerin bulunması neden istenmez?

Çizelge 10-1. Biriki örnekteki elde belirlenen klorun değerkandırılmasıyla kullanılabilen sınıt değerleri

BİTKİ	Ürünün alındığı yer	Bikimim yapı- duruşu ve ürünü alındığı tarih	Biriki örneğinde Cl, % (Kuru madde cansız gövde)			
			N oksitlik belirtilen pörlür	Düşük	Orta	Yüksek
Aam	Yaprak sapı	—	—	0.87	4.13	—
Çökük	Sarımsık	Yeni	—	1.00	—	1.85-2.12
İçik	Yaprak	1. yarımda ve sığa- lıo Ekim ayında.	—	0.16	—	0.69-0.83
Pusulye	Yaprak apası	Çiçek tozrenkliğ- n şiddetinden 46 gün sonra	—	0.88	—	5.02-6.17
Havuç	Kök	Hazir	—	0.44	1.07	1.82
Mirre	Kök	Hazir	—	4.59	5.18-5.78	—
Mısır	Yaprak	Yükük verme zaman- ında	—	0.34-0.53	—	—
Potirinki	Yaprak	Meyvesiz 4-7 aylık sürgünlerden	—	0.30	0.40-0.60	—
Şekerpancarı	Yaprak sapı	En son olgunlaşmış ve tam gelişmiş yap- rakları	0.04-0.10	0.40 (K tekil dörey)	0.30-2.50	—



LİTERATÜR

- Anonymous** (1950). *Official and tentative methods of analysis of the association of official agricultural chemists*. Association of Official Agricultural Chemists (A.O.A.C.) Ed. 7, Washington, D.C.
- Aydıntz, A.** (1970). *Toprak verimliliğinde sayıyon yolları*, 6, 1-148. A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları 432. Uygulama kılavuzu 150, A.Ü. Basımevi, Ankara.
- Barshad, I.** (1949). *Molybdenum determination in plant material*. Anal. Chem., 21: 1148-1150.
- Barthurst, A.C.** (1948). D.Sc. Thesis, University of Stellenbosch, S. Africa.
- Barton, C.J.** (1948). *Photometric analysis on phosphate rock*. Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed., 20: 1068-1073.
- Berger, K.C. and E. Ernog** (1946). *Boron availability in relation to soil reaction and organic matter content*. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 10: 113-116.
- Boltz, D.F. Ed.** (1958). *Chemical analysis. A series of monographs on analytical chemistry and its application*, Vol. VIII. Interscience Publishers, Inc., New York.
- Brammer, J.M.** (1960). *Determination of nitrogen in soil by Kjeldahl method*. J. Agr. Sci., 55: 1-23.
- Butters, H. and E.V. Chenery** (1959). *A rapid method for the determination of total sulphur in soils and plants*. Analyst, 84: 239-245.
- Chapman, H.D., P.F. Pratt** (1961). *Methods of analysis for soils, plant and waters*. University of California, Division of Agricultural Science, U.S.A.
- Chesnin, L. and C.H. Ylen** (1951). *Turbidimetric determination of available sulphates*. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 15: 149-151.

