

DENEY NO: 8-GÜBRE ANALİZLERİ

Bu grupta, gübre üretimini ara kademelerde kontrol etmek için 24 saat boyunca belli aralarla yapılan analizler ve kalite kontrolü maksadıyla günlük karışımda yapılan analizler yer almaktadır.

A. GÜBREDE RUTUBET TAYİNİ:

A.1. Etüv Metodu: Tartımlı numunenin 105⁰C’de etüvde kurutulması ve tartım farkından nem miktarının tespit edilmesi prensibine dayanır.

Gerekli Malzeme:

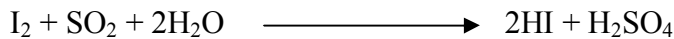
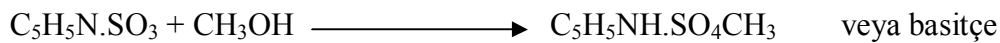
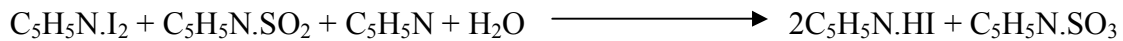
- Etüv, 105⁰C’ye ayarlanmış
- Vezin kabı
- Hassas, analitik terazi
- Desikatör

Yapılışı: Vezin kabı en az iki saat etüvde bekletilerek sabit tartıma getirilir. Desikatörde soğutulur. Soğuyan vezin kabı hassas olarak tartılıp ağırlığı kaydedilir (G₁). Vezin kabı içine 4-5gr. kadar gübre numunesi konur. Gübre ile birlikte vezin kabı yeniden tartılır (G₂). Vezin kabı, kapağı yarı açık olarak etüve konur. 105⁰C’de 2,5 saat bekletilir. Süre sonunda etüvden çıkarılan vezin kabı desikatörde soğutulup tartılır (G₃).

Sonuç:

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{G_2 - G_3}{G_2 - G_1} \times 100$$

A.2. Karl-Fischer Metodu: Gübre numunesinin metanol veya etilenglikolmonometil eter gibi inert bir sıvıda çözülerek, havadan ve enmden izole edilmiş bir sistemde karlfischer reaktifi ile titre edilmesi prensibine dayanır. Genelde 1ml RKF, yaklaşık 3,5 gr suya eşdeğerdir. Titrasyon sırasında çözelti rengi, reaksiyona girmemiş su bulunmayan gübrede kanarya sarısında kalır. Bütün su tutulduğunda (dönüm noktası) renk, reaksiyona girmemiş iyot nedeniyle kahverengiye döner. Böylece reaktif kendi indikatörü olarak iş görür. 0,5 mg’dan daha düşük miktarlarda su tayini için elektrometrik metod tavsiye edilir. Laboratuvarımızda bu iş amperometrik olarak yapılmaktadır.



Gerekli Malzeme:

-Fischer reaktifi: KFI VE KFII çözeltileri eşit hacimde çeker ocakta karıştırılır ve en az 24 saat kahverengi ve ağzı kapalı bir şişede bekletilir. Bu reaktif, iyot, pridin, kükürtdioksit ve metanol karıştırılır.

1ml RKF, yaklaşık 3 mg H₂O’ya tekabül eder.

-Metanol (veya etilenglikol monometil eter): Su miktarı % 0,05’den az olmalıdır.

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK-MİMARLIK FAKÜLTESİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ
KM 481 Kimya Mühendisliği Laboratuvarı II

-Metanolik standart su çözeltisi: 5 ml distile su 100 ml metanolde çözülür. Bundan 5ml alınarak tekrar 100 ml metanolde çözülür. Bu çözeltinin 5ml-12,5 mg H₂O'ya tekabül eder.

-Silikajel

-Amperemetrik KarlFischer cihazı (bak şekil 6)

-5ml'lik pipetler

-Emniyetli pipet doldurucu

Yapılışı: 5 gr gübre numunesi, kuru 50 ml'lik bir balonjojeye alınır, yaklaşık 30 ml'lik metanol ilave edilir. Çalkalayıcıda 1saat çalkalanır. Sonra metanol ile 50 ml'ye tamamlanır ve bir süre çözünmeyen kısmın dibine çökmesi için bekletilir.

