

## TOPRAKLARIN BAZI KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN (pH, KARBONAT, TUZLULUK, ORGANİK MADDE, TOTAL AZOT, YARARLANILABİLİR FOSFOR) ANALİZ YÖNTEMLERİ

Ar. Gör. Dr. M. Ömer KARAÖZ<sup>1)</sup>

### Kısa Özet

I. Ü. Orman Fakültesi Toprak İlimi ve Ekoloji Anabilim Dalı'nda 1988-89 Öğretim Yılından İtibaren Yüksek Lisans Programı başlamıştır. Bu programın ikinci yılındaki tez aşaması büyük ölçüde arazi ve laboratuvar çalışmalarına dayanmaktadır. Ayrıca her yıl lisans bitirme tezi olarak verilen çalışmaların büyük bir çoğunluğu da yine laboratuvarlarımız olanaklarından yararlanılarak yapılmaktadır. Bu makalenin amacı öğrencilerin laboratuvar da yapacakları çalışmalara yardımcı olacak, bazı kimyasal toprak analiz yöntemlerini ortaya koymaktır.

### 1. GİRİŞ

Toprakların çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bilinmesi, topraktan yararlanmanın düzenlenmesi ve ürünün artırılması konusunda alınacak önlemler bakımından çok önemlidir.

Artan dünya nüfusuna koşturarak gereksinimlerin de artması, sabit kalan toprak kaynaklarından en çok ürün elde edilmesi bakımından, toprağın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyi bilinmesini zorunlu kılmaktadır. Orman ağaçlarının yayılışları ve beslenme-büyüme ilişkilerinin ortaya konulabilmesi için de üzerlerinde yetiştikleri toprakların özelliklerinin bilinmesi gereklidir. Bu da arazide belirlenen toprak özelliklerinin, laboratuvar analizlerinden elde edilen verilerle birleştirilerek kullanılması ile olanaklıdır.

Yaptığımız bu çalışmada topraklarda; pH, karbonat, tuzluluk, organik madde, total azot ve yararlanılabilir fosfor belirlenmesine ilişkin analiz yöntemleri verilecektir. Laboratuvar ve kimya bilgisi az olan, ya da hiç olmayan kişiler gözönüne alınarak analiz sırasında kullanılan çözeltilerin hazırlanması ile, gereken alet ve malzemelere de yer verilmeye çalışılacaktır.

### 2. TOPRAK ÖRNEKLERİNİN ANALİZE HAZIRLANMASI

Araziden usulüne uygun olarak alınmış bozulmuş toprak örnekleri laboratuvarında asit buharları ve tozdan etkilenmeyecek yerlerde serilerek kurutulurlar. Bu şekilde kurutulmuş topraklara "hava kurusu toprak" adı verilir. Daha sonra toprak örnekleri havanda öğütülerek (büyük taş parçaları kırılmadan) 2 mm'lik elekten geçirilir. Bu şekilde kökler, toprağın iskelet kısmı ( $\emptyset > 2$  mm) ve ince kısmı ( $\emptyset < 2$  mm) ayrılır.

Yapılacak fiziksel ve kimyasal analizlerde toprağın ince kısmı ( $\emptyset < 2$  mm) kullanılır.

Kimyasal toprak analizlerinde paralel örneklerle çalışılması sonuçların güvenilirliği bakımından önemlidir.

### 3. KİMYASAL TOPRAK ANALİZLERİ

#### 3.1 Toprak Reaksiyonunun (pH) Belirlenmesi

Toprak pH-sı, toprak reaksiyonu ya da toprak asitliği, toprak çözeltisindeki hidrojen iyonu miktarını nitelemek için kullanılan bir deyimdir. Toprak çözeltisini hazırlamak için ya saf su, ya da bazı tuz çözeltileri kullanılır. Saf su kullanılmışsa bu şekilde ölçülen asitliğe "aktüel asitlik" bir tuz çözeltisi kullanılmışsa ölçülen asitliğe de "mübadele asitliği" ya da "potansiyel asitlik" denir. (Geniş bilgi için bkz. KANTARCI 1987, ÇEPEL 1988).

Toprak pH-sının belirlenmesi için gerekli alet, malzeme ve çözeltiler aşağıda açıklanmıştır (GÜLÇÜR 1974, TSE 1990 a).

#### 3.1.1 Gerekli Alet, Malzeme ve Çözeltiler

- Cam elektrotlu pH-metre
- 150 ml'lik erlenmayerler
- Aktüel asitliği ölçmek için kaynatılarak CO<sub>2</sub>'i uçurulmuş ve soğutulmuş saf su
- Potansiyel asitliği ölçmek için N KCl veya 0.1 N KCl (potasyum klorür) veya 0.01 M CaCl<sub>2</sub> (kalsiyum klorür) çözeltisi
  - N KCl çözeltisinin hazırlanışı: 74.56 gr KCl tartılarak az miktarda saf suda çözülür ve saf su ile litreye tamamlanır. 0.1 N KCl için ise 7.456 gr KCl tartılır.
  - 0.01 M CaCl<sub>2</sub> çözeltisinin hazırlanışı: 1.11 gr CaCl<sub>2</sub> tartılarak az miktarda saf suda çözülür ve saf su ile litreye tamamlanır.
- Ölçü silindiri, 25.0 ml'lik
- Termometre.

#### 3.1.2 İşlemin Yapılması

Erlenmayerler içine 10 gram ince toprak örneği tartılır. Belirlenmek istenen toprak asitliği çeşidine göre üzerine 25 ml CO<sub>2</sub>'siz saf su ya da N KCl (0.1 N KCl) veya 0.01 M CaCl<sub>2</sub> çözeltisi eklenir. Erlenmayerin ağzı, lastik bir tıpa ile kapanarak üst kısmına toprak bulaşmayacak şekilde hafifçe çalkalanır. Böylece toprak örneğinin çözelti ile tamamen teması sağlanır. Bir gece bekletildikten sonra pH-metre ile ölçüm yapılır.

1) I.Ü. Orman Fakültesi, Toprak İlimi ve Ekoloji Anabilim Dalı.

### 3.1.3 pH-metrenin Ayarlanması ve Okuma

Kullanılan pH-metre, ne tür olursa olsun, mutlaka standart çözeltilerde kalibrasyonunun (ayar) yapılması gereklidir. Bunun için genellikle 4 ve 7 pH'yı gösteren standart çözeltiler kullanılır. Ayrıca standart çözeltiler ile, pH-sı okunacak toprak çözeltilerinin sıcaklıkları da ölçülerek pH-metrede gerekli ayarlamalar yapılmalıdır. Ölçme sırasında, pH-metrenin elektrodu çözelti içine sokulduktan sonra örnek hafifçe çalkalanmalı, pH-metre ibresinin sabit kalması için birkaç dakika beklenmelidir.

### 3.2 Toprakta Karbonat Belirlenmesi

Toprakta karbonatların belirlenmesi denince genel olarak kireç ( $\text{CaCO}_3$ ) miktarının belirlenmesi anlaşılır.

Bu yöntem, toprağı %10'luk HCl ile muamele ederek, toprakta bulunan  $\text{CaCO}_3$ 'ün HCl ile reaksiyona girmesi sonucunda açığa çıkan  $\text{CO}_2$  gazı hacminin ölçülmesi prensibine dayanır (IRMAK 1954, GÜLÇUR 1974).

Gerekli alet, malzeme ve çözeltiler ile işlemin yapılması aşağıda açıklanmıştır.

#### 3.2.1 Gerekli Alet, Malzeme ve Çözeltiler

a) Scheibler kalsimetresi

b) % 10'luk HCl (Hidroklorik asit) çözeltisi

- Hidroklorik asit çözeltisinin hazırlanması (% 10'luk) : % 37'lik hidroklorik asitten 10.0 ml alınarak 27.0 ml saf su eklenir. Aynı oran korunarak istenildiği miktarda hazırlanabilir.

d) 25 ml'lik ölçü silindiri

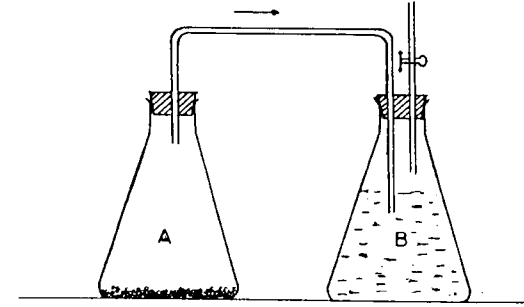
e) Termometre, barometre

f) Uzun pens

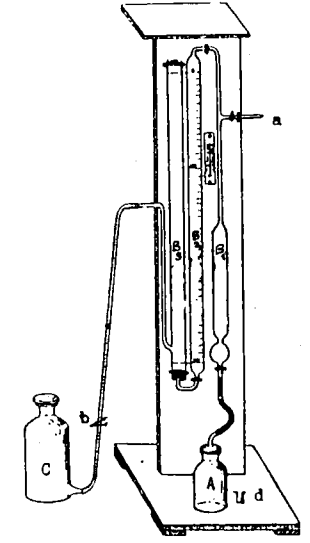
g)  $\text{CO}_2$  ile doyunmuş su : Bunun için Şekil 1'de görülen düzenek hazırlanır. A şişesine mermer parçaları, B şişesine ise su koyulur. A şişesinin içine %10'luk HCl eklenir.  $\text{CO}_2$  çıkışı başladığında tıpa kapatılarak gazın ok yönünde hareketle su içine dolması sağlanır. Bu şekilde yaklaşık bir saat doyurma işlemine devam edilir. Zaman zaman %10'luk HCl eklenir. Aşırı gaz çıkışında B şişesinin patlaması ya da tıpasının çıkmaması için sık sık C borusu ucundaki hortuma takılı pens gevşetilerek fazla gazın çıkması sağlanır.