- Dible, W.T., L. Truog and R.C. Berger (1954). *Boron determination in soils and plants*. Anal. Chem., 26: 418-421.
- Dick, A.T., and J.B. Bingley (1947). *The determination of molybdenum in plant and in animal tissue*. Australian Jour. Expt. Biol. Med. Sci., 25: 193-202.
- Dodgson, K.S. (1961). *Determination of inorganic sulphate in studies on the enzymic and non-enzymic hydrolysis of carbohydrates and other sulphate esters*. Biochem. Jour., 78: 312-319.
- Drosdoff, M., and D.C. Nearpass (1948). *Quantitative microdetermination of magnesium in plant tissue and soil extractants*. Anal. Chem., 20: 673-674.
- Erdey, L. (1965). *Gravimetric analysis. Part III*. Pergamon Press, Ltd. Headington Hill Hall, Oxford, London.
- Feigl, F. (1937). Trans. by J.W. Matthews, "Spot tests". p. 211; New York. Nordemann Publishing Co.
- Fortune, W.D. and M.G. Mellon (1938 a). *Analytical Chemistry*, 10: 10-12.
- Fortune, W.B. and M.G. Mellon (1938 b). *Determination of iron with O-phenantroline*. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 10:60-64.
- Grewelling, T. (1960). *The chemical analysis of plant materials*. Agronomy Dept. Cornell University, Memo. Rep., Ithaca New York.
- Hillbrand, W.F., and G.H.F. Lundell (1955). *Applied inorganic analysis with special reference to the analysis of metals and rock*, 2nd. Ed. Revised by G.H.F. Lundell, H.A. Bright and J.J. Hofman. John Wiley and Sons., Inc., New York.
- Hummel, F.C. and H.H. Willard (1938). *Determination of iron in biological materials the use of O-phenantroline*. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 10:13-15.
- Hodgman, C.D. Ed. (1961). *Handbook of chemistry and physics. A ready reference book of chemical and physical data*. 42nd. Ed. The chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio. U.S.A.
- Jackson, M.L. (1960). *Soil chemical analysis*. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs. New Jersey. U.S.A.
- Kacar, B. (1962). *Plant and soil analysis*. pp. 1-72. University of Nebraska, College of Agriculture. Department of Agronomy, Lincoln, Nebraska, U.S.A.

- Kacar, B.** (1972 a). *Birki ve toprağın kimyasal analizleri: I. Genel bilgiler*, s. 1-151. A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları 468, Yardımcı Ders Kitabı 161, A.Ü. Basımevi, Ankara.
- Kacar, B.** (1972. b). *Birki ve toprağın kimyasal analizleri: II. Birki analizleri*, s. 1-646. A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları 453, Uygulama Kılavuzu 155. A.Ü. Basımevi, Ankara.
- Kjeldahl, J.** (1883). *Neue methods für Bestimmung des Stickstoffs in Organischen Körpern*. *Z. Anal. Chem.*, 22: 366-382.
- Kitson, R.E., and M.G. Mellon** (1944). *Calorimetric determination of phosphorus as molybdovanadophosphoric acid*. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16: 379-383.
- Mussouni, A. and A.H. Cornfield** (1963). *A rapid method for determining sulphate in water extract of soils*. *Analyst.*, 88: 321-322.
- Mathis, W.T.** (1956). *Report on the photometric determination of potassium and sodium in plant tissue*. *Jour. of A.O.A.C.*, 39: 419-423.
- Mittelsch, R.L.** (1964). *The spectrochemical analysis of soils, plants and related materials*. Technical Communication No. 444 of the Commonwealth Bureau of Soils, Harpenden Parkman Royal Bucks., England.
- Naftel, J.A.** (1939). *Colorimetric microdetermination of boron*. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 11: 407-409.
- Nicholas, D.J.D., C.R. Lloyd-Jones and D.J. Fisher** (1956). *Some problems associated with determining iron in plants*. *Nature*, 177: 336.
- Pierce, W.C., E.I. Haenisch, and D.F. Sawyer** (1958). *Quantitative analysis*. 4th Ed. John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Piper, C.S.** (1950). *Soil and plant analysis*. A Monograph from the Waite Agricultural Research Institute. Interscience Publishers, Inc. New York.
- Platte, H.A., and V.M. Murey** (1959). *Photometric determination of zinc with zincon*. *Anal. Chem.*, 31: 1226.
- Purvis, E.R. and N.K. Peterson** (1956). *Methods of soil and plant analysis for biolohderum*. *Soil Sci.*, 81: 223-228.
- Rossini, J.R. and P.A. Villaguz** (1961). *Suggested method for turbidimetric determination of sulphate in water*. *Intn. Waterworks Assoc.*, 53: 873-876.