- a. Cihazın Hazırlanması: Kuru ve temiz titrasyon hücresine 40-50ml Kadar metanol alınır. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak dönüm noktasına kadar RKF ile titre edilir. Dönüm noktası, 1damla RKF ilavesinin akma şiddetini 20 saniye 5 A'dan yüksekte tutabildiği durumdur.
- b. RKF'nin su değerinin tespiti: Yukarıda anlatıldığı şekilde alet hazırlandıktan sonra hücreye 5 ml metanol alınır ve RKF ile titre edilir. En az üç defa, gerekirse daha fazla bir işlem tekrarlanır ve sarfiyatların ortalaması alınır (S₁). Daha sonra metanolik standart su çözeltisinden 5 ml hücreye konur ve RKF ile titre edilir, bu işlemde en az üç kez yapılır (S₂).
- c. Numunenin çalışılması: Numuneden 5 ml (500 mg) alınıp titrasyon hücresine aktarılır, RKF ile titre edilir. Bu işlem en az üç kere yapılır. Sarfiyatların ortalaması alınır (S₃).

Sonuç:

$$1 \text{ ml RKF} \longrightarrow \frac{12,5}{S_2 - S_1} = t \text{ mg H}_2\text{O ya takabül eder.}$$

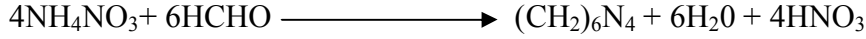
$$\% \text{ H}_2\text{O} = \frac{(S_3 - S_1).t.100}{\text{numunemiktarı}(500\text{mg})}$$

Notlar:

1. RKF'nin su değeri ayda bir ve 5 ml metanol için RKF sarfiyatı her analizden önce kontrol edilmelidir.
2. Platin elektrotlar uzun süreli çalışmalarda dönüm noktasının tespitinin güçleşmesini önlemek gayesiyle arasına seyreltik HF ile yıkanmalıdır. (veya HCl ile)
3. 110⁰C'de kurutulmuş kapların çeperlerinde bile absorbe olmuş su bulunabilir. Bu su, kap metanolle çalkalanarak alınabilir.
4. Her analiz bitiminde titrasyon hücresinde biriken fazla çözelti vakum ile atık şişesine aktarılmalıdır. Ancak çözeltinin hepsi boşaltılmaz. Yaklaşık pipet ucuna degecek hizada kalmalıdır.
5. Cihaz üzerindeki silikajeller sık sık değiştirilmeli ve bağlantı noktalarından hava sızdırmazlığı mutlaka temin edilmelidir.
6. Cihaz, nemden olabildiğince korunmalıdır.

B. AZOT YÜZDESİ TAYİNİ

B.1. Formal Metodu: Nötr ortamda formaldehitin amonyum iyonu parçalanması ve amonyum nitrata eşdeğer miktarda oluşan HNO_3 'in ayarlı NaOH ile titre edilmesi prensibine dayanır.



Gerekli Malzeme:

- 1/4 HCl
- 10 N KOH
- 1 N H_2SO_4
- 0,1 N NaOH
- 1 N NaOH
- %15'lik formaldehit çözeltisi: %35'lik formaldehitten 430 ml (%37'lik ise 405 ml) alınıp saf su ile 1 litreye tamamlanır ve fenolftaleyn karşı nötrleştirilir.
- metiloranj indikatörü çözeltisi
- fenolftaleyn

Yapılışı: 5gr gübre hassas olarak tartılır ve 250 ml'lik bir bolan jojeye konur, hafifçe ıslatılır. 15 ml ¼'lük HCl ilave edilir. Çözünme tamamlanınmca distile su ile 250 ml'ye tamamlanır. İyice karıştırılarak homojen hale getirilir. Bu çözeltiden pipetle 50 ml çekilip geniş ağızlı bir erlene alınır. 2-3 damla metiloranj damlatılır, 10 N NaOH, 1N H_2SO_4 ve 0,1 N NaOH ile nötrleştirilir. Tam bir nötrleşme tamamlandıktan sonra 15ml formaldehit çözeltisi eklenir. Bir iki damla fenolftaleyn damlatılır ve 1 N NaOH ile titre edilir.