#### 3.2.2 İşlemin Yapılması

Kalsiyum karbonat tayininde kullanılan Scheibler kalsimetresi Şekil 2'de verilmiştir. Alet kullanılmadan önce, (a) cam musluğu açık olarak  $\text{B}_2$  ve  $\text{B}_3$  cam boruları  $\text{CO}_2$  ile doyunmuş su ile doldurulur. Bunun için C şişesi su ile doldurularak sehpanın üst kısmına konur, pens (b) gevşetilerek suyun  $\text{B}_2$  ve  $\text{B}_3$  borularına akması sağlanır. Doldurma işleminden sonra pens sıkıştırılır, şişe sehpadan indirilir. Pensin (b) dikkatle gevşetilmesi ile su seviyesi derecelendirilmiş boruda ( $\text{B}_2$ ) sıfıra gelecek şekilde fazla su akıtılır. A şişesine %10'luk HCl'den 20.0 ml konur. Karbonat miktarı belirlenecek 1-2 gr toprak örneği küçük kabın (d) içerisine konur ve bir pinset yardımıyla dikkatle A şişesi içine yerleştirilir. Şişenin kapağı sıkıca kapatılır. Bu sırada şişenin el ile ısıtılmasına dikkat edilmelidir. Cam musluk (a) kapatılır. (C) şişesinin lastiğine takılı pens (b) gevşetilerek 20.0 ml kadar suyun akması sağlanır. Böyle yapılmadığı takdirde, gaz oluştuğunda (A şişe-



Şekil 1. Scheibler kalsimetresinde kullanılacak suyu  $\text{CO}_2$  ile doymak için hazırlanan düzenek.



Şekil 2. Scheibler kalsimetresi

sinde)  $\text{B}_3$  borusundan su taşar. Ayrıca bu su akıtma işlemi sonunda aletin gaz kaçırıp kaçırmadığı da kontrol edilir. Bu şekilde  $\text{B}_2$  borusundaki su önce aşağı iner, fakat alet hava kaçırmıyorsa, bir süre sonra düzey sabit kalır. Bu kontrolden sonra sol el ile lastik boruyu sıkıştıran pens (b), sağ el ile de gaz oluşum şişesi (A) yalnız boğazından parmakla tutulur ve içindeki küçük kab devrtilerek toprak örneği asitle karışacak şekilde şişe (A) çalkalanır.  $\text{CO}_2$  çıkışı olurken pens (b) gevşetilerek su yavaş yavaş şişeye (C) akıtılmalıdır. Bu şekilde  $\text{B}_2$  ve  $\text{B}_3$  borulardaki su düzeyleri aynı seviyede tutulmalıdır.  $\text{B}_2$  borusundaki su düzeyi sabit kalıncaya kadar gaz oluşum şişesi (A) sallanır. Düzey sabit kalınca alet 10 dakika süreyle kendi haline bırakılır ve tekrar çalkalanır. Su her iki boruda aynı düzeye getirilerek çıkan  $\text{CO}_2$ 'in hacmi derecelendirilmiş borudan ( $\text{B}_2$ ) okunur. Okuma anındaki oda sıcaklığı ve barometrenin gösterdiği hava basıncı dikkate alınarak, okunan hacimden  $\text{CO}_2$ 'in ağırlığı bulunur. Bu amaçla çizelge 1 kullanılır.

#### 3.2.3 Hesaplama

Topraktaki karbonat miktarının hesaplanmasını bir örnek üzerinde açıklamak gerekirse:

- İşlemin yapıldığı andaki oda sıcaklığı  $20^\circ\text{C}$

- Hava basıncı 760 mm cıva basıncı olsun

- 2 gr hava kurusu toprak örneği için kalsimetrede  $50 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$  gazı ölçülürse kalsiyum karbonatın yüzde miktarı aşağıdaki şekilde hesaplanır:

-  $20^\circ\text{C}$  sıcaklık ve 760 mm cıva basıncındaki  $1 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$ 'in ağırlığını, çizelge 1'den bu iki değer kesim noktası olan 4269 olarak alırız. Bu değer miligramın binde biri (mikron gram) cinsinden olduğu için  $4269 = 4.269 \text{ mg} = 0.004269 \text{ gram}$ 'dır.

Çizelge 1. Scheibler Cihazı İle  $\text{cm}^3$  Cinsinden Bulunan Karbondioksitin Kalsiyum Karbonat Olarak Hesabı (IRMAK 1954'den alınmıştır  
(Aşağıdaki sayılar miligramın binde birini ifade ederler)

°C.	Barometrede okunan hava basıncı														
	742	744,5	747	749	751	753,5	756	758	760	762,5	765	767	769	771	774
28	4041	4056	4070	4085	4099	4114	4128	4143	4155	4166	4177	4187	4197	4208	4218
27	4055	4070	4085	4099	4114	4129	4143	4158	4169	4179	4190	4200	4211	4222	4232
26	4069	4084	4099	4114	4129	4144	4158	4172	4183	4193	4204	4212	4225	4236	4247
25	4083	4098	4113	4128	4143	4158	4172	4186	4197	4208	4219	4230	4241	4252	4262
24	4097	4112	4127	4142	4157	4172	4186	4200	4211	4222	4233	4244	4255	4266	4277
23	4111	4126	4141	4156	4171	4186	4200	4214	4226	4237	4248	4259	4270	4281	4292
22	4125	4140	4155	4170	4185	4200	4214	4228	4240	4252	4263	4274	4285	4296	4307
21	4139	4154	4169	4184	4199	4212	4229	4243	4255	4267	4279	4290	4301	4312	4322
20	4153	4169	4184	4199	4214	4229	4243	4257	4269	4281	4292	4303	4314	4325	4336
19	4168	4183	4198	4213	4228	4243	4258	4272	4284	4296	4307	4318	4329	4340	4351
18	4182	4198	4213	4228	4243	4258	4272	4286	4298	4310	4321	4332	4343	4354	4365
17	4197	4212	4227	4242	4257	4272	4286	4300	4312	4324	4335	4346	4357	4363	4379
16	4211	4226	4241	4256	4271	4286	4300	4314	4326	4338	4349	4360	4371	4382	4393
15	4225	4241	4256	4271	4286	4301	4315	4329	4341	4353	4364	4375	4386	4397	4408
14	4240	4256	4271	4286	4301	4316	4331	4345	4357	4368	4379	4390	4401	4412	4423
13	4255	4371	4286	4301	4316	4331	4346	4361	4373	4384	4395	4406	4417	4428	4439
12	4270	4286	4301	4316	4331	4346	4361	4376	4388	4399	4410	4421	4432	4448	4454
11	4285	4301	4316	4331	4346	4361	4376	4391	4403	4415	4426	4437	4448	4459	4470
10	4300	4316	4332	4348	4364	4378	4394	4407	4419	4430	4441	4453	4464	4475	4486

O halde kalsimetrede okunan  $50 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$ , 2 gram hava kuru toprak örneğindeki  $50 \times 0.004269 = 0.21345 \text{ gr CaCO}_3$ 'a eşdeğerdir.

100 gr hava kuru toprak için ise bu değer:

$0.21345 \times 100 : 2 = 10.6725 \text{ gr CaCO}_3$  ya da % 10.6725  $\text{CaCO}_3$  olarak bulunur.

Sonuçlar "mutlak kuru toprak" ağırlığı cinsinden verilmelidir.

### 3.3 Toprak Tuzluluğunun (Elektriki İletkenliğinin) Belirlenmesi

Toprak tuzluluğu, suda eriyebilen tuzların toprakta birikmesi ya da değiştirilebilir sodyumun adsorbsiyon kompleksi tarafından yüksek oranda tutulması sonucunda ortaya çıkmaktadır. Çeşitli tip ve düzeylerde tuzlanmaya uğrayan topraklar,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$  gibi birinci derecede önemli iyonlarla,  $\text{K}^+$ ,  $\text{B}^{+++}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{--}$ ,  $\text{NO}_3^-$  gibi ikinci derecede önemli iyonların oluşturduğu tuzları içerirler (ERUZ 1979).

