

III. DERLEMELER

TOPRAKTA MEVCUT BAZI KATYONLARIN ALEV FOTOMETRESİ İLE TAYİNİ

M. Turgut SAĞLAM (1)

Ö Z E T

Alev fotometresi uzun yıllardır kullanılan bir cihaz olmakla beraber, birçok özellikleri son yıllarda anlaşılmıştır. Toprak ve bitki analizlerinde bu teknikten geniş ölçüde faydalanılmakta ve her gün daha yetenekli cihazlar geliştirilmektedir. Bazı elementler ve özellikle Na ve K, bu yöntem yardımıyla başarı ile tayin edilebilmektedir. Ca ve Mg un da bu metotla tayin edilmesi imkan dahilinde olmakla beraber, bu elementlerin kimyasal metodlarla tayin edilmesi bazı bakımlardan daha uygun olmaktadır.

Yazıda, alev fotometresinin çalışma prensipleri anlatılmış ve tanımı yapılmıştır. Ayrıca Na, K, Ca ve Mg tayinlerinin, bu yöntemle tayin edilebilme imkanları ve tayin esnasında ortaya çıkabilecek zorluklar üzerinde durulmuştur.

GİRİŞ

Alev fotometresi, 100 yıldanberi kullanılan analitik bir cihazdır. Bununla beraber, bu tekniğin bütün özellikleri ve yapılabilecek işlemlerin tam olarak anlaşılması, son 15-20 yıl içerisinde olmuştur. Alev fotometresi tekniği son yıllarda çok kullanılan analitik işlemler arasındadır. Toprakta yapılan birçok analizlerde bu teknikte geniş ölçüde yararlanılmaktadır. Bu maksatla çok çeşitli cihazlar geliştirilmiştir. Burada her cihazın kendine özgü özel-

liklerinden ziyade, genel hususlardan bahsedilecektir.

Isaac ve Kerber (1971) e göre, bazı elementlerin alev fotometresi yöntemiyle tayin edilmesi aşağıdaki avantajlara sahiptir;

- 1- Alevden başka herhangi bir ışık kaynağına ihtiyaç yoktur.
- 2- Bazı durumlarda, metalik olmayan ve alev içerisinde moleküler yapı (HPO, S) gösteren kükürt ve fosfor gibi

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

elementleri tayin etmek imkan dahilindedir.

3- Örneğin spektrum'unu görmek ve mevcut elementi kalitatif olarak tayin etmek mümkündür.

Diğer taraftan, bazı elementlerin alev fotometresi kullanılarak tayini, özellikle zaman yönünden avantajlar sağlamak ve çok miktardaki bitki ve toprak analizleri kısa zaman içerisinde yapılabilir. Örneğin, sodyum ve potasyumun kimyasal metodlarla tayin edilmesi çok zaman almakta ve alev fotometresi bu kationların tayininde başarı ile kullanılabilir. Bununla beraber, Ca ve Mg un bu yöntemle tayin edilmesi çeşitli sorunları da beraberinde getirmektedir. Bu nedenle, Ca ve Mg un EDTA titrasyonu ile tayin edilmesi, tavsiye edilen hususlar arasındadır (Chapman ve Pratt, 1961).

Çalışma Prensipleri

Bir alev içerisinde uyarılan birçok elementler kendilerine özgü bir dalga boyunda radyasyon yayarlar. Yayılan radyasyonun dalga boyu ile ilgili olarak her elementin verdiği ışık rengi de birbirinden farklıdır. Ancak renk yönünden elde edilen bu farklılıkları, her zaman gözle müşahade etmek mümkün değildir. Bazı elementlerin alevde yakılması ile elde edilen renkler ve karakteristik spektrum çizgilerinin dalga boyları Tablo 1. de verilmiştir.

Tablo 1. Bazı elementlerin yanması ile ortaya çıkan renkler ve bunlarla ilgili dalga boyları (Erdem ve Baykut, 1973).

Element	Renk	Karakteristik Spektrum çizgileri (milimikron)
Li	Kırmızı	670.8 (Kırmızı), 610.3 (Portakal)
Na	Sarı	589.3 (Sarı)
K	Menekşe	768.2 (Kırmızı), 404.4 (Menekşe)
Ca	Tuğla kırmızısı	622.0 (Kırmızı), 553.3 (Yeşil)
Ba	Yeşil	524.2 (Yeşil), 513.7 (Yeşil)
Sr	Kırmızı	604.5 (Portakal)
Rb	Menekşe	780.0 (Kırmızı), 421.0 (Menekşe)

Bir sıvı-gaz karışımı alev içerisine püskürtüldüğü zaman, ilk reaksiyon çözünücünün buharlaşması şeklinde meydana gelir ve geriye katı-gaz karışımı kalır. Püskürtülen maddenin katı parçacıkları alev içerisinde gaz haline geçer ve daha sonra bu gaz molekülleri nötral atomlara parçalanır. Şayet uygulanan enerji kafi ölçüde ise, nötral atomların uyarılması işlemi meydana gelir. Uyarılma işleminde, nötral atom-

un dış yörüngesindeki elektronlardan bir tanesi, daha yüksek enerji seviyesine hareket eder. Daha sonra bu elektronlar daha düşük enerjisi seviyesine dönerler ve bu suretle belirli bir dalga boyundaki ışık yayılır.