Sonuç:

$$\% \text{N} = 2,8 \times \text{S} \quad (\text{S} = \text{NaOH sarfıyatı})$$

B.2. Dewarda Metodu: Dewarda alaşımı üzerine NaOH'un etkisiyle açığa çıkan hidrojen tarafından nitratin amonyağa indirgenmesi ve amonyağın damıtılarak ayarlı H_2SO_4 içinde tutulması ve asit fazlasının ayarlı NaOH ile geri titrasyonu prensibine dayanır.

Gerekli Malzeme:

- 1 N NaOH
- 0,1 N H_2SO_4
- 1 N H_2SO_4
- 10 N NaOH
- ¼ HCl
- metilred-metilen blue indikatörü (Tashiro indikatörü): 0,1gr metil kırmızısı 100 ml %96'lık alkolde çözülür. Çözünmeyen kısımlar kalırsa süzülür. (A)

1gr metilen mavisi 100ml suda çözülür. Bundan 4ml alınıp 96ml alkolde çözülür. (B)

A ve B çözeltileri eşit hacimde karıştırılır. Bu indikatörün pH=4'e kadar rengi menekşe, pH=5,5-4 arası kirli gri, pH>5,5 ise yeşildir. Dönüm noktası olarak gri renk alınır. Ömrü 1 aydır.

- Dewarda alaşımı ağırlıkça %50 bakır, %45 aliminyum, %5 çinkodan oluşur.
- Destilasyon cihazı
- Fosforik asit: 25ml asit distile su ile 1 litreye tamamlanır.

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK-MİMARLIK FAKÜLTESİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ
KM 481 Kimya Mühendisliği Laboratuvarı II

Yapılışı: 10gr gübre numunesi 250 ml'lik balonjojeye konur. Üzerine 30 ml $\frac{1}{4}$ HCl konup, çözünmesi sağlanır. Sonra distile su ile 250 ml'ye tamamlanır. Bundan distilasyon balonuna 10 ml alınır. Mezürle (kalsiyumun zararlı etkisini gidermek için) 10 ml fosforik asit ve 250 ml su ilave edilir. 3-4 tane kaynama taşı atılır. Toplama kabına da 15 ml 1 N H_2SO_4 ve 50 ml distile su ve birkaç damla Tashiro indikatörü konur, yerine yerleştirilip ağzı kapatılır.

Destilasyon balonuna 6 gr Dewarda alaşımı ve bir mezürle 30 ml 10 N NaOH konarak çok çabuk balon kapatılır. Biraz elle çalkalanır ve ısıtmaksızın 15 dakika H_2 çıkışı için beklenir. Sonra 20 dakika alttan bekle çok yavaş ısıtılır. Sıcaklık azar azar arttırılarak destilasyona devam edilir. 200 ml destilat elde edildikten sonra destilasyona son verilir. Geri soğutucu su ile yıkanarak, yıkama suları toplama şişesine alınır. Destilat 1 N NaOH ile kirli gri renge kadar titre edilir. Sarfiyat kaydedilir. Distile su ile bir de müşahit yapılmalıdır.

Sonuç:

$$\%N = 1,4x(S_oN_o - SN)$$

S_o : müşahit denemede sarfedilen 1 N NaOH sarf.

N_o : NaOH'un normalitesi

S:numune için sarfiyat

N: NaOH'un normalitesi

C. KALSİYUM NİTRAT (= Etanolde çözünen CaO) TAYİNİ:

Gübre içinde bulunabilecek kalsiyumnitratin, susuz etanolde çözülerek, kalsiyum iyonlarının ayarlı EDTA ile titrasyonu prensibine dayanır.