Bu yöntem için gerekli alet, malzeme ve çözeltiler ile işlemin yapılması aşağıda açıklanmıştır (GÜLÇUR 1974).

#### 3.3.1 Gerekli Alet, Malzeme ve Çözeltiler

- Elektriki iletkenlik aleti
- Kapaklı cam kaplar ( $\text{Ø} > 6 \text{ cm}$ )
- Spatül
- Vakum aleti
- Yumuşak süzgeç kâğıdı
- Mekanik çalkalayıcı
- Süzme hunileri
- 150 ml'lik erlenmayerler
- 1) % 0.1'lik sodyum heksametafosfat çözeltisi: 0.1 gr sodyum heksametafosfat 100 ml'lik balon jöjeye tartılır, az miktarda saf suda çözülür, saf su ile 100 ml'ye tamamlanır.
- 100 ml'lik beherglaslar
- Termometre.

#### 3.3.2 İşlemin Yapılması

Toprak tuzluluğunun belirlenebilmesi için öncelikle toprakta bulunan tuzları içeren bir çözeltinin (toprak-su ekstraktı) hazırlanması gerekmektedir. Bunun için iki yol bulunmaktadır (GÜLÇUR 1974, ERUZ 1979):

- Doygunluk ekstraktı hazırlanır
- Toprak-su oranı 1:5 olan ekstrakt hazırlanır.

##### 3.3.2.1 Doymunluk Ekstraktı ile Toprak Tuzluluğunun Belirlenmesi

Amaç, toprağın tuz konsantrasyonu, bitki gelişimi arasındaki ilişkiyi incelemekse, eklenerek suyun toprağı doymun duruma getirecek oranda bulunması uygun görülür (SÖNMEZ ve AYYILDIZ 1964). Bu şekilde hazırlanan toprağı "saturasyon toprak macunu" adı verilmektedir. Bunun için su içeriği bilinen, 100-200 gr hava kuru toprak tartılarak kapaklı cam kaba konur ve tartılır. Toprağı saf su eklenir ve doymunluk durumuna erişinceye kadar bir spatül ile karıştırılır.

Doğunluk halinde, ışığı yansıttığı için parıldar, kap eğilince yavaşça kalkar, yüksek oranda kil içeren topraklar hariç, bütün topraklarda serbestçe ve bulaşmadan spatülden kayar. Karışma tamamlanınca kabin kapağı kapatılır, bir saat ya da daha fazla beklenir. Daha sonra yukarıda açıklanan doğunluk kriterleri kontrol edilir. Eğer karışım sertleşmiş ya da kayganlığını yitirmiş ise biraz daha su eklenir ve yeniden karıştırılır. Buna karşın karışım üstünde serbest su toplanmış ise, üzerine ağırlığı belirli toprak ilave edilir. Kap ve içinde toprak örneği tekrar tartılır. Su eklendikçe ağırlık artışı not edilir. Mutlak kuru toprak ağırlığından doğunluk nemi yüzdesi, eklenmiş suyun ağırlıkları toplamı ve hava kuru toprağın higroskopik nemi hesaplanır (KARAÖZ 1989).

Doymuş toprak örneği 4 saat ya da daha fazla bekletildikten sonra vakum aletinde süzülür. Süzüntü, bir deney tüpünde veya şişesinde toplanır. Eğer ilk süzüntü bulanık ise ya yeniden süzülür ya da bulanık kısım atılır. Her 25 ml çözelti için % 0.1'lik sodyum heksametafosfat çözeltisinden bir damla damlatılır (süzüntüde bulunan  $\text{CaCO}_3$ 'ün çökmesini önlemek için).

### 3.3.2.2 Toprak-Su Oranları 1:5 Olan Ekstraktlar İle Toprak Tuzluluğunun Belirlenmesi

Eğer amaç toprağa yapılan işlemin sonucundaki tuz değişimiyle, zamana bağlı oluşması beklenen tuz değişimini saptamak ise toprak-su oranları 1/1 ya da 1/5 olan karışımlar kullanılır (Geniş bilgi için bkz. ERUZ 1979).

Uygun miktarda hava kuru toprak örneği tartılarak (genellikle 10.0 gr) bir erlenmayere konur. Üzerine 1:5 oranını sağlayacak şekilde 50.0 ml saf su eklenir ve mekanik sallayıcıda bir saat çalkalanır. Süspansiyon, içerisine süzgeç kâğıdı konarak hazırlanan hunilerle 100 ml'lik beherlere süzülür. Eğer bulanık ise ilk geçen süzüntü atılır. Her 25 ml çözeltiye 1 damla hesabıyla %0.1'lik sodyum heksametafosfat çözeltisi damlatılır.

### 3.3.2.3 Elektrikî İletkenlik Aletinin Ayarlanması, Ölçüm ve Hesaplama

Hazırlanan süzüntülerin elektrikî iletkenliği ölçülmeden önce, elektrikî iletkenlik aletinin ayarlanması gerekir. Bunun için standart çözeltinin ve okuma yapılacak süzüntülerin sıcaklığı ölçülür, standartlama yapılarak alet ayarlanır. Daha sonra okumalar yapılabilir.

Toprağın içerdiği tuz miktarı saturasyon ekstraktında yapılan elektrikî iletkenlik ölçmelerinden yararlanarak belirlenebilmektedir. Bunun için aşağıdaki formüller kullanılmaktadır (ERUZ 1979):

$$\text{Çözeltide } \% \text{ tuz} : 0.064 \times \text{EC} \times 10^3$$

$$\text{Toprakta } \% \text{ tuz} : (\text{Çözeltide } \% \text{ tuz} \times \text{toprakta } \% \text{ tuz}) / 100$$

$$\text{EC} : \text{Elektrikî iletkenlik (mmho/cm)}$$

### 3.4 Topraktaki Organik Karbon ve Organik Madde Miktarının Belirlenmesi (Walkley-Black Islak Yakma Yöntemi) :

Bu yöntem, toprağı potasyumdikromat ve sülfirikasit ile işleme tabi tutarak, içerdiği organik karbonun kromat ile oksitlenmesini sağlamak ve bu oksidasyon için kullanılan miktardan geriye kalan potasyumdikromatı, normal demir sülfat ile titre ederek toprakta okside olmuş karbonu belirleme esasına dayanır.

Gerekli alet, malzeme ve çözeltiler ile işlemin yapılması aşağıda açıklanmıştır (IRMAK 1954, GÜLÇUR 1974, TSE 1990 b).

### 3.4.1 Gerekli Alet, Malzeme ve Çözeltiler

- Erlenmayer 500 ml'lik
- 10-20 ml'lik veya dereceli otomatik pipet
- Büret, 50-100 ml'lik
- Terazi
- Desikatör
- Ayarlı kurutma dolabı
- Ortofosforik asit ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) % 85'lik
- Sülfirik asit, % 96'lık veya daha derişik
  - Standart 1 N Potasyum dikromat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) çözeltisi : Bir miktar potasyum dikromat  $105^\circ\text{C}$  kurutma dolabında kurutulup bir desikatörde soğutulur, bundan 49.04 gr tartılarak bir litrelik balona alınır, saf su ile çözülür ve saf su ile litreye tamamlanır. Renkli bir şekilde saklanır.
    - Difenilamin indikatörü: 0.5 gr saf difenilamin indikatörü 20 ml saf su ve 100 ml konsantrite sülfirik asitte ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) çözülür. Organik karbon analizi için ayrıca % 0.16'lık Baryum Difenilamin Sülfonat indikatörü de kullanılabilir (0.16 gr baryum difenilamin sülfonat 100 ml'lik bir balon jodede saf su ile çözünür ve saf su ile 100 ml'ye tamamlanır).
    - Normal demir sülfat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) çözeltisi: 278.02 gr  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  tartılıp litresinde 15 ml derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  içeren saf suda çözülür ve bu su ile litreye tamamlanır. Bazı literatürlerde bu çözelti 0.5 N olarak (140 gr  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{lt}$  saf su) hazırlanmaktadır (ALLISON 1965, TSE 1990 b).