Çözeltide mevcut bazı moleküller son derece stabil olduklarından, alev içerisinde parçalanmazlar. Diğer taraftan, gaz hava karışımının yanması veya püskürtülen çözelti sonucunda or-

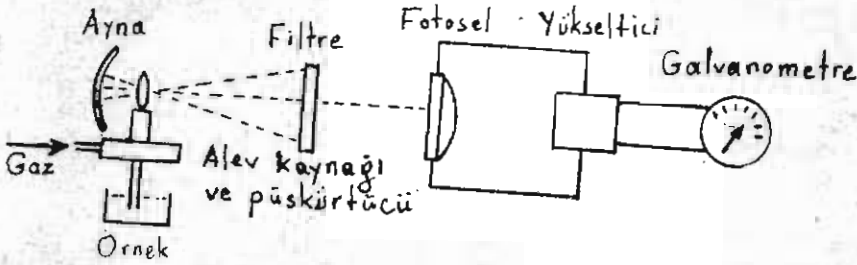
taya çıkan iyonlar veya parçalanmış atomların reaksiyonu sretiyle de, yeni stabil moleküller teşekkül edebilir. Bu tip moleküller uyarıldığı zaman yörünge-deki elektronların seviyesinde bir değişme, atomların titreşimi ve molekül radyasyonu meydana gelir.

Uyarılan atomlar, iyonlar ve moleküller daha düşük enerji seviyesine döndükleri zaman, dalga boyu belirli olan bir ışık yayarlar. Uyarılan atomlar ve iyonlar dalga boyu belirli olan hat şeklindeki bir radyasyon verirler. Örneğin, Ca için bu değer 422.6728 milimikron-dur. Moleküller ise band şeklinde bir radyasyon yayarlar. Çözeltinin buharlaşmasından sonra cereyan eden reaksiyon-

lar dönüşebilir karakterdedir ve denge durumu; ısı, çözelti konsantrasyonu ve diğer faktörler ile ilgilidir.

Cihazın Tanımı.

Alev fotometreleri genellikle; bir alev kaynağına, örneği alev düzenli şekilde püskürtmeye yarayan bir düzene, tayin edilmek istenen elemente has ışığı diğerlerinden ayırmaya yarayan bir filtreye, ışık enerjisini elektrik enerjisine çeviren bir fotosel ve meydana gelen elektrik enerjisini ölçen bir galvanometreye sahiptirler. Basit bir alev fotometre şeması Şekil 1. de gösterilmiştir. Şimdi cihazın bazı kısımlarını sırasıyla inceleyelim.



Şekil 1. Basit bir alev fotometre şeması.

1. Alev Kaynağı: Bir alev eşliğinde elementlerin uyarılmaları büyük ölçüde farklılık gösterir. Sodyum en kolay uyarılabilen elementtir. Potasyum kalsiyumdan, kalsiyum magnezyumdan daha kolaylıkla uyarılır. Düşük bir alev ısısı Na ve K analizleri için kifayettir. Ca ve Mg için genellikle yüksek alev ısısına ihtiyaç vardır. Na ve K için kullanılan düşük ısının diğer bir avantajı ise, iyonizasyon ve karışıklıkların (interferens) az olmasıdır. Diğer taraftan, yüksek alev ısısı Ca ve Mg radyasyonunu teşvik eder ve ısıda meydana gelen artış ile bu elementleri ihtiva eden moleküller parçalanarak nötral atomları meydana

na getirir. Nötral Ca ve Mg atomlarının uyarılması, en çok arzu edilen radyasyonun ortaya çıkmasına yol açar. Zira bu radyasyon, molekül radyasyonuna oranla daha az karşılığa sebep olmaktadır. Isının artması halinde, Ca ve Mg için söz konusu olan karışıklıklar azalır. Bu durumda, uyarılma için ortamda daha fazla nötral atom bulunmakta ve atomların O, OH, P, Al vs. ile birleşmesi azalmaktadır.

Genellikle, kullanılan alevin ısı kaynağı asetilen-oksijen karışımıdır ve bu karışımla en yüksek ısı elde edilir. Asetilen oksijen alevinin ısısı takriben

3100°C dir. Halbuki hidrojen-oksijen alevinin ısısı takriben 2600 °C dir. Diğer hidrokarbon yakıtları asetilen-den daha düşük ısı temin ederler. Örneğin, propan-hava karışımının alevi takriben 1925°C lik ısıya sahiptir. Asetilen ve hidrojen ile birlikte oksijen yerine hava kullanıldığı takdirde, ısı, sırasıyla 2400 ve 2000°C ye düşer. Isı, alevin pozisyonu ve yakıcının yüksekliği ile ilgili olarak değişiklik gösterebilir.