- Russel, D.A., and G. Stanford (1954). *A Laboratory manual for soil fertility students*, 2nd. Ed. W.M. C. Brown Company, Dubuque Iowa, U.S.A.
- Saunders, O. (1963). *Ion exchange separations in analytical chemistry*, John Wiley and Sons, New York.
- Saywell, L.G. and B.H. Cunningham (1937). *Determination of iron colorimetric O-phenantroline method*. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 9: 67-69.
- Schwarzenbach, G., and W. Biedermann (1948). *Komplexe X. Erdalkali-Komplexe von 0,6-Dioxyazofarbstoffen*. Helv. Chim. Acta, 31: 678-687.
- Steinberg, A. (1953). *A rapid turbidimetric method for the determination of small amounts of sulphur in plant material*. Analyst, 78: 47-53.
- Steyl, W.J.A. (1957). *A statistical study of the errors involved in the sampling and chemical analysis of soils and plants with particular reference to citrus and pineapples*. Ph. D. Dissertation Rhodes Uni., Grahamstown, South Africa.
- Steyl, W.J.A. (1959). *Leaf analysis: Errors involved in the preparative phase*. J. Agr. Food. Chem., 7: 344-348.
- Ulrich, A. (1948). *Diagnostic techniques for soils and crops*, p. 1-157. Am. Potash Inst. Washington, D.C.
- Vogel, A.I. (1959). *A text-book of quantitative analysis. Theory and Practice*. 2nd Ed. Longmans, Green and Co., London.
- Willard, H.H. and L.H. Greenthouse (1917). *The colorimetric determination of manganese by oxidation with periodate*. Jour. Amer. Chem. Soc., 39: 2366-2377.
- Willard, H.H., L.L. Merritt, J.A. Dean (1965). *Instrumental methods of analysis*. 4th Ed. D. Van Nostrand Company Inc. U.S.A.
- Winsor, H.W. (1948). *Boron microdetermination in fresh plant tissue*. Anal. Chem., 20: 176-181.
- Winsor, H.W. (1957). *Boron contamination of soil samples collected in paper bags*. Soil Sci., 84: 389-394.

KONU DİZİNİ

- A**
- Amonyum asetat çözeltisi 2 N, 76, 131
Amonyum hidroksit çözeltisi 1-4 lik, 82
Amonyum nitrat, 46
Amonyum nitrat, 48
Amonyum oksalat çözeltisi 0,24 N, 59, 60
Amonyum tiyosüyanat çözeltisi % 10 lik, 118
Analiz bacasının beslenmesi, 29
Analizlerin kontrol edilmesi, 28
Analizlerin paralel yapılması, 29
Tanak (kör) belirlemede yapılması, 29
Kontrol analizlerin yapılması, 29
Aralıqlı amonyum hidroksit, 104, 107
Azot belirlenmesi, 39
Ayır tıneli, 28

B

- Bakar belirlenmesi, 111
Barton çözeltisi, 48, 51
Beer-Lambert-yaşam, 24
Büneler, 1
Büki analizlerinin süflinadurması, 19
Gravimetik analizler, 19
Yolumetrik analizler, 20
Fotoimetrik analizler, 21
Fluorimetrik analizler, 26
Spektrografik analizler, 27
Büki örneklerinin analizi hazırlanması, 21
Yıkama, 31
Kurutma, 32
Özütmesi, 32
Yakması, 53

- Sulfirik asit ve etil nikel ile
kuru yakma, 53
Nitrik-perklorik asit karışımı
ile yığı yakma, 35

- Bat belirlenmesi, 95
Borik asit, 93
Buharlaştırma yöntemleri, 20

C

- Caesia indirgenmesi, 64
Carcuma finctora, 93

Ç

- Çam suyu çözeltisi % 0,25 lik, 76
Çeşitli fiziksel yöntemler, 20
Çinko belirlenmesi, 103
Çökelti yöntemleri, 20
Çözelti hataları, 28

D

- Deont belirlenmesi, 5
Dentir (111) klorit çözeltisi, 118
Denge çözeltisi, 70
Dithizone yöntemi, 103
Dırağın hara, 28