### 3.4.2 İşlemin Yapılması ve Hesaplama

Her analiz serisi için N  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  çözeltisinin faktörü belirlenmelidir. Bunun için 500 ml'lik erlenmayer içine sırasıyla 10.0 ml N potasyum dikromat çözeltisi konur. Üzerine 20.0 ml derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eklenir, bir dakikalık hafif bir döndürmeyle karıştırılır. Karışım 20-30 dakika soğumaya bırakılır. Daha sonra 170 ml saf su, 10.0 ml derişik (% 85'lik)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ve 10-30 damla difenilamin indikatörü eklenir. Çözeltinin rengi koyu kahverengi ise çözelti N  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi ile titre edilir. Renk morumsu lacivertten birden açık yeşile döndüğünde, harcanan  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  miktarı aşağıdaki formüle uygulanarak demir sülfatın kesin normalitesi bulunur.

$$N_{\text{Fe}} = \frac{10.0}{V}$$

Burada;

$$N_{\text{Fe}} = \text{Demir sülfat çözeltisinin kesin normalitesi}$$

$$10.0 = 1 \text{ N Potasyum dikromattan alınan miktar, ml}$$

$$V = \text{N } \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \text{ çözeltisinden titrasyonda harcanan miktar, ml}$$

Analiz için 0.2 mm'lik elekten geçirilmiş toprak örneğinden 0.5-1.0 gram (0.05 gr turba, 2 gram organik maddece çok fakir toprak) 500 ml.lik erlenmayere konur. Üzerine 10.0 ml N potasyum dikromat eklenir. Örnek, çözelti ile tamamen ıslandıktan sonra üzerine 20.0 ml derişik sülfirik asit ilave edilerek erlenmayer'de bir dakikalık hafif bir döndürmeyle karıştırılır. Karıştırma sırasında toprağın erlenmayerin yan yüzeylerine bulaşmamasına dikkat edilmelidir. Erlen içindeki karışım koyu kırmızı-kahve renkte olmalıdır. Renk yeşil ise organik madde potasyum dikromattan

fazladır, örnek azaltılarak tekrar edilir. Karışım 20-30 dakika soğumaya bırakılır. Daha sonra çözeltiliye 170 ml saf su, 10.0 ml H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (% 85'lik) ve 10-30 damla difenilamin indikatörü eklenir. Elde edilen çözelti, faktörü önceden belirlenmiş demirsülfat çözeltisi ile titre edilir. Koyu kırmızı-kahverenk önce kirli yeşile, sonra kirli maviye döner. Parlak, koyu yeşile dönene kadar titre edilir. İlk görülen kirli yeşil kromat iyonunun, son yeşil ise indikatörün rengidir.

### 3.4.3 Hesaplama

Titrasyon sırasında harcanan 1.0 ml N K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 3 mg oksitlenmiş karbona eşdeğerdir. Walkley bu metotta karbonun ortalama olarak % 77'sinin (faktör 1.3) belirlenebildiğini bulmuştur. O nedenle harcanan 1.0 ml N K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 3 x 1.3 mg C = 3.9 mg karbon'a, 3.9 C ise 1.72 mg organik maddeye eşdeğerdir.

Buna göre organik karbon ve organik madde miktarları aşağıdaki formüller yardımıyla hesaplanabilir.

$$\text{Organik karbon (C) \%} = \frac{(A-B N_{Fe}) \times 3.9 \times 100}{C}$$

Organik madde \% = Organik karbon x 1.72

Burada;

A = N potasyum dikromattan alınan miktar, ml

B = Titrasyonda harcanan faktörü belli demirsülfat çözeltisi, ml

N<sub>Fe</sub> = N FeSO<sub>4</sub> . 2H<sub>2</sub>O çözeltisinin faktörü

C = Örnek miktarı, mg

Sonuçlar mutlak kuru toprak miktarına oranlanır.

Toprak örneği klor iyonu içeriyorsa, bu kromik asit ile birleşerek krom klorür meydana getirir. Koyu kırmızı renkte olan bu madde analizde hataya neden olur. Bu hata kullanılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün litresine 15 gr gümüş sülfat eklenerek veya toprakları klordan arındırmak için yıkayarak giderilebilir. Yıkama sırasında bir kısım organik maddenin yitirilme olasılığı varsa ve klor miktarı biliniyorsa Walkley tarafından bildirilen ve Cl/C oranının 5'den küçük olduğu durumlarda, bütün topraklara uygulanan fakat tuz miktarı çok yüksek olan topraklarda uygulanamayan aşağıdaki formül ile gerekli düzeltme yapılabilir (GÜLÇUR 1974, TSE 1990 b).

$$\text{Toprakta düzeltilmiş \% C} = \text{Analiz ile bulunan \% C} - \frac{\% \text{ Cl}}{12}$$

### 3.5 Topraklarda Toplam Azot Belirlenmesi (Sömi-Mikro Kjeldahl Yöntemi)

Bu yöntemin prensibi toprakta bulunan azotu sülfirik asitle yaş yakma suretiyle amonyuma çevirmek ve bu amonyumu alkali bir ortamda amonyak halinde uçurup, hafif bir asit ortamda bağlamak ve bunu 1/140 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile titre ederek belirleme esasına dayanır (IRMAK 1954, GÜLÇUR 1974, TSE 1990 c.).

Gerekli alet, malzeme ve çözeltiler ile işlemin yapılması aşağıda açıklanmıştır.

#### 3.5.1 Gerekli Alet, Malzeme ve Çözeltiler

a) Kjeldahl balonları için özel olarak yapılmış, ısıyı ayarlanabilir ocaklar ve çıkan asit buharlarını dışarı atabilecek havalandırma sistemi

b) Markham sömi-mikro Kjeldahl destilasyon cihazı

c) 100 ml'lik Kjeldahl balonları

d) Hava üfleyen akvaryum motoru

e) Mikro büret, 2 veya 5 ml'lik

f) Kapaklı cam tartı kapları, hassas terazi

g) Büret, 50 ml'lik

h) Küçük cam huni, 1 litrelik beher

i) 100 ml'lik, 250 ml'lik, 1000 ml'lik balon jöjeler

j) Pipetler 5, 10 ml'lik

k) 1/140 N Standart H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi: Bunun için önce 1 N sülfirik asit çözeltisi hazırlanır. Bu amaçla 26.5 ml derişik (% 96'lık) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bir büretten 1.0 lt'lik balon jöjeye alınır, üzerine bir miktar saf su eklenerek soğuduktan sonra saf su ile litreye tamamlanır. 1/140 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hazırlamak için ise 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinden 7.1 ml alınarak saf su ile litreye tamamlanır.

l) Potasyum sülfat, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

m) Bakır sülfat, CuSO<sub>4</sub> . 5H<sub>2</sub>O

n) Sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi (% 50'lik) : 1000 gr NaOH tartılarak kalın cam damacanaya konur. Üzerine 1.0 litre saf su eklenir. Cam bir çubukla karıştırılarak sodyum hidroksit çözülür. Tortunun dibe çökmesi için birkaç gün beklenir. Daha sonra üst taraftaki berrak çözelti başka bir damacanaya alınarak önceden belirlenmiş 2 litre düzeyine kadar CO<sub>2</sub>'siz saf su ile tamamlanır.

o) Metil red indikatörü (% 0.2) : 0.2 gr metil red indikatörü az miktarda % 96'lık etil alkolde çözülerek alkol ile 100 ml'ye tamamlanır.

p) Bromkresol green indikatörü (% 0.1) : 0.1 gr bromkresol green indikatörü % 95'lik etil alkolde çözülerek 100 ml'ye tamamlanır.

q) Karışık indikatörü içeren % 4'lük borik asit (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) çözeltisi : 40 gr borik asit 1 litrelik beherdeki yaklaşık 800 ml saf suda çözülür. Çözünmeyi kolaylaştırmak için gerekirse ısıtılır. Çözelti saf su ile 1 litrelik balon jöjeye alınır. Üzerine % 0.1'lik Bromkresol green çözeltisinden 30 ml, % 0.2'lik metil red çözeltisinden 10 ml eklenir. Saf su ile litreye tamamlanır.

r) Derişik sülfirik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) % 96'lık

s) Sodyum karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

#### 3.5.2 Yakma İşleminin Yapılması

Daha önce mutlak kuru hale getirilmiş toprak örneğinden hassas terazide 1-2 gr tartılarak Kjeldahl balonuna konur. Üzerine 10 ml derişik sülfirik asit, yaklaşık 2 gr K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (silme dolu bir spatül) ve bir küçük CuSO<sub>4</sub> . 5H<sub>2</sub>O kristali (yaklaşık mercimek büyüklüğünde) eklenir. Hafifçe çalkalandıktan sonra yakma ocaklarına yerleştirilir. Ayarlı ocaklar kaynayıp taşmayı önlemek için önce düşük ısıda çalıştırılır. Daha sonra tam kapasiteye geçilir. Isıtma işlemi balonun içindikiler

beyaz, yeşil ya da soluk mavi olduktan sonra, toprak-asit karışımının berraklaşması için geçen sürenin yarısı kadar daha bir zaman devam ettirilir. Soğuduktan sonra, balon içeriği küçük bir huni kullanılarak bir pisetten çıkan saf su yardımıyla 250 ml'lik bir balon jøjeye aktarılır. Çok küçük kum parçacıkları aktarma sırasında Kjeldahl balonunda kalabilir. Balon işaret çizgisine kadar saf su ile doldurulur. İyice karıştırılarak homojen hale gelmesi sağlanır. Yakma işlemi, toprak örneği konulmaksızın sadece, kullanılan kimyasal maddelerle her örnek serisi için bir kez yapılır. Buna kör deney adı verilir. Buna da destilasyon ve titrasyon işlemleri uygulanır. Titrasyonda harcanan 1/140 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarı her örnek için bulunan titrasyon değerinden düşülür.