Gerekli Malzeme:

- %99,9'luk etanol (= absölü alkol)
- %50'lik trietanolamin çözeltisi
- NET indikatörü (bak bölüm V)
- Tampon K 10 (bak bölüm V)
- 0,1 N EDTA çözeltisi (bak bölüm V)
- Çalkalayıcı
- Beyaz bant süzgeç kağıdı (pileli, iki adet)

Yapılışı: Gübreden 5 gr tartılarak, önceden kurutulmuş 250 ml'lik bir balonjojeye konur. Üzerine yaklaşık 200 ml kadar absölü alkol koyarak kapağı kapatılır ve 1,5-2 saat çalkalayıcıda erimesi sağlanır. İyice karıştırılır ve iki kat pileli beyat banttan süzülür. Süzüntüden bekletilen 100 ml bir pipetle alınıp erlene aktarılır. 3 ml trietanolamin çözeltisi, 10 ml tampon K10, beş altı damla indikatör konur. Su seyreltilir. 0,1 M EDTA ile menekşe renk, gök mavisine dönene kadar titre edilir.

Sonuç:

$$\%CaO = Sx0,28 \quad (S= 0,1 \text{ M EDTA sarfiyatı})$$

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK-MİMARLIK FAKÜLTESİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ
KM 481 Kimya Mühendisliği Laboratuvarı II

D. SÜLFAT TAYİNİ:

D.1. Bulanıklık Metodu: Çözeltideki sülfat iyonlarının BaCl_2 ile verdiği bulanıklığın fotometrik olarak ölçümüdür.

Gerekli Malzeme:

-Kalibre edilmiş BaCl_2 kristali: 0,5 mm ile 1,25 mm elek aralığında kalan kısım kullanılır. Bu elekler yoksa $800\mu\text{m}$ - $315\mu\text{m}$ arası alınabilir.

Düzeltilme: Çalkalama işlemi bitince absöü alkolle 250 ml'ye tamamlanır.

- HCl derişik
- 40gr/lt NH_4NO_3 çözeltisi
- Standart H_2SO_4 çözeltisi: 0,1 N H_2SO_4 titrisolden hazırlanır. Bunun 1ml= 4,804mg SO_4
- Kronometre
- Spektrofotometre, 470 nm Dalga boyunda ve 1cm'lik küvet

Yapılışı: Azot yüzdesi tayini için (bölüm III-B) hazırlanan numuneden (5 gr- 250 ml) bir miktar alınıp adı süzgeç kağıdından süzölür. Bu süzölütöden, sülfat konsantrasyonuna uygun olarak 10, 15 veya 20 ml bir behere alınır. Alınan miktarın 50 ml'den farkının (40, 35, 30 ml) yarısı kadar 40 gr/lt'lik NH_4NO_3 çözeltisinden ve diğör yarısı kadar da distile su konur. (20,17,5, 15ml su ve NH_4NO_3) toplam hacim 50 ml olmaktadır. Diğör bir behere de müşahit olarak 25 ml distile su, 25 ml 40 gr/lt'lik NH_4NO_3 konur. Her ikisine bir ölçek BaCl_2 ilave edilip elle döndürölerek 1 dakika karışırılır, 15-20 dakika dinlenmeye bırakılır. 470 nm Dalga boyunda pektrofotometrede absoransı ölölölerek grafikte karşılık gelen mg SO_4^{-2} okunur.

Standart sülfat grafiğinin hazırlanışı: 1lt.'lik balonjojelere 0,1 N H_2SO_4 'ten 0-5-10-15-20 ml alınarak distile su ile 1 litreye tamamlanırlar. Bu çözöltiler 0-24, 02-48, 04-72, 06-96, 08-120, 10 mg sülfat içerirler. Bu çözöltilerin her birinden sıra ile beherlere hassas bir pipetle 25'er ml. konur. Her birindeki sülfat miktarları 0-0, 6-1, 2-1, 8-2, 4-3mg'dir.