E

- EDTA çözeltisi, 64
Ekiyalan ajütler (eq.), 8, 9, 10, 11
Ekiyalan grafi, 13
Ekiyalan sayısı, 9, 10
Ektro-analitik yöntemler, 20
Ektrot sayısı, 9
Etil alkol içerisinde % 2'lik süflirik asit
çözeltisi, 33, 37
Etilen diamin tetra asetik asit (EDTA),
64

F

- Filtreli fotometre. 22
- Fleymfotometre. 27
- Fleymfotometrik analizler. 26
- Fleynspektrofotometre. 27
- Fosfor belirlenmesi. 17
- Fosforik asit, % 85 lik. 88
- Fotometre. 22
- Fotometrik analizler. 21
 - Kalorimetrik analizler. 22
 - Spektrofotometrik analizler. 22
 - Turbidimetrik analizler. 26
 - Nefelometrik analizler. 26
- Butanal. 27

G

- Galvanometre. 27
- Geçen ışık miktarı (Bkz: Transmisyon). 23, 25
- Günlük nişir çözeltisi, 0.05 N. 126
- Gravimetrik analizler. 19
 - Çökelti (Precipitasyon) yöntemleri. 20
 - Bahadlaşılma yöntemleri. 20
 - Elektro-analitik yöntemler. 20
 - Çeşitli fiziksel yöntemler. 20

H

- Hidro kaynakları. 28
 - Kişisel hatalar. 28
 - Aygat hataları. 28
 - Çözelti hataları. 28
 - Yöntem hataları. 28
 - Uyumsuz sonuçlar ve ilgili hataları. 2.
- Hatların hesaplanması. 29; 30
- Heteropolü bileşiği. 47
- Hidrojen peroksit % 30 luk. 118
- Hidroksilik asit çözeltisi 1 N. 31, 94, 111
- Hidroksilik asit çözeltisi 3 N. 33
- Hidroksilik asit çözeltisi 1:4 lik. 82
- Hidroksilamin hidroklorit çözeltisi % 5 lik. 89, 90
- Hidroksilamin hidroklorit çözeltisi % 10 luk. 82

I

- İndikatör. 21
- İndirgen madde. 8
- İndirgenme. 8

- İşlem hataları. 28
- İzopropil eter. 118

K

- Kalay klorür çözeltisi. 118
- Kalsiyum belirlenmesi. 63
- Kalsiyum oksit. 126
- Kaynama sıcaklığı. 40
- Kişisel hatalar. 28
- Kjeldahl yöntemi. 39
- Klor belirlenmesi. 125
- Kloroform çözeltisi % 30 luk. 104
- Kloroför. 50
- Kolorimetre. 27
- Kalorimetrik analizler. 22
- Kongo kırmızısı jüdenkörü. 40, 104
- Kristal nişir klorür. 76
- Kromik-sülfürik asit yakaça çözeltisi. 50
- Kuru yakma yöntemi. 33
- Kuruma. 32
- Kurva etmeni. 24, 26
- Kükürt belirlenmesi. 75
- Kütlelerin yöntemi. 93
- Kükürüm-oksalik asit çözeltisi. 94

M

- Mağnezyum amonyum fosfat. 20
- Mağnezyum belirlenmesi. 69
- Mağnezyum-tiozül sarı kompleks. 71
- Mangan belirlenmesi. 87
- Mikro damıtma aygıtı. 43
- Mikrogram (µg). 4, 5, 6
- Miliekivalan (me. veya meq.). 13, 14, 15
- Milimol (mmol). 13, 14, 15
- Milyonda bir kısım (PPM). 2, 3, 4, 5, 6
- Mol gram. 6
- Mol sayısı. 6, 7, 8, 10, 11, 12
- Molar çözelti. 13
- Molarite (M). 6, 7, 10, 11
- Molibden belirlenmesi. 117
- Molibdofosforik asit renk yöntemi. 47
- Mutlak ayrış. 29