### 3.5.3 Markham Cihazının Çalıştırılması

Markham cihazı Şekil 3'te gösterilmiştir. Bu cihaz aşağıdaki harflerle gösterilmiş kısımlardan oluşmuştur:

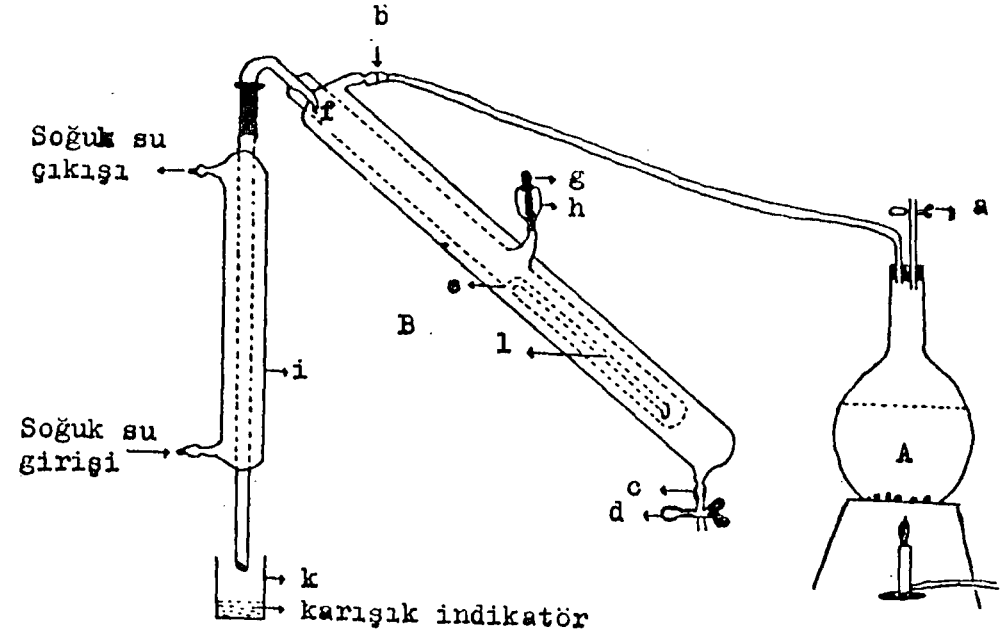
(A) Sisteme sıcak su buharı sağlayan 5 litrelik balon. Bu balon uygun boyutta iki delikli lastik bir tapa ile kapatılmıştır. Lastik tapanın deliklerine biri düz diğeri dik açığa eğik iki cam boru geçirilmiştir. Düz boru ucuna yaklaşık 10 cm'lik yumuşak lastik boru geçirilir. Bu lastik boru bir pens (a) ile sıkıştırılabilir. Kıvrık olan diğerk cam boru lastik bir boru ile Markham cihazına bağlanır. Cihaza sıcak su buharı gönderilmesinde kullanılır. Balona yaklaşık 3.5 litre su konur ve kaynamayı kolaylaştırmak için içerisine birkaç tane cam boncuk atılır.

(B) Markham destilasyon cihazı. İç içe geçmiş iki cam silindirden oluşmuştur. Dıştaki silindirde sıcak su buharının girmesine yarayan bir (b) ucu ile sistemi ısıtmada kullanılan su buharını, destilasyon sonunda biriken sıvıyı ve yıkama sularını dışarı atmada kullanılan bir (c) çıkış ucu bulunmaktadır. (c) ucu üzerine yaklaşık 5 cm uzunluğunda bir lastik boru geçirilmiş ve lastik boruya (d) pensi takılmıştır.

İç silindir üç girişlidir. (b) girişinden gelen sıcak buhar (e) deliği yolu ile destillenecek sıvının bulunduğu iç silindire girer. Buradaki asit-alkali karışımını iyice karıştırarak [(g) cam bageci (h) hunisini kapatmış ve (d) pensi lastiği sıkıştırılmış halde] açığa çıkan amonyum hidroksit (NH<sub>4</sub>OH) buharını (f) deliğinden geçirerek soğutucuya (i) iletir. Soğutucudan geçen buhar yoğunlaşarak, damla damla, içinde % 4'lük borik asit ve karışık indikatör bulunan (k) titrasyon kabında birikir.

Destilasyon yapabilmek için önce soğutucuya (i) giren boru ucunun bulunduğu soğuk su musluğu açılır. (A) balonun içindeki su kaynatılır. Bu sırada (a) pensi plastik soruyu sıkıştırmış, (d) pensi açıktır.

Destilatın topladığı, içinde 2 ml karışık indikatör bulunan (k) kabı soğutucu altına konur. Kaynama sonucu meydana gelen buhar üstten başlayarak bütün sistemi ısıtmaya başlar. Başlangıçta (c) ucundan, yoğunlaşan su damlar. (c) ucundan buhar çıkmaya başladığında bir pipet yardımıyla 5-10 ml örnek çözeltisi pipetin gidebildiği kadar (h) hunisinin içine sokularak, iç silindirin dip kısmına boşaltılır. Pipet çıkarılır ve (g) cam bageciyle (h) hunisi iyice kapatılır. Daha sonra (h) hunisi 3/4'üne kadar % 50'lik NaOH ile doldurulur. (d) pensi sıkıştırılarak buharın (e) deliğinden girerek örneği karıştırması ve ısıtılması sağlanır. Bu sırada (g) bageci yavaşça kaldırılarak % 50'lik NaOH örneğin içine karıştırılır. Bu karıştırma işlemi yavaş yavaş yapılmalıdır. Aniden dökme sonucunda meydana gelecek köpürme NaOH'in cam soğutucu içine kaçmasına neden olur. Bu da destilasyonu olumsuz yönde etkiler. Daha sonra (g) bageci sıkıca kapatılarak (h) hunisi saf su ile doldurulur. Bu şekilde destile olan Na<sub>4</sub>OH buharının (h) hunisinden kaçışı engellenir. Sodyum hidroksitin ilavesinden sonra destilasyon başlar. Bu sırada soğutucu kısım içinden yeterli derecede



Şekil 3. Markham destilasyon cihazı (GÜLÇUR 1974'ten alınmıştır).

soğuk su geçişinden emin olunmalıdır. Soğutucu içinden geçip yoğunlaşan ilk NH<sub>4</sub>OH (k) kabına damlamaya başladığında karışık indikatörün rengi yeşile döner. Yaklaşık 15-20 ml destilat toplanınca destilasyona son verilir. Bunun için (A) balonunu ısıtan bek balon altından çekilir. (a) pensi açılır, (g) cam bageci yerinden çıkarılarak (h) hunisi içindeki sıvıyı akması sağlanır ve bir pisette iyice yıkanır. Soğuk su nedeniyle iç silindirin bir bölümünü oluşturan ince (l) borusu bir sifon gibi çalışarak iç silindirde biriken sıvı karışımını dış silindire boşaltır. İç silindir 10-15 ml saf su ile ve her seferinde sifonla boşaltma sağlanarak yıkanır. (d) pensi açılarak toplanan sıvı dışarı aktılır. Bir sonraki destilasyona geçilebilir.

### 3.5.4 Titrasyonun Yapılması ve Hesaplama

Toplanan destilat bir hava karıştırıcısı ile (en basit şekli ile bir akvaryum motoru) karıştırılarak mikrobüretten aktılan 1/140 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile indikatör rengi leylak rengine (erguvan rengine) dönüşüncüye kadar titre edilir.

Hesap işlemine geçmeden önce kullanılan 1/140 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün faktörünün belirlenmesi gerekmektedir. Bunun için 105°C'de önceden kurutulmuş 0.3785 gr NaCO<sub>3</sub> saf suda çözünür ve saf su ile litreye tamamlanır. Bu çözelti faktörü 1.000 olan çözeltidir. Bu çözeltiden 3 tekrarlı olmak üzere 10'ar ml alınarak içerisinde 10.0 ml karışık indikatör ve % 4'lük borik asit (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) bulunan 250 ml'lik erlenmayerlere konur ve üzerine 80 ml saf su eklenir. Çözeltiler 1/140 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile erguvan rengine kadar titre edilirler. Harcanan asit miktarının ortalaması alınır. Faktör ise aşağıdaki formüle göre hesaplanır:

$$1/140 \text{ N H}_2\text{SO}_4 \text{ Faktörü} = \frac{10}{\text{Harcanan } 1/140 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ hacmi ortalaması}}$$

Toprak örneğindeki azot miktarının hesaplanmasını bir örnek üzerinde gösterecek olursak:

- Analize sokulan toprak örneği miktarı = 1.00 gr'dır.
- Toprak örneği Kjeldahl balonunda yakıldıktan sonra 250 ml'lik balon jøjeye aktarılmıştır.
- Bu balon jøjeden 10.0 ml. örnek çekilerek destilasyon yapılmıştır.
- Titrasyonda harcanan 1/140 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarı 0.97 ml.
- Kör deney için harcanan 1/140 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarı 0.07 ml'dir.
- Titrasyonda harcanan 1.0 ml 1/140 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0.1 mg N olduğuna göre;
- Örnek için harcanan gerçek miktar 0.97 ml - 0.07 = 0.90 ml'dir.
- Faktör 1.02 olarak hesaplanmış olsun.
- Örneğimiz için titrasyonda harcanan gerçek 1/140 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarı 0.90 X 1.02 = 0.918 ml'dir.

Örneğimizde harcanan 0.918 ml 1/140 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0.918 x 0.1 = 0.092 mg N'tur.

250 ml balon jøjeden çekilen 10 ml örnek içinde  
0.09 mg N var ise, 250 ml'lik balon jøjede

$$x = \frac{0.092 \times 250}{10} = 2.30 \text{ mg N vardır.}$$

250 ml balon jøjede 1.0 gr = 1000 mg toprak örneği bulunduğuna göre :

$$\% \text{ N} = \frac{100 \times 2.30}{1000} = 0.230 \text{ olarak hesaplanır.}$$

### 3.6 Toprakta Yararlanılabilir Fosfor Miktarının Belirlenmesi

#### 3.6.1 Olsen ve Arkadaşları Yöntemi

Bu yöntem, kireçli, alkali ve nötr reaksiyonlu topraklardaki yararlanılabilir fosfor (bitkiye yararlı fosfor) miktarını belirlemek için kullanılır.

Bu yöntemin prensibi toprakta bulunan fosforu sodyum bikarbonat (0.5 M NaHCO<sub>3</sub>, pH 8.5) çözeltisi ile açığa çıkararak, çözeltide bulunan fosforun miktarına göre mavi renk oluşturan bir ortamda fosforu bağlayıp, indirgeyerek elde edilen mavi rengin yoğunluğunun kolorimetrede okunmasına ve okunan değerlerin aynı koşullarda hazırlanmış ve içinde fosfor miktarı belirli standart çözeltilerle karıştırılması esasına dayanır (TSE 1990 e).

Gerekli alet, malzeme ve çözeltiler ile işlemin yapılması aşağıda açıklanmıştır (OLSEN and DEAN 1965, ÜLGEN ve ATEŞALP 1972, GÜLÇUR 1974, GÜLÇUR 1977, KAÇAR ve KOVANCI 1982, TSE 1990 e).

#### 3.6.1.1 Gerekli Alet, Malzeme ve Çözeltiler

- a) Spektral kolorimetre
- b) Yatay düzlemde çalışan çalkalama aleti ve plastik çalkalama kapları (125-150 ml)
- c) Çeşitli standart pipetler; 1, 10, 25, 50 ml'lik
- d) Balon jøjeler; 25, 100, 250 mm'lik
- e) Ölçü silindirleri; 100 ve 250 ml'lik
- f) Erlemayer; 250 ml'lik, büret 50 ml'lik
- g) Huniler, süzme sehпасı, filtre kâğıdı (Whatman No: 40-41 veya SS 589 mavi band), pi-set
- h) 1 M sodyum hidroksit (NaOH): 40 gr NaOH bir litrelik balon jøjeye alınır ve saf su ile litreye tamamlanır.
  - i) Hidroklorik asit (HCl), % 37.0'lik.
  - ii) Sodyum bikarbonat (0.5 M NaHCO<sub>3</sub>, pH-8.5) ekstraksiyon çözeltisi: 42 gr NaHCO<sub>3</sub> tartılarak bir litrelik balona konulur. Az miktarda saf su ile çözüldükten sonra yaklaşık 950 ml olacak şekilde saf su ile doldurulur. Çözeltinin pH-sı 1 M sodyum hidroksit (NaOH) veya hidroklorik asit (HCl) kullanılarak bir pH-metre yardımıyla 8.5'a ayarlanır ve balon saf su ile litreye tamamlanır. Çözeltinin pH-sı her analiz serisinden önce kontrol edilmelidir. Cam kaplarda en fazla bir ay saklanabilir. Taze hazırlanmış çözelti kullanılması önerilmektedir.
  - j) Amonyum molibdat [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O] çözeltisi : 15 gr amonyum molibdat bir litrelik balon jöje içinde önceden ısıtılmış (yaklaşık 60°C) 300 ml saf suda çözünür, gerekirse süzülür. Soğuduktan sonra üzerine 346 ml hidroklorik asit (HCl) yavaş yavaş eklenir ve saf su ile litreye tamamlanır. Bu çözelti koyu renkli bir şişede saklanır.
  - k) Kalay klorür (SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O) çözeltileri :
    - Stok kalay klorür çözeltisi : 10 gr kristal kalay klorür 25.0 ml % 37'lik HCl içinde çözünür ve koyu renkli bir şişede buzdolabı içinde ençok 2 ay saklanır.
    - Seyreltilmiş kalay klorür çözeltisi : Stok kalay klorür çözeltisinden 1.0 ml 200 ml'lik behere alınarak üzerine 132.0 ml saf su eklenir. İyice çalkalanarak kullanmadan önce 10-15 dakika bekletilir. Bu çözelti her fosfor analizinden önce yeniden hazırlanmalı ve ençok 1-2 saatlik bir süre içinde kullanılmalıdır. Işıktan zarar görmemesi için renkli bir şişede saklanmalıdır.
    - l) Standart fosfor çözeltileri :
      - Stok fosfor çözeltisi (100 ppm P) : 40°C'de kurutulmuş potasyum dihidrojen fosfattan (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) 0.4393 gr bir litrelik balon jøjeye tartılır ve yaklaşık 500 ml saf su ile litreye tamamlanır. Biyolojik aktiviteyi önlemek için 5 damla toluene eklenir. Bu çözelti 1.0 ml'sinde 0.1 mg P içerir.
      - Seyreltilmiş fosfor çözeltisi (1.0 ppm P) : Stok çözeltiden pipetle 1.0 ml alınarak 100.0 ml'lik balona aktarılır ve hacim saf su ile 100.0 ml'ye tamamlanır. Çözelti iyice karıştırılır. Bu çözelti 1 ml'inde 0.001 mg P içerir.
      - m) Aktif karbon : Özellikle organik maddesi fazla olan topraklarda sarı renkli çıkan süzünün rengini gidermek için kullanılan aktif karbon önce, birkaç defa ekstraksiyon çözeltisi ile sonra da saf su ile yıkanır ve kurutulur. Analiz sırasında bu tip toprak örneklerine ekstraksiyon çözeltisi uygulanmadan önce bir çay kaşığı aktif karbon konulur.



### 3.6.1.2 İşlemin Yapılması

#### 3.6.1.2.1 Toprağın Ekstraksiyonu ve Deney Çözeltisinin Hazırlanması

Analize hazırlanmış toprak örneğinden 5.0 gr tartılarak 125 ml veya 150 ml'lik plastik çalkalama kabına konur. Üzerine 100.0 ml ekstraksiyon çözeltisi (0.5 M NaHCO<sub>3</sub> , 8.5 pH) eklenir. Çalkalama kabının ağzı sıkıca kapatıldıktan sonra yatay çalkalama aleti (250 devir/dak) 30 dakika çalkalanır. Filtre kâğıtları konularak hazırlanan huniler süzme sehpaalarına yerleştirilir. Çalkalamadan sonra 100 ml'lik balon jöjelere süzülür. Süzme anında süzgeç kâğıdından balon jöjeye geçen ilk birkaç damla atılır. Süzükten 5.0 ml çekilerek 25.0 ml'lik balon jöjeye alınır, üzerine 5.0 ml amonyum molibdat eklenir. Balonun ağzı saf su ile yıkanır, balon el ile iyice çalkalanır. Çalkalama anında CO<sub>2</sub> çıkışından dolayı şiddetli köpürme olacağından çalkalama önce yavaş yavaş yapılır ve kabarcıklar azalınca kadar çalkalamaya devam edilir. Balonun boynu saf su ile yıkanarak, hacmi yaklaşık 20 ml'ye getirilir. 1.0 ml seyreltilmiş kalay klorür çözeltisi eklenir ve tekrar çalkalanır. Bu çalkalamada da CO<sub>2</sub> çıkışına dikkat edilir. Balonun kapağı açılarak gazın çıkışına izin verilir. Balon çizgisine kadar saf su ile doldurulur. Tam 10 dakika sonra spektral-kolorimetre kullanılarak deney çözeltilerinin absorpsansı ya da ekstinksiyon değeri okunur ve karşılığı olan mg P miktarı, hazırlanan standart eğriden alınır. Ayrıca katsayı belirlenerek de hesap yapılabilir.

#### 3.6.1.2.2 Standart Eğrinin Hazırlanması

Seyreltik fosfor çözeltisinin 0.0 (sadece saf su), 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 8.0, 10 ml alınarak 25 ml'lik balon jöjelere aktarılır. Bu şekilde sırasıyla, 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 8.0, 10 µg P alınmış olur. Üzerlerine 5.0 ml ekstraksiyon çözeltisi ve 5.0 ml amonyum molibdat çözeltisi eklenir. Amonyum molibdatın balonların boyun kısımlarına bulaşmamasına dikkat edilmelidir. Balonların boyun kısımları bir piset yardımıyla saf su ile iyice yıkanarak hacimleri yaklaşık 20 ml'ye tamamlanır ve çalkalanır. Üzerine 1.0 ml seyreltilmiş kalay klorür çözeltisinden konur ve balonlar saf su ile çizgisine tamamlanarak iyice çalkalanır. Rengin gelişmesi için 10 dakika beklenir.

Okumalara geçilmeden önce spektral-kolorimetre'nin ayarı yapılır. Yukarıda anlatılan işlemlerdeki kalay klorür çözeltisi ilavesinden önce kolorimetre çalıştırılıp yaklaşık 10-15 dakika ısınması beklendikten sonra saf su; sıfır, hazırlanan standart çözeltilerin en büyüğü absorpsans skalasında 100'ü gösterecek şekilde ayarlanır ve çözeltilerin renk yoğunluğu kalay klorür çözeltisinin konulmasından tam 10 dakika sonra 660 mm dalga boyunda (kırmızı filtre) okunur ve okunan değerler kaydedilir.

Standart çözeltilerden okunan değerler ile mg P/100 ml arasında bir eğri çizilerek örnekler için okunan değerlere karşılık mg/P miktarı eğriden bulunarak yüzdeye geçilir veya eğri çizimi yerine katsayı bulunarak hesaplamalarda kullanılır.

Grafik çizilirken mg fosfor değerleri X eksen (absis) üzerine, alet okumaları ise Y eksen (ordinat) üzerine yazılır ve elde edilen noktalardan bir doğru geçirilir.

#### 3.6.1.2.3 Renkli Süzüntülerde Düzeltme

Elde edilen süzüntü renkli ise bu durumdaki örnekte ayrıca bir renk okuması ve düzeltmesi yapılır. Bunun için :

– 25 ml'lik bir balon jöjeye 5.0 ml ekstraksiyon çözeltisi (0.5 M NaHCO<sub>3</sub> , 8.5 pH) konulur. Üzerine 5 ml amonyum molibdat çözeltisi eklenir. Saf su ile hacmi 25 ml'ye tamamlanır. Hazırlanan bu çözelti ile kolorimetredeki % ışık geçirgenliği 100'e ayarlanır. Daha sonra renkli deney çözeltisinden 5 ml alınarak 25 ml'lik balona konur, üzerine 5 ml amonyum molibdat çözeltisi eklenir.

nir. Balon saf su ile ölçü çizgisine tamamlanır. Kolorimetrede renk okuması yapılır. Daha önce hazırlanmış standart eğriden, renk okumasının karşılığı fosfor değeri bulunur. Bu değerden aynı örneğin bölüm 3.6.1.2.1'e göre bulunan fosfor miktarı çıkarılarak toprağın gerçek değeri elde edilir.

#### 3.6.1.3 Hesaplama

5.0 gram toprak örneği 100.0 ml ekstraksiyon çözeltisi ile çalkalanıp elde edilen süzükten 5.0 ml alınarak analiz yapıldığı için 5.0 ml süzük 250.0 mg toprağı temsil etmektedir. Buna göre toprakta fosfor miktarı aşağıdaki formüllerle hesaplanır.

$$\text{Toprakta P, ppm} = A \times SF$$

$$SF = \frac{B \times 1000}{m \times n}$$

$$\text{Toprakta P, ppm} = A \times 4000$$

$$\text{Toprakta P}_2\text{O}_5 \text{ ppm} = A \times 4000 \times 2.29 = A \times 9160 \text{ formülüyle hesaplanabilir.}$$

Formüllerde :

A = Standart eğriden bulunan P miktarı, mg

SF = Seyreltme faktörü

m = Toprak örneği, gr

n = Kullanılan deney çözeltisi, ml

B = Kullanılan ekstraksiyon çözeltisi, ml

$$2.29 = \text{P'un P}_2\text{O}_5\text{'e dönüşüm katsayısı } (P_2O_5/P_2 = \frac{(2 \times 31) + (5 \times 16)}{2 \times 31} = 142/62)$$

Not : Çalkalama şekli ve süresine dikkat edilmelidir.

– Analiz, süzüğün elde edildiği gün yapılmayacak ise süzükler kapalı şişelerde ve buzdolabında saklanmalıdır. Mikrobiyolojik aktiviteyi önlemek için bir-iki damla toluen damlatılır.

#### 3.6.2 Modifiye Edilmiş Bray ve Kurtz No. 1 Yöntemi

Bu yöntem, asit reaksiyonlu topraklardaki yararlanılabilir (bitkilere yararlı) fosfor miktarının belirlenmesinde kullanılır.

Bu yöntemin prensibi, toprakta bulunan fosforu 0.025 N HCl + 0.03 N NH<sub>4</sub>F çözeltisi ile açığa çıkararak çözeltide bulunan fosforun miktarına göre mavi renk oluşturan bir ortamda fosforu bağlayıp, indirgeyerek elde edilen mavi rengin yoğunluğunun spektral-kolorimetrede okunması ve okunan değerlerin aynı koşullarda hazırlanmış ve içindeki fosfor miktarı bilinen standart çözeltilerle karşılaştırılması esasına dayanır (TSE 1990 d).

Gerekli alet, malzeme ve çözeltiler ile işlemin yapılması aşağıda açıklanmıştır (ÜLGEN ve ATEŞALP 1972, TSE 1990 d.).

#### 3.6.2.1 Gerekli Alet, Malzeme ve Çözeltiler

a) Spektral-kolorimetre



- b) Yatay düzlemde çalışan çalkalama aleti (250 devir/dakika) ve plastik çalkalama kapları (125 ml'lik)
- c) Pipetler, 1, 10, 25, 50 ml'lik
- d) Balon jojeler 50, 100, 500, 1000, 2000 ml'lik
- e) Erlenmayerler, 100 ml'lik
- f) Huniler, süzme sehпасı, süzgeç kâğıtları (Whatman No. 1 veya 2/Siyah-beyaz band ya da Whatman No. 41-42/SS 589 mavi band)
- g) Kahverengi, damlalıklı şişeler
- h) Ölçü silindirleri, 25, 250, 500 ml'lik
- i) Borik asit,  $H_3BO_3$ , hidroklorik asit (HCl) % 37'lik
- i) 0.5 N HCl (hidroklorik asit) çözeltisi: 20.2 ml % 37'lik derişik hidroklorik asit, içinde 250-300 ml saf su bulunan 500 ml'lik bir balona konur ve hacmi saf su ile 500 ml'ye tamamlanır.
- j) 1 N  $NH_4F$  (Amonyum florür) çözeltisi: 37.0 gr  $NH_4F$ , bir litrelik balon jode saf su ile çözülür ve hacmi saf su ile litreye tamamlanır. Bu çözelti plastik bir şişede saklanır.
- k) Ekstraksiyon çözeltisi (0.025 N HCl+0.03 N  $NH_4F$ ): 500 ml'lik bir balon joje içine konmuş 400 ml saf su üzerine 15.0 ml 1N  $NH_4F$  ve 25.0 ml 0.5 N HCl eklenir. Balon joje saf su ile çizgisine kadar tamamlanarak iyice çalkalanır.
- l) Stok amonyum molibdat ( $(NH_4)_6 Mo_7 O_{21} \cdot 4H_2O$ ) çözeltisi: 75.25 gr amonyum molibdat iki litrelik bir balonda 60°C'ye kadar ısıtılmış 490 ml saf su ile çözülür ve çözelti soğumaya bırakılır. üzerine bir çeker ocakta yavaş yavaş 1500 ml derişik hidroklorik asit eklenir ve balon saf su ile 2000 ml'ye tamamlanır. Çözelti kahverengi bir şişede 100 gr borik asit ( $H_3BO_3$ ) ilave edilerek saklanır ve kahverengi damlalıklı bir şişeye alınarak analizde kullanılır.
- m) İndirgeyiciler
- Kuru indirgeyici: 5.0 gr l-amino 2-naftol 4-Sülfonik asit, 10.0 gr sodyum sülfid ve 292.5 gr sodyum bisülfid iyice karıştırılır ve bir değirmen ya da havan yardımıyla ince toz haline gelinceye kadar öğütülür, koyu renkli bir şişede ve buzdolabında bir yıl süre ile saklanabilir.
- İndirgeyici çözelti: Kuru indirgeyici karışımından 16.0 gr tartılarak 60°C'ye kadar ısıtılmış 100.0 ml saf suda çözünür. Soğutulan çözelti kahverengi damlalıklı bir şişede saklanır. Çözelti hazırlandıktan bir gün sonra kullanılmalıdır. Çok uzun bekleme sonunda çözeltide kristalleşme meydana gelebilir. Ancak bu etkisini değiştirmez. Çözelti her üç haftada bir yeniden hazırlanmalıdır.
- n) Standart fosfor çözeltileri: 100 ppm P ve 1.0 ppm P'luk standart fosfor çözeltileri Bölüm 3.6.1.1.'deki gibi hazırlanır.

### 3.6.2.2 İşlemin Yapılması

#### 3.6.2.2.1 Toprağın Ekstraksiyonu ve Deney Çözeltisinin Hazırlanması

Toprak örneğinden 5.0 mg tartılarak plastik çalkalama kabına konulur. Üzerine 50.0 ml ekstraksiyon çözeltisi eklenir. Bir dakika çalkalanır (elle veya tercihan çalkalayıcı ile) ve hemen daha önceden hazırlanmış süzme sehпасlarında 50 ml'lik balon jodelere süzülür. Süzük bulanık çıkarsa Whatman No: 41 veya No: 42 ya da SS 589 Mavi band süzgeç kâğıtları kullanılır. Renk okuması

için süzükten 10.0 ml alınarak 100 ml'lik erlene aktarılır. Hacim saf su ile 20.0 ml'ye tamamlanır. Üzerine 10 damla amonyum molibdat eklenir ve çalkalanır. Daha sonra 10 damla indirgeyici çözelti konularak iyice karışması için hemen çalkalanır, 15 dakika sonra spektral-kolorimetre'de okumalara geçilir.

#### 3.6.2.2.2 Standart Eğrinin Hazırlanması

Hazırlanan 1 ppm'lik seyreltik fosfor çözeltisinden (sadece saf su) 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 8.0, 10 ml alınarak 100 ml'lik erlenlere konur. Her biri saf su ile 10.0 ml'ye tamamlanır. Üzerlerine 10 ml ekstraksiyon çözeltisi, 10 damla amonyum molibdat çözeltisi ve 10 damla indirgeyici çözelti eklenerek çalkalanır. On beş dakika beklendikten sonra Bölüm 3.6.1.2.2.'de anlatıldığı şekilde ayarı yapılan spektral kolorimetrede 660 mm dalga boyunda okumalar yapılır ve standart eğri çizilir.

#### 3.6.2.3 Hesaplama

5.0 gr toprak örneği 50.0 ml ekstraksiyon çözeltisi ile çalkalanıp elde edilen süzükten 10.0 ml alınarak analiz yapıldığı için 10.0 ml süzük 1000 mg toprağı temsil etmektedir. Buna göre toprakta fosfor miktarı aşağıdaki formüllerle hesaplanır:

$$\text{Toprakta P, ppm} = A \times SF$$

$$SF = \frac{B \times 1000}{m \times n}$$

$$SF = 1000 \text{ (Deneyde)}$$

$$\text{Toprakta P, ppm} = A \times 1000$$

$$\text{Toprakta } P_2O_5 \text{ ppm} = A \times 1000 \times 2.29 = A \times 2290 \text{ formülüyle hesaplanabilir.}$$

A : Standart eğriden bulunan P miktarı, mg

SF : Seyreltme faktörü

m : Toprak örneği, gr

n : Kullanılan deney çözeltisi, ml

B : Kullanılan ekstraksiyon çözeltisi, ml

$$2.29 : P \text{ un } P_2O_5 \text{ dönüşüm katsayısı } (P_2O_5/P_2) \frac{(2 \times 31) + (5 \times 16)}{2 \times 31} = 142/62$$

Not :Analiz süzüğün elde edildiği gün yapılmayacaksa süzük kapalı şişelerde ve buzdolabında saklanmalı, mikrobiyolojik aktiviteyi önlemek için bir-iki damla toluen damlatılmalıdır.

## KAYNAKLAR

- ALLISON, L.E., 1965. *Organic Carbon. Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties.* Editör C.A. Black. American Society of Agronomy, Inc. Publisher Madison, Wisconsin, USA. p. 1367-1378.
- ÇEPEL N., 1988. *Toprak İlmî Ders Kitabı. İ.Ü. Orman Fak. Yayınları. İ.Ü. Yay. No: 3416, O.F. Yay. No: 389 XII = 288 s.*
- ERUZ, E., 1979. *Toprak Tuzluluğu ve Bitkiler Üzerindeki Genel Etkileri. İ.Ü. Orman Fak. Derg. Seri B, Cilt 29, Sayı 2, s. 112-120.*
- GÜLÇUR, F., 1974. *Toprağın Fiziksel ve Kimyasal Analiz Metodları. İ.Ü. Orman Fak. Yay. No. 1970. O.F.Yay. No. 201. Kutulmuş Matbaası. İstanbul, XXIV + 225 s.*
- GÜLÇUR, F., 1977. *Topraklarda Fosfor Tayinleri. İ.Ü. Orman Fak. Derg. Seri B, Cilt 27, Sayı 2, s. 268-299.*
- IRMAK, A., 1954. *Arazide ve Laboratuvarında Toprağın Araştırılması Metodları., İ.Ü. Yay. No. 599, O.F. Yay. No. 27. İstanbul Halk Matbaası. 150 s.*
- KAÇAR, B. ve KOVANCI, İ., 1982. *Bitki, Toprak ve Gübrelerde Kimyasal Fosfor Analizleri ve Sonuçlarının Değerlendirilmesi. Ege Üniv. Ziraat Fak. Yay. No. 354, Ege Üniv. Matbaası. Bornova, İzmir. VII+121 s.*
- KANTARCI, M.D. 1987., *Toprak İlmî. İ.Ü. Orman Fak. Yayınları, İ.Ü. Yay. No: 3444, O.F. Yay. No: 387 XII = 370 s.*
- KARAÖZ, M.Ö. 1989, *Toprakların Su Ekonomisine İlişkin Bazı Fiziksel Özelliklerinin Laboratuvarında Belirlenmesi Yöntemleri. İ.Ü. Orman Fak. Der., Seri B, Cilt 39, Sayı 2.*
- OLSEN, S.R., and DEAN, L.A., 1965. *Phosphorus. Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties.* Editör C.A. Black American Society of Agronomy, Inc. Publisher Madison, Wisconsin, U.S.A. p. 1035-1049.
- SÖNMEZ, N. ve AYYILDIZ, M. 1964. *Tuzlu ve Sodyumlu Toprakların Teşhis ve Islahları. Ankara Üniversitesi Basımevi.*
- T.S.E., 1990 a. *Topraklar - Toprak Reaksiyonu (pH) Tayini. Soils-Determination of Soil pH. TS 8332/Nisan 1990. UDK 631.41, 3 s.*
- T.S.E., 1990 b. *Topraklar - Organik Madde Tayini. Soils - Determination of Organic Matter. TS 8336/Nisan 1990. UDK 631.41, 4 s.*
- T.S.E., 1990 c. *Topraklar - Toplam Azot Tayini. Soils - Determination of Total Nitrogen. TS 8337/Nisan 1990. UDK 631.41, 4 s.*
- T.S.E., 1990 d. *Topraklar - Fosfor Tayini (Modifiye Bray ve Kurtz No. 1 Metodu). Soils - Determination of Phosphorus (Modified Bray and Kurtz No. 1. Method) TS 8338/Nisan 1990, UDK 631.41, 5 s.*
- T.S.E., 1990 e. *Topraklar - Fosfor Tayini (Olsen ve Ark. Metodu). Soils - Determination of Phosphorus (Olsen et al. method.) TS 8340/Nisan 1990. UDK 631.41, 5 s.*
- ÜLGEN, N. ve ATEŞALP, M., 1972. *Toprakta Bitki Tarafından Alınabilir Fosfor Tayini. Köy İşleri Bakanlığı Topraksu Gn. Md'lüğü. Toprak ve Gübre Araş. Enst. Teknik Yay. Serisi, Sayı 21. Metin Matbaası. Ankara, 17 s.*