Her bir behere bir pipetle 25'er ml 40gr/lt'lik NH_4NO_3 çözöltilisi konur. Birer ölçek (yaklaşık 250 mg) kalibre edilmiş BaCl_2 ilave edilir. Beherler dıştan tutulup elle döndürölerek BaCl_2 'nin erimesi sağlanır. (Cam baget veya benzeri karışırırıcı kullanılmalıdır.) Karışırırma işlemi herbiri için tam 1 dakika yapılmalıdır. 15-20 dakika dinlenmeye bırakılır. Bu süre asla 25 dakikayı geçmemelidir. Oluşan BaSO_4 süspasasyonlarının absorbanları 470nm dalga boyunda okunur. Okunan absorbanlar ile mg SO_4^{-2} arasında bir grafik çizilir.

Sonuç:

$$\% \text{SO}_4^{-2} = \frac{N \times V_1 \times 100}{V_2 \times E \times 1000}$$

M: grafik değeri (mg)

V_1 : numune ile hazırlanan ilk çözöltili hacmi (250 ml)

V_2 : ölölölüm için alınan hacim (10, 15, 20 ml)

E: numune miktarı (gr)

D.2. Basit Yöntemle Sülfat Tayini: Bu metod, üretim esnasında alınan amonyum nitrat numunesindeki sülfat miktarı hakkında en az zamanda bilgi vermek için sülfatın BaCl_2 ile verdiği bulanıklığın standart sülfat çözöltilisi ile mukayesesi prensibine dayanır.

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK-MİMARLIK FAKÜLTESİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ
KM 481 Kimya Mühendisliği Laboratuvarı II

Gereki Malzeme:

- BaCl₂ çözeltisi: 20 gr BaCl₂ kristali 20ml HCl'de çözülüp su ile litreye tamamlanır.

-Standart sülfat çözeltisi: Sülfat ihtiva etmeyen 860 gr amonyum nitrat, 54 ml 1 N H₂SO₄ ile çözülür ve distile su ile litreye tamamlanır. (Bu çözeltinin bileşimi V202 tankından alınan çözeltiye denk olur.)

Yapılışı: V200 tankından alınan numune su ile 1/1 oranında seyreltilir. Bir deney tüpüne 10 ml BaCl₂ 9 damla sereltilmiş numune konur. Mevcut sülfat miktarına göre bir bulanıklık oluşur. Aynı şekilde ikinci bir deney tüpüne 10 ml BaCl₂ konur ve birinci tüptekine denk bir bulanıklık oluşuncaya kadar, standart sülfat çözeltisinden damla damla ilave edilir.

Sonuç:

3 damla standart çözelti konduysa SO₄⁻² = %0,1
6 damla standart çözelti konduysa SO₄⁻² = %0,2
9 damla standart çözelti konduysa SO₄⁻² = %0,
12 damla standart çözelti konduysa SO₄⁻² = %0,4

Eğer analizlenecek çözelti çok fazla bulanıklık verirse damla sayısı azaltılır. Bu defa tüpe 10 ml BaCl₂ ve 3 damla numune konur. İkinci tüpe de 10 ml BaCl₂ ve eşit bulanıklık elde edilinceye kadar standart çözelti damla damla ilave edilir.

Sonuç:

3 damla standart çözelti konduysa SO₄⁻² = %0,3
6 damla standart çözelti konduysa SO₄⁻² = %0,6
9 damla standart çözelti konduysa SO₄⁻² = %0,9
12 damla standart çözelti konduysa SO₄⁻² = %1,2

Not:

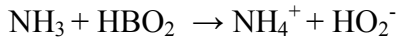
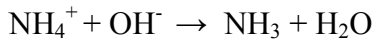
Her iki analiz için de deney tüpleri, küvet ve cam malzemeler deney bitiminde hemen seyreltik HCl ile yıkanmalıdır. Aksi takdirde BaSO₄ çökelekleri cidarlara yapışır ve sonraki analizlerde hatalı sonuçlara neden olur.