2- Püskürtücü : Çözeltinin alev içrisine gönderilmesi için bir püskürtücüye ihtiyaç vardır. Alev fotometresi ile doğru bir tayin yapılabilmesi için, çözeltinin sabit bir şekilde emilmesi ve yine sabit bir şekilde aleve püskürtülmesi gerekir. Bu nedenle kompresörün emiş gücü sabit tutulmalıdır. Kompresörün emiş gücü, kullanılan cihaza ve tayin edilen elemente göre değişebilir. Genellikle kompresörün emiş gücü bir manometre ile kontrol edilir ve ayarlanır.

3- Filtre veya Tek Renk Ayırıcı (Monokromator): Toprak ekstraktları, su örnekleri ve organik tabiattaki birçok bileşikler birden fazla elementi bir arada ihtiva ederler. Bunun bir sonucu olarak bu tip çözeltiler yakıldıkları zaman, alevin rengi mevcut bütün elementlerin verdiği renklerin bir karışımı olarak ortaya çıkar. Bunlar arasından tayin edilmek istenen elemente ait ışığın ayrılması ve diğerlerinin tutulması gerekir. Bu maksatla filtreler veya tek renk ayırıcı ismi verilen aygıtlar kullanılır.

4- Fotosel : Filtreden gelen ışığın elektrik enerjisine çevrilmesine ihtiyaç vardır. Zira, bu ışığın yoğunluğu ile tayin edilen elementin miktarı arasında müsbet bir ilişki mevcuttur. Bu maksatla fotosel adı verilen yapıtlar veya fo-

tosel yerine bundan çok daha hassas olan fotomultiplayr lambalar kullanılmaktadır.

5- Galvanometre : Fotosel tarafından meydana getirilen elektrik enerjisi bir yükselticiden geçirilerek veya doğrudan doğruya galvanometreye intikal eder. Gelen elektrik enerjisinin yoğunluğuna bağlı olarak galvanometrede bir okuma yapılır ve değerlendirilir.

Karışıklığa Yol Açan Olaylar

Karışıklığa yol açan olaylar başlıca iki grup altında toplanmaktadır. Bunlardan birincisi direk karışıklıklar, diğeri ise indirek karışıklıklardır.

1- Direk Karışıklıklar : Karışıklığa sebep olan olaylardan biri, ölçülen ışığa katkıda bulunan yabancı radyasyondur. Yabancı radyasyon; gazın yanması sonucu meydana gelebileceği gibi, ortamda mevcut elementler dolaşısıyla de ortaya çıkabilmektedirler. Bir radyasyonun diğeri ile karışması; karışıklığa sebep olan radyasyonun yoğunluğu, dalga boyu ve tipi ve aynı zamanda cihazın hassasiyeti ile ilgilidir. Alev ısısının değiştirilmesi, çözelti bileşiminin değiştirilmesi ve cihaz hassasiyetinin ayarlanması gibi hususlar, bu karışıklıkların önlenmesi için uygulanan yollardır.

Diğer bir tip karışıklık ise kendi kendini absorbe etme (self absorption) nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Alevin merkezi ile kenar yerleri ısı bakımından farklılık gösterir ve kenarlardaki ısı daha düşüktür. Bu kenar yerlerdeki nötral atomlar, alevin merkezindeki nötral atomlar tarafından yayılan radyasyonu absorbe etmektedirler. Kendi kendini absorbe etme, Mg radyasyon hattının

285.2 milimikronluk dalga boyu için çok görülen bir olaydır. Bu olay Ca, K, ve Na için daha az olarak kendini gösterir. Olayın şiddeti, element konsantrasyonu ile artar.

2- İndirek Karışıklıklar :

Moleküller, nötral atomlar ve iyonlar arasında bir denge mevcuttur. Alevin durumu ve ısıdaki değişikliklere bağlı olarak farklılık gösteren bu denge, indirek karışıklıkları meydana getirir. Parçalanma ve birleşme gibi olaylar da, indirek karışıklıklara sebep olabilir. Isıdaki bir artış, parçalanmayı ve aynı zamanda moleküllerin harekete getirilmesini hızlandırır. Isıtma ile şayet moleküller parçalanıyorsa, uyarılma için elverişli miktar azalır. Bununla beraber, yeni stabil moleküller meydana gelmedikçe nötral atomların miktarı artar.