N

- Nefelometre. 26
- Nefelometrik analizler. 26
- Nişasta çözeltisi % 2 lik. 70
- Nişasta denge çözeltisi 10
- Nitrik asit, 5 N. 37

Nitrik-perklorik asit karışımı, 35
Nitrik-perklorik asit karışımı 1:7 lı. 118
Noronalite (N). 9, 10, 13.
Nöralize, 8
O-fenontrifolün çözeltisi % 1.5 lık. 82
Optik densite (O.D.) 23, 24, 25
Ortalama ayrış, 29
Ortak standart çözelti. 61

Ö

Öğütme, 36

P

PFM (Altyonda bir kısım). 2, 3, 4, 5
Potasyum belkelenmesi, 55
Potasyum kromat çözeltisi % 1 lık. 126
Potasyum metakriyolat, 38
Potasyum periyodat, 38
Potasyum permanganat, 88
Potasyum sianür çözeltisi % 1 lık. 104

S

Sequestrin, 64

Sunir değerleri:

Azot, 48
Bakır, 113
Bor, 301
Çinko, 109
Demir, 86
Diyfor, 52
Kalsiyum, 68
Klor, 129
Kükürt, 79
Magnezyum, 73
Mangan, 92
Molibden, 123
Potasyum, 57

Sodyum askorbat (Vitamin C) çözeltisi
% 12.5, lık. 104

Sodyum benzoatı, 59

Sodyum hidroksit çözeltisi, 2.5 N, 70

Sodyum hidroksit çözeltisi, 10 N, 40

Sodyum hidroksit-sodyum sianür çözeltisi,
64

Sodyum nitrat çözeltisi, 118

Sodyum sülfat, 88

Spektrografik analizler, 27

Spektrofotometri, 22

Spektrofotometrik analizler, 22

Spektrometre, 22

Standart çözeltiler:

Bakır, 112
Bor, 95, 96
Çinko, 104
Demir, 82
Fenol, 48
Kalsiyum, 64
Kükürt, 76
Magnezyum, 70
Mangan, 88
Molibden, 118
Potasyum, 53

Sülfürik asit çözeltisi 6.1 N, 40

Sülfürik asit ve etil alkol ile karışık çözelti, 33

T

Tanıtma çözeltisi, 104, 112

Tiazol sarı çözeltisi % 0.1 lık, 69

Titrasyon, 21

Titrimetrik klor yöntemi, 125

Tiyosiyanat yöntemi, 117, 120

Titrimetrik sor. noktası, 21

Toluca, 50

Toplam kül miktarını belirleme, 26

Triamfetol (Baz: boşun için oran), 23

Triethanolamin çözeltisi, 1.1 lık, 64

Tuz karışımı, 40, 42

Turbidimetrik analizler, 26

Turbidimetrik yöntemler, 75

V

Vanadomolibdofosforik sarı renk yöntemi,
47

Versen, 83

Volümetrik analizler, 20

Y

Yaş yakıtı, 35

Yüksetme, 34

Yüksetme bathları, 28

Yüksetme, 8

Yüksetme madde, 8

Yürütme (%), 1, 2, 4, 5, 6

Yürütme hızı, 29, 30

Z

Znkon çözeltisi, 111

Znkon çözeltisi % 0.39 lık, 104

Znkon yöntemi, 103, 111

Atomların adı, simgesi, numarası ve ağırlıkları

Atomun adı	Simgesi	Atom numarası	Atom ağırlığı
Aktinyum	Ac	89	227
Alüminyum	Al	13	26,98
Altın	Au	79	197,0
Amerikyum	Am	95	(243)*
Antimon	Sb	51	121,76
Argon	Ar	18	39,944
Arsenik	As	33	74,91
Astatin	At	85	(210)
Azot	N	7	14,0
Bakır	Cu	29	63,54
Baryum	Ba	56	137,36
Berkelyum	Bk	97	(249)
Berilyum	Be	4	9,013
Bismut	Bi	83	209,00
Bor	B	5	10,82
Brom	Br	35	79,916
Cıva	Hg	80	200,61
Çinko	Zn	30	65,38
Disprosyum	Dy	66	162,46
Demir	Fe	26	55,85
Erbiyum	Er	68	168,94
Einsteinyum	Es	99	(254)
Europiyum	Eu	63	152,0
Fermiyum	Fn	100	(255)
Flor	F	9	19,00
Fosfor	P	15	30,973
Fransiyum	Fr	87	(223)
Gadolinium	Gd	64	156,9
Galliyum	Ga	31	69,72
Germaniyum	Ge	32	72,60
Gümüş	Ag	47	107,880
Hafnium	Hf	72	178,6
Helyum	He	2	4,003
Hidrojen	H	1	1,0080

Atomların adı, simgesi, numarası ve ağırlıkları (Devam)

Atomun adı	Simgesi	Atom numarası	Atom ağırlığı
Hölmium	Ho	67	164,94
İndiyum	In	49	114,76
İrilyum	Ir	77	192,2
İyod	I	53	126,91
Kadmium	Cd	48	112,41
Kalay	Sn	82	207,21
Kalsiyum	Ca	20	40,08
Kaliforniyum	Cf	98	(249)
Karbon	C	6	12,011
Klor	Cl	17	35,457
Kobalt	Co	27	58,94
Kolombiyum (Bkz: Niobiyum)			
Kripton	Kr	36	83,80
Krom	Cr	24	52,01
Ksenon	Xe	54	131,3
Kurşun	Pb	82	207,21
Kükür	S	16	32,066
Küryum	Cm	96	(245)
Lantanyum	La	57	138,92
Lityum	Li	3	6,940
Lutetiyum	Lu	71	174,99
Magnezyum	Mg	12	24,32
Mangan	Mn	25	54,94
Mendeleviyum	Md	101	(256)
Moibden	Mo	42	95,95
Neodymiyum	Nd	60	144,27
Ne	Ne	10	20,183
Neptunyum	Np	93	(237)
Nikel	Ni	28	58,69
Niobyum (Kolbyum)	Nb	41	92,91
Nobelium	No	102	(253)
Osmiyum	Os	76	190,2
Oksijen	O	8	16,000
Palladyum	Pd	46	106,7
Platin	Pt	78	195,23
Plutonyum	Pu	94	(242)

Atomların adı, simgesi, numarası ve ağırlıkları (Devam)

Atomun adı	Simgesi	Atom numarası	Atom ağırlığı
Polonyum	Po	84	210
Potasyum	K	19	39,100
Praseodimiyum	Pr	59	140,92
Promethiyum	Pm	61	(145)
Protaktiniyum	Pa	91	231
Radyum	Ra	88	266,05
Radon	Rn	86	222
Renyum	Re	75	186,31
Rodyum	Rh	45	102,91
Rubidyum	Rb	37	85,48
Rutenyum	Ru	44	101,1
Samaryum	Sm	62	150,43
Skandiyum	Sc	21	44,96
Selenyum	Se	34	78,96
Seryum	Ce	58	140,13
Sezyum	Cs	55	132,91
Silyum	Si	14	28,09
Sodyum	Na	11	22,991
Stronsiyum	Sr	38	87,63
Talium	Tl	81	204,39
Tantalyum	Ta	73	180,95
Teknetiyum	Tc	43	(99)
Telluriyum	Te	52	127,61
Terbyum	Tb	65	158,93
Titanyum	Ti	22	47,90
Tuliyum	Tm	69	169,4
Toryum	Th	90	232,05
Tungsten	W	74	183,92
Uranyum	U	92	238,07
Vanadyum	V	23	50,95
Yterbiyum	Yb	70	173,04
Yttriyum	Y	39	88,92
Zirkonyum	Zr	40	91,22

* Parantez içerisindeki rakamlar, yarılanma süreleri en uzun olacak biçimde izotopların atom ağırlıklarını göstermektedir.