AZOT GÜBRELERİNİN ANALİZİ – KJELDAHL METODU

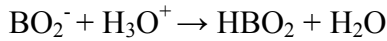
Azot, gübrelere organik veya inorganik bileşikler halinde bulunabilirler. Bununla beraber gübrelere sadece toplam azot miktarının tayini istenir. Azotun değişik bileşiklerinin kantitatif tayini özel amaçlarla gerekir.

Kjeldahl metodu sadece organik azot ve amonyak ihtiva eden numunelere uygulanabilir. Nitrat halindeki azot bu metodla tayin edilemez. Metod, yaygın kullanım alanına sahiptir. Özel bir analiz gerektirmez ve büyük miktardaki numunelerin testleri bu metod ile kolaylıkla gerçekleştirilebilir.

Bu metotta numune içindeki azot, sıcak derişik sülfürik asit ile amonyum sülfat haline dönüştürölür. Yalnız sülfürik asit kullanıldığı taktirde reaksiyon yavaş gerçekteşir. Sıcaklığı yükseltmek ve reaksiyon hızını arttırmak için ortama potasyum sülfat, civa-2- oksit, selenyum gibi maddeler ilave edilir. Parçalanma tamamlandıktan sonra ortama sodyum hidroksit ilave edilerek amonyak serbest hale geçirilir ve borik asit çözeltisi ile tutulur:



Oluşan borat anyonu, hidroklorik asit çözeltisi ile bromokrezol yeşili veya bromofenol mavisi indikatörü yanında titre edilir:



ÖN HAZIRLIKLAR

Deneyi yapacak öğrencilerin, deney öncesinde;

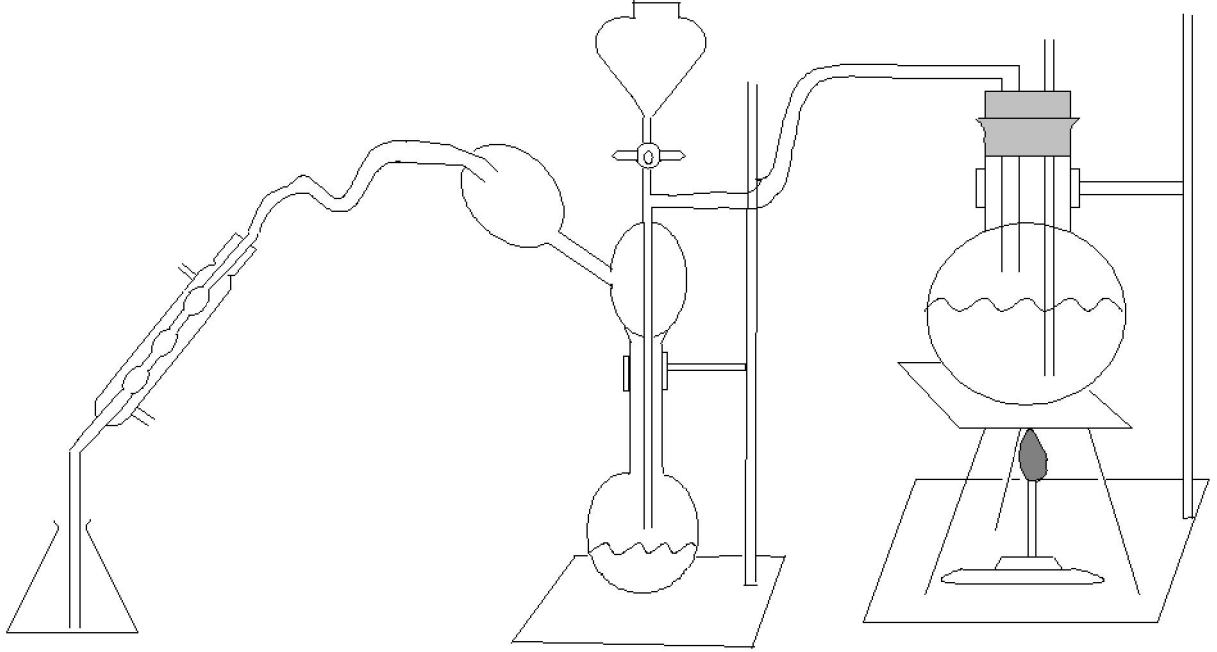
- Deney föyünde yer alan bilgileri tam olarak anlamış olarak deneye gelmeleri gerekmektedir. Ayrıca, kaynaklardan da faydalanabilirler.
- Deneyden önce laboratuvara giderek kullanacakları malzeme ve reaktiflerin eksiksiz ve yeter miktarda bulunup bulunmadığını kontrol etmeleri ve herhangi bir eksiklik var ise ilgili laboratuvar çalışanını bilgilendirmeleri gerekmektedir.
- Deney sonunda kullanacakları deneysel bağıntının nasıl çıkarıldığını, deneyi gerçekteştirmeye gelmeden önce bilmeleri gerekmektedir.