Örneğin, alevde yakma esnasında son derece stabil moleküller teşekkül edebilir ve bu surete uyarılma için elverişli atomların miktarı azalır. Örneğin, Al konsantrasyonunun artması ile Ca Al_2O_4 teşekkülü de artar. Benzer şekilde anyonlar da metal atomları ile muhtelif stabilitede moleküller meydana getirebilirler. Fosfatlar, alkali metalleri ile kloridlere oranla daha stabil bileşikler yaparlar. Stabilite yönünden, alkali kloridleri alkali sulfatlar ve bunu da alkali nitratlar takip etmektedir. Bu anyonlarla toprak alkali metallerinin yaptıkları bileşiklerin stabilite sıraları, alkali metallerinkinden farklı olabilir.

İyonlaşma (iyonizasyon) işlemi de indirek olarak karışıklığa yol açabilir. Bu işlem uyarılma ve yayılma için lüzumlu olan nötral atomların miktarını azaltır. Özellikle alkali metaller iyonizasyona uğrayabilirler. Bu tip karışıklıklar

ısı ile artar ve bir alkali metalin mevcudiyeti ile element konsantrasyonunun düşük olduğu hallerde (< 10 ppm) kendini gösterir.

Karışıklıkların Giderilmeleri

Karışıklıkların tabiatı oldukça komplekstir ve bunları bertaraf etmek için tek, basit ve bütün ekstraksiyon çözeltilerinde uygulanabilecek bir metod henüz mevcut değildir. Bu girişimleri bertaraf etmek için tavsiye edilen metodlar, ekstraksiyon çözeltisine ve aynı zamanda tayin edilen elemente bağlıdır. Bir veya birkaç elementin, tayin edilen element üzerine olan müdahalesi, çeşitli yöntemlerle giderilebilir.

1- Karışıklığa sebep olan maddelerin aşırı miktarlarda hem test ve hemde standart çözeltiye ilavesi : Tampon radyasyon olarak bilinen bu metod, tayin edilen element için ölçülen radyasyon yoğunluğundaki azalma nedeniyle uygun bir yol olmamaktadır. Sodyum ve potasyumun sebep olduğu karışıklıklar, ortama aşırı ölçüde (5 mgr. NaCl/ml.) sodyum tuzu ilave edilerek azaltılabilir. Sodyum, sisteme elektron temin ederek iyonize olur ve mevcut diğer elementlerin iyonizasyonunu azaltır.

2- Açığa çıkarıcı bir element ilavesi : Ortamda alüminyum bulunması halinde, Ca tarafından yayılan radyasyon büyük ölçüde azalmaktadır Fakat ortama fazla miktarda Sr ilave edildiğinde, Ca radyasyonu normal bir seviyeye gelmektedir. Olayda; ilave edilen Sr, alüminyumun Ca üzerine olan etkisini bertaraf etmekte ve Ca açığa çıkmaktadır. Muhtelmelen, önce $CaAl_2O_4$ teşekkül etmekte ve ortamda çok az Ca bulunmaktadır. Sisteme Sr (veya 1000

ppm La) ilave edildiğinde, Sr bu bileşik-
teki kalsiyumun yerini almaktadır.

**3- Yanabilen bir bileşik yardımıyla
kleyt teşkil etme:** Sülfat ve fosfat
gibi bazı anyonlar, tayin edilmek istenen
element ile birleşerek alevde stabil o-
lan bileşikler meydana getirebilmekte-
dirlere. Bu gibi durumlarda tayin edilmek
istenen elementi bir bileşik ile muamele
ederek stabil olmayan bileşikler meydana
getirmek imkan dahilindedir. Bazı ele-
mentlerin (Ca, Mg, Co, Cu, Cr ve Mn)
tayininde karışıklığa yol açan anyonların
bu etkileri ortama EDTA'nın Na veya
K tuzu ilave edilerek giderilebilmektedir.
Bu durumda, ortama ilave edilen EDTA
Ca ve Mg ile bileşmekte ve girişimci
anyonların etkileri bertaraf edilmektedir.

**4- Karışıklığa yol açan iyonların
ortamdan uzaklaştırılması:** Bu işlem,
karışıklığa yol açan iyonların çökel-
tilmesi veya iyon değişim (Rezin) sütun-
ları kullanılarak uzaklaştırılması esa-
sına dayanır. Örneğin; Ca ve Mg tayi-
ninde ortamda bulunan P, Fe ve Al
bir sorun olarak ortaya çıkmaktadır. Bu
gibi bir sistemde ortama önce $FeCl_3$
ilave edilmekte ve daha sonra çözelti-
nin pH değeri amonyum hidrosit ile
5.6 ya ayarlanmaktadır. Bu suretle,
fosforun demir ve alüminyum ile birleş-
erek çökeltilmesi temin edilmekte ve or-
tamdan uzaklaştırılmaktadır. Sülfat ve
fosfat gibi anyonlar zayıf şekilde asitleş-
tirilmiş anyon değişim rezinleri kullanı-
larak da bertaraf edilebilmektedir. Çö-
keltme metodunun sakıncalı yönü, kü-
kürdün çıkarılamaması, anyon değişim
metodunun sakıncalı yönü ise Al un
tutulmamasıdır.

5- Dahili standart kullanılması : Bu
metod, alev fotometresi ile yapılan
analizlerde en çok kullanılan bir yöntem-

dir Dahili standart metodu bazı element-
lerin diğer bazı elementlere benzer şe-
kilde reaksiyon göstermeleri esasına da-
yanır. Alev ısındaki ve püskürtülen
çözelti nisbetindeki farklılıklar da, da-
hili standart yöntemi ile bertaraf edile-
bilmektedir. Dahili standart olarak kul-
lanılan element, hem test çözeltisine ve
hemde standart çözeltiye ilave edilir.
Dahili standart olarak kullanılan ele-
ment orijinal test çözeltisinde mevcut
olmamalıdır. Dahili standart olarak
kullanılan elementin konsantrasyonu ve
radyasyon özellikleri tayin edilen ele-
ment ile aşağı yukarı aynı olmalıdır.

Toprak ve bitki analizlerinde da-
hili standart yöntemi Na ve K için uy-
gulanmaktadır. Na ve K tayinlerinde
dahili standart olarak Li kullanılır.
Dahili standart kullanılması halinde,
alev fotometresinin tek renk ayırıcı ile
birlikte ışığa hassas iki ayrı tüpü ihtiva-
etmesi gerekir. Bunlardan biri Li gibi
dahili standart tarafından yayılan rad-
yasyonu tutmak için sabit bir şekilde
yerleştirilir. Diğer fotosel ise, tayin e-
dilen elementin radyasyonunu ölçmek
için kullanılır. Sistemde, tayin edilmek
istenen elementin radyasyon yoğunluğu,
dahili standarttan ortaya çıkan radyas-
yon yoğunluğundaki değişimleri kontrol
etmek için elektronik olarak ayarlanır

Çözeltilerin hazırlanması

Alev fotometresi için çözelti ha-
zırlanmasında 4 önemli husus dikkate
alınmalıdır. Buntar; 1-) Karışıklığa yol
açan iyonların ortamdan uzaklaştırıl-
ması veya etkilerinin bertaraf edilmesi,
2-) Püskürtücü veya yakıcıyı tıkaya-
bilecek parçacıkların alınması, 3-) Ba-
zı bileşikler ilave ederek (genellikle or-
ganik) zayıf radyasyonun kuvvetlen-

dirilmesi ve 4-) En uygun konsantrasyonu elde etmek için hacmin ayarlanmasıdır.

Alev fotometresi ile yapılan analizlerde, karışıklığa yol açan iyonların etkileri ve bunların giderilmelerine daha önce değinildiğinden burada ayrıca bahsedilmeyecektir. Püskürtücü veya yakıcıyı tıkayabilecek parçacıkların temizlenmesi analizin sıhhati ve cihazın düzenli çalışabilmesi yönünden son derece önemlidir. Bu işlem, çözeltinin santrifüje edilmesi veya filtreden geçirilmesi gibi yöntemlerle yürütülebilmektedir.

Alev fotometreleri için en çok kullanılan çözücü, tuz veya asit ihtiva eden sudur. Diğer çözücüler suya oranla bazı avantajlara sahiptirler. Su, püskürtülmüş olduğu alevi soğutarak ısıyı düşürebilir. Diğer taraftan, çoğu organik çözücüler yanarak ısı vermekte ve buharlaşma yoluyla kaybedilen ısıyı karşılamaktadırlar. Bunlara ilaveten, su yerine kısmen veya tamamen organik çözücülerin kullanılması, çözeltinin yüzey gerimini ve viskozitesini de değiştirmektedir. Bu özellikler; alev içerisine verilen çözelti nisbetini, damlacıkların büyüklüğünü ve püskürtülen çözeltinin buharlaşma oranını etkiler. Aleve püskürtülen çözeltinin miktarı optimum olmalıdır. Şayet bu oran çok yavaş ise, tayin edilen elementin konsantrasyonu, yayılma intensitesini de sınırlamaktadır. Şayet çok hızlı ise, alevde aşırı bir soğuma olmakta veya püskürtülen çözelti tam olarak yanmadan alevden geçmektedir.

Organik çözücüler, elementin yaydığı radyasyonu önemli ölçüde arttırmaktadır. Bununla beraber organik çözücüler kullanıldığı takdirde, diğer e-

lementlerden gelen karışıklıklar artabilir. Buharlaşma nedeniyle test çözeltisinin sabit bir konsantrasyonda tutulmasının zorluğu, topraktaki Na, K, Ca ve Mg tayinlerinde organik çözücülerin kullanılmasını güçleştirmektedir.

Test çözeltisindeki elementin en uygun konsantrasyonu, tayin edilen element ve kullanılan cihaz ile ilgilidir. Kendi kendini absorbe etme haricindeki karışıklıklar, yüksek Ca ve Mg mevcudiyetinde genellikle düşüktür. Diğer taraftan, bazı elementlerin Na ve K üzerine olan etkisi sulandırma ile pek fazla değişmemektedir. Ancak sulandırılmış çözeltiler kullanıldığı zaman, yakıcının tepesinde meydana gelen tuz kabukları pek az etkili olmaktadır. Gerek bu avantajları ve gerekse kolaylıkla uyarılabilmeleri bakımından, Na ve K un sulandırılmış (10-100 ppm) konsantrasyonlarının kullanılması tavsiye edilmektedir. Ancak çok sulandırılmış Na çözeltilerinden de kaçınmak gerekir.

Bazı Elementler İçin Dalga Boyları, Karışıklıklar ve Alev Şartları

Alev fotometresi yöntemi ile çok sayıda element tayin edilebilmektedir. Toprak ve Bitki analizlerinde bu yöntem yardımıyla en çok tayin edilen elementler Na, K, Ca ve Mg dur. Bu nedenle sözü edilen bu elementler ayrı ayrı incelenecek ve gerekli bilgi verilecektir. Diğer taraftan bazı elementlere ait dalga boyları, tayin edilebilecek minimum miktarları, karışıklıklara yol açan nedenler ve alev şartları Tablo 2. de geniş olarak verilmiştir.

1- **Kalsiyum (Ca):** Kalsiyum için en uygun dalga boyu, hat şeklindeki radyasyon için 423 milimikron, band

Tablo 2. Bazı elementlerin dalga boyları, tayin edilebilecek minimum miktarları, karışıklıklara yol açan nedenler ve alev şartları (Isaac ve Kerber, 1971).

Element	Dalga boyu (Milimikron)	Tayin edilebilecek minimum miktarı (ppm)	Isı kaynağı	karışıklıklar
Al	396.1	0.005	N ₂ O-Asetilen	İyonizasyon
Ba	553.6	0.001	N ₂ O-Asetilen	Ca, İyonizasyon
Ca	422.7	0.0001	N ₂ O-Asetilen	PO ₄ , Al, SO ₄ , Si
K	766.5	0.0005	Hava-Asetilen	İyonizasyon
Li	670.8	0.00003	N ₂ O-Asetilen	—
Mg	285.2	0.005	N ₂ O-Asetilen	Al, Si
Na	589.0	0.0005	Hava-Asetilen	İyonizasyon
Zn	213.9	—	—	—

şeklindeki radyasyon için ise 544 milimikronlukdur. Dar bir ışık geçiş aralığı ile çalışan cihazlarda 423 milimikronluk hat, 544 milimikronluk banddan daha hassastır. Daha geniş bir ışık demetinin geçmesi nedeniyle, filtreli cihazlarda 544 milimikron dalga boyu daha hassas olmakta ve tercih edilmektedir. Bununla beraber, iyi bir dispersiyon ve dar geçiş aralığı nedeniyle karışıklıkların azalması, 423 milimikronluk hattın kullanılmasını zorunlu kılmaktadır.

Şayet 423 milimikronluk hat seçilirse, yayılma yoğunluğunu arttırmak için yüksek alev ısısında ihtiyaç vardır. Alev ısısı arttırıldığı takdirde, 544 milimikronluk band radyasyonunun yoğunluğundaki artış, 423 milimikronluk hat radyasyonunda meydana gelen artıştan daha az olmaktadır. Yine 423 milimikronluk hat radyasyonunda, radyasyon yoğunluğunun artması yönünden sabit bir alev ısısı elde etmek son derece önemlidir. Şayet 423 milimikronluk hat kullanılıyorsa, diğer elementlerden doğan karışıklıklar alev ısısının artması ile azalmaktadır. Bu nedenle 423 milimikronluk hat ve oksijen-asetilen

alevi, kalsiyum tayini için en uygun ortam olarak belirtilmektedir.

Toprak ekstraktlarında bulunan ve Ca için karışıklıklara sebep olan elementler Al, Fe, P ve S dır. Karışıklığa neden olan bu iyonların çözeltideki miktarları, büyük ölçüde uygulanan analiz metodu ile ilgilidir. Bu sebeple, karışıklıkların önlenmesi için uygulanacak yöntemler şartlara göre değişebilmektedir.

2- Magnezyum (Mg) : Kullanılacak en uygun dalga boyu, cihazın optik sistemi ile ilgilidir Şayet cihazın optik sistemi kısa dalga boyundaki ölçümlere müsait ise, 285 milimikronluk hat radyasyonu tercih edilir. Aksi hallerde 371 milimikronluk band'ı seçmek daha uygundur. 285 milimikronluk hat, oksijen - asetilen alevindeki 371 milimikronluk Band'dan daha hassastır ve diğer elementlerin sebep olduğu karışıklıklar daha azdır. 285 milimikronluk hat kullanılıyorsa, oksijen asetilen alevinin uygulanması zorunludur. 371 milimikronluk band'da ise oksijen-hidrojen alevi tercih edilir.

Ca, Na ve Fe, 371 milimikronluk band'da en çok karışıklığa sebep olan elementlerdir. Bunlar içerisinde Ca en fazla sorun yaratan elementtir. 285 milimikronluk hat da önemli bir karışıklık söz konusu değildir. Ca için karışıklığa yol açan elementler, daha düşük derecede olmak üzere Mg için de karışıklığa sebep olurlar. Bu nedenle, Ca analizi için karışıklığa yol açan iyonların ortalama uzaklaştırılması ile, Mg analizi için de uygun bir ortam hazırlanmış olur.

3- Sodyum (Na) ve Potasyum (K): Toprak analizlerinde en çok kullanılan Na ve K tayinleri, alev fotometresi ile başarılı şekilde yapılabilmektedir. Sodyum tayini 589.0 ve 589.6 milimikronluk dalga boylarında, K tayini ise 766 ve 769 milimikronluk dalga boylarında yapılmaktadır. Alkali metaller alevde kolaylıkla uyarılabilirlerinden, bazı karışıklıklardan kaçınmak için düşük alev ısı tavsiye edilmektedir. Ortaya çıkan karışıklıklar Ca ve Mg a göre oldukça azdır. Karışıklığa sebep olan elementler P, Fe, Al, Ca ve Mg dir.

Standart Çözeltiler

Bütün standart çözeltiler, daha önce hazırlanan stok çözeltileri sulandırarak suretiyle hazırlanır. Bazı elementler için, stok çözeltilerin nasıl hazırlanacağı Tablo 3. de verilmiştir. Diğer taraftan, standartların ihtiva ettiği element konsantrasyonunun, tayin edilen elementin konsantrasyonuna yakın olması arzu edilmektedir. Bazı elementlerin toprak ve bitki materyallerindeki miktarları Tablo 4. de verilmiştir. Tayin edilen element dışındaki diğer elementler uygun bir konsantrasyonda standart çözeltilere ilave edilebilmekte

ve bu yöntem özellikle değişebilir katyonların tayininde faydalı olmaktadır.

Bitki ve Toprak Analizlerinde Kullanılan Bazı Çözeltilerin Alev Fotometresine Uygulanma İmkanları.

1- Amonyum Asetat Ekstraktları:

Amonyum asetat ekstraktları, Ca ve Mg için karışıklığa yol açan Al, P ve S gibi iyonları ihtiva edebilirler. Ancak, bu tip iyonların miktarlarının pek fazla olmadığı kabul edilmektedir. Amonyum asetat ekstraktlarındaki Na ve K, herhangi bir ilave işleme tabi tutulmaksızın tayin edilebilmektedir. Şayet cihaz hassas bir şekilde çalışıyorsa ve aynı zamanda Ca ve Mg konsantrasyonu da kafi ölçülerde ise, bu takdirde Ca ve Mg da ilave bir muameleye ihtiyaç olmadan doğrudan doğruya tesbit edilebilmektedir. Bununla beraber, bu konuda uygulanacak yöntem, kullanılan cihaza ve tatbik edilen metoda bağlı olmaktadır. Bu nedenle farklı cihaz ve değişik metodları uygulayan araştırmacılar, farklı muameleler önermektedirler. Örneğin; Ca ve Mg standartları ve aynı zamanda test çözeltilerinin % 1 oranında La ($LaCl_3$ den hazırlanır) ihtiva etmesi gerektiği, belirtilen hususlar arasındadır. Potasyum tayinlerinde de 1000 ppm lik Na ilavelerinin yapılması ayrıca belirtilmektedir (Isaac ve Kerber, 1971).

Beckman Model B Alev Spektrofotometresi ile yapılan çalışmalarda, ortamdaki Mg un, kalsiyum tayininde karışıklığa sebep olduğu ve 1700 ppm lik Mg un hem test çözeltilisine ve hemde standartlara ilave edilmesinin yarar sağladığı tesbit edilmiştir. Diğer taraftan Beckman Model DU Alev Spektrofotometresinde, amonyum asetat ekstraktlarının doğrudan doğruya kulla-

Tablo 3. Bir Litre 1000 ppm. standart çözelti hazırlamak için uygulanacak yöntem.

Element	Bileşik	Hazırlanması(x)
Ca	CaCO ₃	1/4 lük HCl içerisinde 2.4973 gr. CaCO ₃ (Son HCl konsantrasyonu takriben % 0.5 dir)
Mg	Metal Mg	1/100 lük HCl içerisinde 1.0000 gr. Mg (Son HCl konsantrasyonu takriben % 0.5 dir)
K	KCl	Suda 1.9067 gr. KCl
Na	NaCl	Suda 2.5421 gr. NaCl
Li	LiNO ₃	Suda 9.9400 gr. LiNO ₃

(x) Kimyasal maddelerin tartılan miktarları, 110°C de kurutulmuş miktarlardır.

Tablo 4. Bazı elementlerin toprak ve bitki materyallerindeki miktarları (Isaac ve Kerber, 1971).

Element	Toprakta		Bitkide (Kuru ağırlık esasına göre)
	Toplam	Ekstrakte edilebilir (ppm.)	
Ca	% 0.2—2.5 CaO	100 — 15000	% 0.1 — 10
Mg	% 0.1—2.0 MgO	10 — 3000	% 0.05 — 2
K	% 0.1—4.0 K ₂ O	50 — 4000	% 0.2 — 10
Na	% 0.1—3.0 Na ₂ O	0.1 — 10000	% 0.01 — 5

nılması, uzun bir işlem sonucu ortamdaki Fe, Al ve P un çöktülmesinden sonra ölçüm yapılması kadar tatminkar olmaktadır.

2- Asit Karakterdeki Ekstraktları:

HCl ve HF-HClO₄ çözeltileri içerisindeki Na ve K doğrudan doğruya analiz edilebilmektedir. Al, Ca ve Mg un Na üzerindeki girişimleri oldukça düşüktür. Aynı elementlerin K üzerindeki etkileri daha da azdır. Bu nedenle bu tip ekstraktları ve standartları herhangi bir işleme tabi tutmaya gerek yoktur.

Ca ve Mg tayinlerinde problem doğuran Al, Fe ve P gibi elementlerin ortamdan çıkarılması lüzumludur. Ca ve Mg tayininde, ortama Sr veya La (% l oranında) ilave edilerek bu element-

lerin karışıklıkları bertaraf edilebilmektedir.

Alev Fotometresi İle Okuma Yapılması

Alev fotometresi ile doğru bir okuma yapabilmek için en iyi yol, okumalar arasında standartları kullanarak cihazı kontrol etmektir. Önce bir seri standart okunur ve en yüksek standart konsantrasyonu 100 e ayarlanır. Sabit değerler elde edilinceye kadar en az iki defa daha standartlar yeniden okunur. Daha sonra örnek için okumalar yapılır ve bir seri örnek okunduktan sonra, okumalar tekrar edilir.

Çözeltinin püskürtülmesinden 10-15 saniye sonra okumaya geçmek uygun bir yol olmakla beraber, bu husus

kullanılan cihazın cinsine bağı olarak değişebilir. Zamanın ilerlemesi ile okumalarda bazı sapmalar olabilir ve bazı zorluklarla karşılaşılabılır.

Alev Fotometresinde Doğruluk ve Hassasiyet

Kullanılan cihaza ve cihazı kullanan şahsa bağı olarak farklı sonuçlar elde edilebilir. Alev fotometresi ile Na, K ve Ca, mağnezyuma oranla daha büyük hassasiyetle tayin edilebilmektedir. Bununla beraber, mağnezyumun kalsiyumdan daha doğru olarak tayin edilebildiğı üzerinde de görüşler mevcuttur.

Faydalanılan Yayınlar

- 1- Chapman, H.D., P.F. Pratt, 1961. Methods of analysis for soils, plants and waters. Agr. Publ. Univ. of Calif., Riverside, U.S.A.
- 2- Erdem, B.F. Baykut, 1973. Analitik Kimya. Kutulmuş Matbaası, İstanbul.
- 3- Isaac, R.A., J.D. Kerber, 1971. Atomic absorption and flame photometry: Techniques and uses in soil, plant and water analysis. In.

L.M. Walsh (Ed). Instrumental methods for analysis of soils and plant tissue. Soil Sci. Soc. Amer. Madison, Wisconsin, U.S.A.

- 4- Jackson, M.L., 1958. Soil chemical analysis. Prentice-Hall Inc., U.S.A.
- 5- Kacar, B., 1966. Bitki ve Toprağın kimyasal analizleri I. Genel bilgiler. Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara.
- 6- Özbek, N., A. Aydeniz, 1967. Toprak verimliliğı alanındaki laboratuvar çalışmalarında kullanılan alet ve malzemeye ait laboratuvar el kitabı Ankara Üni. Basımevi, Ankara
- 7- Rich, C.L., 1965. Elemental analysis by flame photometry. In C.A. Black (Ed). Methods of Soil analysis, Part 2, Agronomy 9: 849-865, Amer. Soc. Agron. Madison, Wisconsin, U.S.A.
- 8- Wells, C.G., R.B. Corey, 1960. Elimination of interference by phosphorus and other elements in the flame photometric determination of calcium and magnesium in plant tissue. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 24: 189-190.