DENEYSEL YÖNTEM

a) Kullanılan Malzemeler ve Reaktifler:

1. Balon
2. Erlen
3. Soğutucu
4. Kjeldahl Balonu
5. Erlen
6. Büret
7. Fenolftalein indikatör
8. NaOH
9. Bromokrezol yeşili veya bromofenol mavisi indikatörü
10. % 4'lük borik asit çözeltisi
11. 0,1 N hidroklorik asit çözeltisi

b) Deney Düzeneği:



c) Deneyin Yapılışı:

1. 0,1-0,2 gr gübre numunesi tartılarak Kjeldahl balonuna konur. Üzerine 20 ml damıtık su ve 3 damla fenolftalein indikatör çözeltisi eklenir.
2. Balon, şekilde görüldüğü gibi sisteme yerleştirilir, sisteme buhar gönderilmeye başlanır. Sistemden bol miktarda buhar geçirilerek havasının boşalması sağlanır.
3. Erlene 50 ml % 4'lük borik asit çözeltisi ve 1-2 damla bromokrezol yeşili veya bromofenol mavisi indikatörü konarak erlene yerleştirilir. Yerleştirme sırasında soğutucunun ucunun erlenin dip kısmına yakın olması esas alınır.
4. Damlatma hunisinin musluğu açılarak içine konmuş olan %20'lik sodyum hidroksitin damla damla akması sağlanır. Çözeltinin rengi pembeye döndüğü anda nötralleşme tamamlanmış demektir. Bu anda huninin musluğu kapatılır.
5. Sisteme buhar gönderilerek açığa çıkan amonyakın soğutucuya sürüklenmesi sağlanır. Bu işleme balondaki çözeltiden gaz çıkışı bitinceye kadar devam edilir. Gaz çıkışı tamamlandıktan sonra 5 dakika daha buhar gönderilmesine devam edilerek sistemde amonyak kalmaması sağlanır.
6. Erlen sistemden alınır ve ayarlı 0,1 N hidroklorik asit çözeltisi ile borik asit titre edilerek harcanan HCl miktarı ml. olarak kayıt edilir (V_1).
7. Erlene 50 ml %4'lük borik asit çözeltisi ve 1-2 damla daha önce kullanılan indikatörden konarak 0,1 N HCl ile titre edilir. Harcanan asit miktarı ml. olarak kayıt edilir (V_2).

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK-MİMARLIK FAKÜLTESİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ
KM 481 Kimya Mühendisliği Laboratuvarı II

BULGULAR VE HESAPLAMALAR:

a) Bulgular:

V₁: Deney sonunda, erlendeki borik asit çözeltisinin 0,1 N hidroklorik asit ile titrasyonundaki sarfiyat (ml).

V₂: Borik asitin ile gerçekleştirilen 0,1 N hidroklorik asit ile titrasyonundaki sarfiyat (ml).

b) Hesaplamalar:

Sadece organik azot ve amonyak ihtiva eden gübre numunesi ile gerçekleştirilen deney sonunda, elde edilen veriler kullanılarak azot yüzdesi aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır:

$$\% \text{Azot (m/m)} = (V_1 - V_2) \times N_{\text{HCl}} \times 1,4 / (\text{gr numune miktarı})$$

KAYNAKLAR: