

وزارت کشاورزی
سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی
موسسه تحقیقات خاک و آب

شرح روشهای تجزیه شیمیائی خاک (جلد اول)

مریم علی احيائی
علی اصغر بهبهانی زاده

نشریه شماره ۸۹۳، سال ۱۳۷۲

این مجموعه با همکاری پژوهشگران علوم زمین در اختیار قرار می‌گیرد.

پیشگفتار:

در ربع قرن اخیر دانش بشر در تمامی زمینه‌ها از جمله علوم خاک و آب پیشرفت و گسترش قابل توجهی داشته است. در مواردی مفاهیم جدید ارائه شده و دانسته‌های قبلی نیز تکامل یافته‌اند. مباحث شیمی و فیزیک خاک هم طبعاً از این سیر تکاملی بر کنار نبوده و بدین ترتیب، بازنگری در روشهای آزمایشگاهی و به کارگیری روشهای جدید اجتناب ناپذیر می‌باشد.

نشریه شماره ۱۶۸ که در سال ۱۳۴۶ توسط این موسسه منتشر گردید تا این زمان تنها دستورالعمل موجود در کارهای روزمره و تحقیقاتی، در آزمایشگاههای خاک و آب کشور مورد استفاده بوده است. طی این مدت بدلیل موجود نبودن بسیاری از روشهای جدید در آن، بسته به مورد دستورالعملهای مربوط از منابع مختلف استخراج و در اختیار افراد ذیربط گذاشته می‌شد. پراکندگی و مدون نبودن کار از سوئی و تاکید و تمایل جهانی بر ایجاد روشهای استاندارد و مدون از سوی دیگر انگیزه‌ای شد که بخش آزمایشگاههای موسسه از طریق تبادل اطلاعات علمی با موسسه بین المللی اطلاعات و منابع خاک در هلند و همچنین استفاده از منابع متعدد علمی دیگر اقدام به تدوین این مجموعه نماید.

در این نشریه که با تلاش خانم مریم علی احيائی و آقای علی اصغر بهبهانی زاده پژوهندگان موسسه تهیه شده است سعی گردیده که مطالب و محاسبات در ساده ترین فرم ممکن بیان شود بطریقی که استفاده از آن برای پرسنل آزمایشگاهها در سطوح مختلف تحصیلات امکان پذیر باشد. همچنین با توجه به سیاستهای موجود و استقبال وزارت کشاورزی از تاسیس آزمایشگاههای خصوصی آب و خاک و نیاز آتی این آزمایشگاهها به این قبیل نشریات، در بخشی از نشریه حاضر روشهای مختلف اندازه‌گیری بافت خاک نیز ارائه شده است.

امید است مطالب این نشریه مورد استفاده دست اندرکاران ذیربط قرار گرفته و رهنمودها و پیشنهادات و انتقادات صاحبان نظران ما را در تجدید نظرهای بعدی یاری دهد.

محمد حسن روزیطلب

رئیس موسسه تحقیقات خاک و آب

۱- عصاره اشباع و سایر عصاره‌های آبی و خاک (منابع ۶ و ۸):

آگاهی از ترکیب اصلاح محلول خاک در شرایط رطوبت مزرعه (Field capacity) در بعضی از بررسیهای مسائل خاک و آب بسیاری ایده آل و مفید است، اما تهیه عصاره در چنین شرایطی در بررسیهای روتین امکان پذیر نمی‌باشد. لذا بررسی روی املاح محلول خاک باید در شرایطی باشد که آب بیشتری به خاک اضافه شود، با توجه به اینکه مقادیر مختلف انواع املاح مطلق و نسبی استخراج شده مستقیماً تحت تاثیر نسبت خاک به آب می‌باشد لذا این نسبت باید استاندارد باشد تا نتایج در سطح بین المللی قابل تفسیر و مقایسه باشد. آزمایشگاه شوری خاک آمریکا عصاره اشباع خاک را برای بررسی روی املاح محلول خاک توصیه می‌نماید، زیرا نزدیکترین حالت استاندارد به رطوبت در محیط ریشه می‌باشد. به همین دلایل تحمل گیاه به شوری معمولاً با توجه به هدایت الکتریکی یا مجموع املاح محلول در عصاره اشباع ارزیابی می‌گردد.

سایر عصاره‌های آبی خاک مثل 1:5 و 1:1 و غیره که تهیه آن آسانتر از حالت اشباع می‌باشد از شرایط ریشه نبات دور است و خطاهائی ناشی از پراکنش یا دیسپرسیون و هیدرولیز و تبادل کاتیونهای تبادلی و حل شدن کانیها در چنین شرایطی بیشتر از حالت اشباع می‌باشد.

۱-۱- تهیه عصاره اشباع خاک:**مواد شیمیائی مورد نیاز:**

محلول هگزا متافسفات سدیم $(\text{NaPO}_3)_6$ ۰/۱ درصد - مقدار ۰/۱ گرم از هگزامتافسفات سدیم را توزین در بالن ژوژه صد میلی لیتر حل سپس به حجم برسانید.

روش کار:

حدود ۲۰۰ تا ۴۰۰ گرم خاک کوبیده و از الک دو میلیمتری رد شده را در لیوان پلاستیکی گل اشباع بریزید، در حال بهم زدن انقدر آب مقطر اضافه نمائید تا نزدیک بحالت اشباع برسد در لیوانها را گذاشته مدتی به حال خود بگذارید تا خاک کاملاً آبراً جذب نماید سپس گل را بهم زده و اشباع نمائید (حالت اشباع حالتی است که سطح گل براق و وقتی شیاری در گل ایجاد نمائید با ضربه زدن به لیوان محتوی گل، شیار بهم می‌پیوندد و محو می‌شود، وقتی لیوان محتوی گل را از بالا کج نمائید به آرامی گل سرازیر می‌شود، همچنین گل از روی خاک اسپاتول یا کاردک گل اشباع به آرامی سر می‌خورد.) خاک اشباع را بمدت یک شبانه روز یا حداقل بمدت چهار ساعت بحال خود بگذارید بماند بعد از سپری شدن مدت زمان لازم گل را مجدداً بهم زده و اشباع نمائید تا بحالت اشباع برسد، داخل قیف ریچاردسن که روی پایه عصاره‌گیری قرار دارد کاغذ صافی شماره دو پانزده سانتیمتر واتمن بگذارید و در زیر قیف،

شیشه عصاره‌گیری ۵۰ یا ۱۰۰ میلی‌لیتری قرار دهید، پایه عصاره‌گیری به پمپ خلاء وصل است، گل را روی قیف بوختر خالی نمائید و با کاردک سطح را طوری صاف نمائید که منفذی در آن مشاهده نگردد سپس پمپ خلاء را روشن نمائید عصاره خاک در داخل شیشه عصاره‌گیری جمع می‌گردد اگر عصاره کدر بود مجدداً عصاره را صاف نمائید بازاء هر ۲۵ میلی‌لیتر از عصاره یک قطره هگزا متا فسفات ۰/۱ درصد اضافه نمائید.

۱-۲- عصاره خاک در نسبتهای مختلف خاک به آب:

مقدار معین خاک را توزین در ظرف شیشه‌ای یا پلاستیکی بریزید مقدار آب لازم (با توجه به نسبت خاک به آب) اضافه در آن را بسته سپس بمدت یک ساعت با شیکر مکانیکی بهم بزینید. اگر شیکر در اختیار نباشد در مدت نیمساعت چهار بار هر بار بمدت یک دقیقه با دست بشدت تکان دهید سپس صاف نمائید. اگر عصاره کدر بود مجدداً صاف گردد، بازاء هر ۲۵ میلی‌لیتر از عصاره یک قطره هگزامتافسفات سدیم ۰/۱ درصد اضافه شود.

۱-۳- اندازه‌گیری هدایت الکتریکی:

هدف از اندازه‌گیری هدایت الکتریکی عصاره اشباع اندازه‌گیری املاح محلول در آن می‌باشد. مقدار عبور جریان الکتریکی نسبت مستقیم با مقدار یونهای موجود در محیط دارد، لذا با عبور جریان الکتریکی از یک الکترولیت یا عصاره می‌توان بمیزان املاح محلول در آن پی برد.

برای شروع کار با دستگاه هدایت الکتریکی اول باید کاتالوگ دستگاه مربوطه را با دقت مطالعه و نکات موجود در آن را در مورد راه اندازی و طرز کار با دستگاه را بکار بست. بعد از روشن نمودن دستگاه، باید دستگاه را با KCl ۰/۰۱ نرمال (مقدار ۰/۷۴۵۶ گرم کلرور پتاسیم را دقیقاً توزین در بالن ژوژه یک لیتری به حجم برسانید) کنترل نمود بدین ترتیب که کلرور پتاسیم ۰/۰۱ نرمال هدایت الکتریکی برابر با $1/412$ میلی موز بر سانتیمتر یا دسی زیمنس بر متر (ds/m) را در ۲۵ درجه سانتیگراد باید نشان دهد. درجه حرارت عصاره اشباع را با ترمومتر تعیین سپس با استفاده از جدول شماره یک و تصحیحات لازم، مقدار هدایت الکتریکی را در ۲۵ درجه سانتیگراد گزارش نمائید. بعد از اتمام قرائت نمونه‌ها، سل را در آب مقطر بطور آزاد قرار دهید. هر سل دارای ضربی است که روی آن نوشته شده است، این ضرب را باید در مقدار هدایت الکتریکی تاثیر داد.

جدول (۱) - تصحیح درجه حرارت برای اندازه‌گیری هدایت الکتریکی

C	F	ft	C	F	ft	C	F	ft
3.0	37.4	1.709	22.0	71.6	1.064	29.0	84.2	0.925
4.0	39.2	1.660	22.2	72.0	1.060	29.2	84.0	0.921
5.0	41.0	1.613	22.4	72.3	1.055	29.4	84.9	0.918
6.0	42.8	1.569	22.6	72.7	1.051	29.6	85.3	0.914
7.0	44.6	1.528	22.8	73.0	1.047	29.8	85.6	0.911
8.0	46.4	1.488	23.0	73.4	1.043	30.0	86.0	0.907
9.0	48.2	1.488	23.2	73.8	1.038	30.2	86.4	0.904
10.0	50.0	1.411	23.4	74.1	1.034	30.4	86.7	0.901
11.0	51.8	1.375	23.6	74.5	1.029	30.6	87.1	0.897
12.0	53.6	1.341	23.8	74.8	1.025	30.8	87.4	0.894
13.0	55.4	1.309	24.0	75.2	1.020	31.0	87.8	0.890
14.0	57.2	1.277	24.2	75.6	1.016	31.2	88.2	0.887
15.0	59.0	1.247	24.4	75.9	1.012	31.4	88.5	0.884
16.0	60.8	1.218	24.6	76.3	1.008	31.6	88.9	0.880
17.0	62.6	1.189	24.8	75.6	1.004	31.8	89.2	0.877
18.0	64.4	1.163	25.0	77.0	1.000	32.0	89.6	0.873
18.2	64.8	1.157	25.2	77.4	0.996	32.2	90.0	0.870
18.4	65.1	1.152	25.4	77.7	0.992	32.4	90.3	0.867
18.6	65.5	1.147	26.6	78.1	0.988	32.6	90.7	0.864
18.8	65.8	1.142	25.8	78.5	0.983	32.8	91.0	0.861
19.0	66.2	1.136	26.0	78.8	0.979	33.0	91.4	0.853
19.2	66.6	1.131	26.2	79.2	0.975	34.0	93.2	0.813
19.4	66.9	1.127	26.4	79.5	0.971	35.0	95.0	0.829
19.6	57.3	1.122	26.6	79.9	0.967	36.0	96.8	0.815
19.8	67.6	1.117	26.8	80.2	0.964	37.0	93.6	0.801
20.0	68.0	1.112	27.0	80.6	0.960	38.0	100.2	0.788
20.2	68.4	1.107	27.2	81.0	0.956	39.0	102.2	0.775
20.4	68.7	1.102	27.4	81.3	0.953	40.0	104.0	0.763
20.6	69.1	1.097	27.6	81.7	0.950	41.0	105.8	0.750
20.8	69.4	1.092	27.8	82.0	0.947	42.0	107.6	0.739
21.0	69.8	1.087	28.0	82.4	0.943	43.0	109.4	0.727
21.2	70.2	1.082	28.2	82.8	0.940	44.0	111.2	0.716
21.4	70.5	1.078	28.4	83.1	0.936	45.0	113.0	0.705
21.6	70.9	1.073	28.6	83.5	0.932	46.0	114.8	0.694
21.8	71.2	1.068	28.8	83.8	0.929	47.0	116.6	0.683

روابط زیر بین مقدار هدایت الکتریکی و آنیونها و کاتیونها و فشار اسمزی موجود می‌باشد.

1-Total Cation (or anion concentration) , meq/L =10*EC, in ds/m

2-Salt Concentration, mg/Liter=640*EC, in ds/m

3-osmotic Pressure, bars at 25 C= 0.39*EC , in ds/m

mg/L=800 (EC * 10³)

این رابطه برای آبهای خیلی شور (Hypersaline) عبارتست از :

تذکرات:

- ۱- مقدار خاک مورد استفاده در تهیه گل اشباع بستگی به نوع تجزیه هائی که روی عصاره انجام می‌پذیرد دارد بطور کلی $1/3$ تا $1/4$ رطوبت اشباع را می‌توان بوسیله پمپ خلاء از خاک خارج نمود.
 - ۲- نمونه خاک نباید قبل از تهیه گل اشباع در آون خشک شود زیرا در حرارت 105 درجه سانتیگراد قسمتی از گچ با دو ملکول آب ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) به گچ با نیم ملکول آب ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) تبدیل می‌شود که گچ با نیم ملکول آب حلالیتش در آب بیشتر از گچ با دو ملکول آب می‌باشد.
 - ۳- در نسبت‌های پائین خاک به آب بهتر است درصد رطوبت خاک را در توزین نمونه دخالت داد بدینصورت اگر رطوبت دو درصد (در 105 درجه سانتیگراد) است در نسبت $1:1$ خاک به آب 102 گرم خاک توزین و 98 میلی‌لیتر آب اضافه نمائید در نسبت‌های $1:5$ خاک به آب یا بیشتر نیازی به تعیین درصد رطوبت نیست.
 - ۴- در نمونه خاک‌هایی که مواد آلی زیاد دارند مثل پیت و ماک **peat and muck** و یا بافت سنگین و خیلی سبک دارند باید دقت‌های لازم را در اشباع نمودن نمونه بعمل آورد. در مورد خاک‌های با مواد آلی زیاد مثل پیت و ماک باید یک شب نمونه خیس بماند تا به اندازه کافی آب جذب نماید روز بعد نمونه خیلی سفت می‌شود که مجدداً باید بهم زد و اشباع نمود. در مورد خاک‌های با بافت سنگین باید به اندازه کافی آب به نمونه اضافه و با کمترین بهم زدن نمونه را اشباع نمود. اگر زیاد بهم زده شود نمونه بصورت توده گل در می‌آید، سرعت در بهم زدن باعث می‌شود که نمونه زودتر بحال اشباع برسد. در موقع اشباع خاک‌های شنی باید دقت نمود آب اضافه به نمونه افزوده نگردد اگر آب روی خاک بماند خاک از حالت اشباع خارج است و باید خاک بیشتری به نمونه اضافه نمود، تا اشباع گردد، اگر آب روی گل اشباع دیده شود نشان می‌دهد که نمونه خارج از اشباع و در اندازه‌گیری‌ها خطا ایجاد می‌نماید. با توجه به مقدار عصاره بدست آمده در مورد چنین خاک‌ها بهتر است برای هر نمونه دو لیوان گل تهیه نمود.
 - ۵- هگزا متا فسفات سدیم اضافه شده به عصاره برای جلوگیری از رسوب کربنات کلسیم در مدت نگهداری عصاره می‌باشد،
- این مقدار هگزا متا فسفات سدیم تقریباً $0.2/0$ میلی‌اکی‌والان در لیتر سدیم به عصاره خاک وارد می‌کند که این مقدار سدیم اضافه شده به عصاره در مقابل رسوب کربنات کلسیم بسیار ناچیز است.
- ۶- عصاره اشباع را تقریباً در چهار درجه سانتیگراد تا شروع تجزیه‌های لازم نگهداری نمائید.

۱-۴- اندازه‌گیری واکنش خاک:

واکنش خاک یکی از مهمترین سنجشها جهت شناسائی خصوصیات شیمیائی خاک است. pH خاک عبارتست از لگاریتم منفی فعالیت یون هیدروژن در سوسپانسیون یا گل اشباع خاک که در آن H^+ نماینده فعالیت یون هیدروژن بر حسب گرم بر لیتر در سوسپانسیون آب و خاک می‌باشد.

$$pH = -\log (H^+) \text{ خاک}$$

یون هیدروژن شامل کلیه یونهای هیدروژنی است که از منابع مختلف در خاک بوجود آمده است. در خاکهای اسیدی علاوه بر یون هیدروژن یونهای دیگری باعث خنثی شدن یونهای هیدروکساید (OH) و پائین آمدن pH خاک میشوند. بطور مثال در pH کمتر از ۴ یون Fe^{3+} باعث جذب یونهای هیدروکساید، و در pH بین 4.5 تا 7 یونهای Al^{+3} و $Al(OH)_2^+$ بترتیب هیدرولیز و باعث جذب یونهای هیدروکساید میشوند و در نتیجه غلظت یونهای هیدروژن در محیط افزایش می‌یابند.

توماس^۱ اظهار میدارد pH کمتر از ۴ نشانگر وجود اسیدیته آزاد که معمولاً از اکسیداسیون سولفیدها^۲ و pH کمتر از ۵/۵ احتمالاً آلومینیوم قابل تبادل و در pH بین ۷/۸ تا ۸/۲ وجود کربنات کلسیم را نشان می‌دهد. در pH بالاتر از ۸/۳ کربنات سدیم در خاک دیده می‌شود که معمولاً درصد سدیم تبدالی نیز از ۱۵ بیشتر است. عواملی که در اندازه‌گیری pH تاثیر دارند بشرح زیر می‌باشند.

- ۱- نوع مواد آلی و معدنی که تشکیل دهنده ترکیبات خاک می‌باشند.
- ۲- نسبت خاک به آب در اندازه‌گیری
- ۳- نوع نمک و الکترولیت موجود در محیط
- ۴- مقدار CO_2 موجود در داخل محیط
- ۵- خطاهای ناشی از استاندارد نمودن دستگاه و نیروی پتانسیل اتصال مایع^۳ بین الکتروود و کلئوئیدهای سوسپانسیون خاک. دستگاه pH متر پتانسیل الکتریکی بین دو الکتروود را که در محلول مورد آزمایش قرار دارد اندازه می‌گیرد. برای الکتروود معرف^۴ پتانسیل ثابتی فرض شده و پتانسیل الکتروود indicating glass بستگی به pH محیط دارد. الکتروود معرف یا الکتروود کالومل HgCl در آنالیزهای آب زیاد مورد استفاده قرار می‌گیرد که شامل ستونی از کالومل است که در محلول اشباعی از کلرور پتاسیم قرار دارد.

1-Tomas 1967

2- Sulfides

3- Liquid junction potential

4- Reference electrode

این الکتروود پتانسیلی معادل $+0.246$ ولت دارد. انتهای این الکتروود با یک صفحه خلل و فرج دار پوشیده که بعنوان رابطه الکتريکی می باشد. الکتروود شیشه‌ای معمولاً بعنوان الکتروود Indicating بکار می‌رود. بهترین نوع الکتروودهای شیشه‌ای آنهايي هستند که مواد اکسید کننده و احیاکننده موجود در محیط روی آنها اثر نکند و بتوانند در مورد محلولهای کدر و کلوییدی نیز بکار روند. اساس طرح و ساختمان آن تشکیل شده از یک الکتروود نقره در کلرور نقره و یا جیوه در کلرور جیوه که در محلولی با pH معین غوطه ور است و تمامی با شیشه پوشیده شده است. با هر دستگاه pH متر و الکتروود آن، کاتالوگ همراه است که باید مورد مطالعه دقیق قرار گرفته و موارد ذکر شده در آن را با یک دقت بکار بست.

روش کار:

مواد شیمیائی مورد نیاز:

- ۱- محلول بافرهای pH=4 , pH=6 , pH=8 (یا مطابق دستورالعمل سازنده)
- ۲- محلول کلرور پتاسیم سه مول یا محلول بافر برای نگهداری الکتروود pH متر که در بروشور همراه الکتروود نوع محلولی که باید الکتروود در آن قرار گیرد توضیح داده شده که باید دقتهای لازم را در این مورد بکار بست، قبل از عصاره گرفتن از گل اشباع pH گل اشباع را مورد سنجش قرار دهید. دستگاه pH متر را روشن نمائید بعد از ده دقیقه، بافر pH=4 را در زیر الکتروود pH متر قرار داده اگر عقربه صفحه pH متر روی چهار قرار گرفت (اگر دستگاه pH متر دژیتال باشد باید عدد چهار را نشان دهد) دستگاه تنظیم است در غیر اینصورت عقربه را با دکمه مخصوص روی چهار قرار دهید سپس الکتروود را از بافر pH=4 بیرون آورده با آب مقطر شستشو دهید بعد از خشک نمودن در بافر pH=6 قرار داده که باید عقربه روی ۶ قرار گیرد، اگر قرار نگرفت مجدداً با بافر چهار دستگاه را تنظیم و سپس بافر ۶ را زیر الکتروود دستگاه قرار دهید که باید عدد ۶ را دقیقاً نشان دهد، الکتروود را از بافر در آورده بعد از شستشو با آبمقطر و خشک نمودن در بافر pH=8 قرار دهید که باید عقربه دستگاه روی pH=8 قرار گیرد. در صورت نشان ندادن pH برابر با ۸ با استفاده از دگمه تنظیم pH, Slope را روی ۸ قرار دهید. بعد از اینکه اطمینان حاصل نمودیم که دستگاه تنظیم است الکتروود را بعد از شستشو و خشک نمودن در داخل گل اشباع به نحوی قرار میدهیم که به ته و اطراف لیوان گل اشباع نچسبد و تماس کامل بین گل و الکتروود برقرار شود سپس دکمه مخصوص pH را فشار داده و بعد از چند ثانیه عدد نمایان شده روی صفحه pH متر یادداشت شود برای قرائت pH نمونه دوم، الکتروود را از گل اشباع بیرون آورده با آبمقطر کاملاً شستشو داده بطوریکه از گل پاک شود سپس خشک نموده در گل اشباع بعدی قرار دهید و عدد pH را یادداشت نمائید. باید دقت شود در موقع قرائت عدد pH عقربه ثابت باشد اگر دستگاه pH متر، دژیتال است باید صبر نمود عدد pH بدون نوسان روی صفحه نمایان شود (توجه شود در خاکهای شنی فرو بردن الکتروود دستگاه در داخل گل اشباع بسیار مشکل است و اگر این کار با فشار انجام شود الکتروود دستگاه یا میشکند و یا بمرور زمان سائیده می‌شود، لذا باید با کاردک گل را کنار زد و سپس الکتروود را در داخل آن قرار

داده و به آرامی و با احتیاط کامل لیوان گل را چندین بار به میز زیر دستگاه بکوبید الکتروود کاملاً در گل قرار گرفته و تماس کامل بین الکتروود و گل برقرار شود و اقدام به قرائت pH نمائید.

۱-۵- اندازه گیری pH در سوسپانسیون خاک:

در سوسپانسیون خاک و الکتروولیت که طرز تهیه آن توضیح داده خواهد شد قبل از صاف نمودن نمونه، سوسپانسیون را بعد از بهم زدن در زیر الکتروود pH متر (قبلاً دستگاه pH متر با بافرهای مخصوص کنترل شود) قرار داده بطوریکه الکتروود در مایع روئی سوسپان قرار گیرد بعد از ثابت شدن عقربه pH متر، عدد pH را قرائت نمایید.

۱-۶- اندازه گیری درصد اشباع خاک:

بعد از اندازه گیری pH گل اشباع تین (قوطلی) فلزی را توزین و یادداشت نمائید. سپس مقداری گل اشباع در آن بریزید و مجدداً توزین و یادداشت نمائید. سپس درون اتو با حرارت ۱۰۰ تا ۱۰۵ درجه سانتیگراد برای مدت حداقل سه ساعت (بهتر است برای مدت یک شب در آن بماند) قرار داده بعد از سپری شدن مدت زمان لازم تین را از آن در آورده و در دیسکاتور قرار دهید، بعد از خنک شدن مجدداً توزین نموده و عدد را یادداشت و طبق محاسبه زیر درصد اشباع خاک را برحسب خاک خشک محاسبه نمائید.

A= وزن تین

B= وزن تین + گل

C= وزن تین + گل خشک شده

B-A=E گرم وزن گل

B-C=F گرم وزن آب جذب شده

C-A=H گرم وزن گل خشک شده

$(100 * F) / H =$ درصد اشباع خاک

۱-۷- اندازه گیری واکنش خاک (pH) در سوسپانسیون 1:2.5:

فعالیت یون هیدروژن در مایع روی سوسپانسیون خاک و آب با pH متر مورد سنجش قرار می گیرد.

روش کار:

۲۰ گرم خاک رد شده از الک دو میلی متری را در ظرف پلی اتیلین صد میلی لیتری ریخته سپس پنجاه میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه و بمدت دو ساعت شیکر نمائید (دو نمونه بلانک با نمونه‌ها تهیه گردد) pH متر را با بافرهای ۴ و

۶ و ۸ تنظیم و قبل از باز نمودن در ظرف پلاستیکی نمونه را بهم زده سپس pH را در مایع روئی اندازه‌گیری نمائید باید دقت شود وقتی که عقربه pH متر ثابت شد عدد pH قرائت شود. در صورت نیاز برای قرائت هدایت الکتریکی باید نمونه را از کاغذ صافی عبور داده سپس هدایت الکتریکی مورد سنجش قرار گیرد.

۲- اندازه‌گیری کربن آلی (۴ و ۸) :

روش مورد استفاده در این اندازه‌گیری روش والکلی بلانک می‌باشد که خاک را با اسید سولفوریک غلیظ و بیکرومات مجاور کرده بعد از اتمام واکنش اکسیداسیون و احیاء زیادی بیکرومات باقیمانده با فروآمونیم سولفات تیترا می‌گردد.

محلولهای لازم:

- ۱- بیکرومات پتاسیم یک نرمال: مقدار ۴۹/۰۴ گرم بیکرومات پتاسیم (اگر بیکرومات حاوی کلوخه باشد باید قبل از توزین خرد و در حرارت ۲۰۰ - ۱۵۰ درجه سانتیگراد بمدت سه ساعت خشک گردد) را دقیقاً با ترازوی حساس توزین و پس از حل نمودن در بالن ژوژه آنرا به حجم یک لیتر برسانید.
- ۲- اسید سولفوریک غلیظ ۹۶ درصد
- ۳- فرو آمونیوم سولفات ۰/۵ نرمال $\text{FeSO}_4 (\text{NH}_4) 2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ مقدار از ۱۹۶/۰۸ گرم فرو آمونیوم سولفات را توزین در بالن یک لیتری حل نمائید. مقدار پانزده میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ به آن اضافه و پس از سرد شدن به حجم یک لیتر برسانید.
- ۴- معرف ارتوفنانتروپین فرو ۰/۰۲۵ ملکول گرم در لیتر مقدار ۱۴/۸۵ گرم ارتوفنانتروپین منوهیدرات را وزن و ۶/۹۵ گرم سولفات فرو $\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ به آن اضافه بعد از حل شدن حجم بالن را به یک لیتر برسانید.

روش کار:

مقدار پنج تا ده گرم خاک کاملاً کوبیده و از الک نیم میلی متری عبور میدهیم بطوریکه تمام خاک از الک رد شود (فقط ذرات شن درشت تر از نیم میلیمتر روی الک بماند). در این مرحله برای کوبیدن از هاون فولادی یا آهنی استفاده نشود برای این منظور از هاون چینی یا عقیق استفاده گردد. روش کار بدین ترتیب است که یک گرم خاک را (اگر میزان کربن آلی از دو و نیم درصد بیشتر باشد خاک کمتری باید توزین شود) در ارلن مایر پانصد میلی لیتر ریخته و به آن ده میلی لیتر بیکرومات پتاسیم یک نرمال اضافه و به آرامی تکان دهید تا ذرات در محلول پراکنده شود، بیست میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ را خیلی سریع بطور مستقیم به محلول اضافه بلافاصله به آرامی تکان داده تا خاک با مواد مخلوط و بمدت یک دقیقه تکان دهید و بگذارید بمدت نیمساعت به حال خود بماند سپس دویست و پنجاه میلی لیتر آبمقطر اضافه نمائید و بعد از سرد شدن ده قطره ارتوفنانتروپین اضافه و با فرو آمونیوم سولفات تیترا نمائید در نزدیک به انتهای تیتراسیون رنگ نمونه سبز کدر می‌باشد که با چند قطره اضافی فرو آمونیوم سولفات در مجاورت اندیکاتور برنگ قرمز در می‌آید (با هر سری خاک یک نمونه بلانک تهیه گردد).

محاسبه:

$$[\% \text{ OC} = M * 0.39 * [(v_1 - v_2) / S]$$

M= نرمالیتته فروآمونیم سولفات

V₁= میلی لیتر فروآمونیم سولفات مصرفی برای بلانک

V₂= میلی لیتر فروآمونیم سولفات مصرفی برای نمونه

S= وزن خاک خشک شده در هوای آزاد

یادآوری می شود که در این روش ۷۷ درصد کربن آلی اکسید می گردد لذا این موضوع در فرمول محاسبه برای جبران کمبود اکسیداسیون در نظر گرفته شده است.

عوامل موثر در تجزیه بشرح زیر است:

الف - تاثیر یون کلر:

در خاکهای شور وجود کلر در این اندازه گیری ایجاد مزاحمت می نماید باینصورت که مقداری از بیکرومات صرف اکسیداسیون کلر شده در نتیجه میزان کربن آلی بیشتر از میزان واقعی بدست می آید. برای جلوگیری از این مزاحمت از سولفات نقره بمیزان ۱۵ گرم در لیتر اسید سولفوریک استفاده می شود یعنی اسید سولفوریک اضافه شده برای اندازه گیری کربن آلی در خاکهای شور باید حاوی مقدار ذکر شده سولفات نقره باشد.

ب - تاثیر آهن:

وجود آهن دو ظرفیتی در تعیین میزان کربن آلی در خاک ایجاد مزاحمت می نماید البته در بعضی خاکها، مشکل وجود آهن دو ظرفیتی وجود ندارد فقط در خاکهای گلی (gley) یا خاکهائی که از نظر زهکشی مشکلاتی دارند ممکن است آهن بصورت دو ظرفیتی یافت شود در این حالت چون خاک در مقابل هوای آزاد خشک می گردد آهن دو به آهن سه ظرفیتی تبدیل و مشکلی در اندازه گیری ایجاد نمی نماید.

۳- اندازه‌گیری پتاسیم قابل جذب در خاک (۸) :

محلولهای مورد نیاز:

- ۱- استات آمونیوم pH=7 مقدار ۷۷/۰۸ گرم استات آمونیوم خالص را در آب مقطر حل کرده و آنرا به حجم یک لیتر برسانید. pH محلول را با pH متر کنترل نمائید، اگر pH کمتر از ۷ باشد با اضافه نمودن آمونیاک و در صورت بالاتر بودن با افزایش اسید استیک pH را روی ۷ تنظیم نمائید. استات آمونیوم را نیز می‌توان مستقیماً از اسید استیک و آمونیاک خالص تهیه نمود. بدین صورت که مقدار ۵۷ میلی‌لیتر اسید استیک غلیظ را در حدود ۷۰۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل و سپس ۶۸ میلی‌لیتر آمونیاک اضافه بعد از بهم زدن و سرد شدن به حجم یک لیتر برسانید سپس pH محلول مثل روش ذکر شده روی ۷ تنظیم شود. برای تهیه محلول دو نرمال استات آمونیوم از دو برابر مقادیر بالا در هر لیتر استفاده شود. محلول دو نرمال برای تهیه محلولهای استاندارد مورد نیاز است.
- ۲- محلولهای استاندارد - محلول ۱۰۰۰ پی‌پی‌ام پتاسیم (۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر) این محلول حاوی یک گرم در لیتر پتاسیم می‌باشد. حدود پنج گرم کلرور پتاسیم آنالیز را در حرارت ۱۰۵ درجه سانتیگراد بمدت دو ساعت خشک نمائید بعد از خنک نمودن در دسیکاتور، مقدار ۱/۹۰۶۸ گرم کلرور پتاسیم را توزین و در بالن یک لیتری حل نموده و به حجم یک لیتر برسانید.

برای تهیه سری استانداردهای پتاسیم به ترتیب مقدار ده و بیست و سی و چهل و پنجاه میلی‌لیتر از استاندارد هزار پی‌پی‌ام پتاسیم را دقیقاً با بورت یا پی‌پت (بورت یا پی‌پت قبلاً با سولفوکرومیک شسته و خشک شده باشد) کشیده در بالن ژوژه یک لیتری بریزید، مقدار پانصد میلی‌لیتر استات آمونیوم دو نرمال به آن اضافه سپس حجم را به یک لیتر برسانید این محلولها شامل ده و بیست و سی و چهل و پنجاه پی‌پی‌ام پتاسیم می‌باشد. برای محلول صفر پی‌پی‌ام پتاسیم مقدار پانصد میلی‌لیتر استات آمونیوم به حجم یک لیتر رسانده شود. محلولهای استاندارد باید در ظرف پلاستیکی ریخته شود و برای جلوگیری از تولید باکتری یک تکه تیمول به هر استاندارد اضافه شود. سری استانداردها معمولاً یک الی دو ماه یکبار باید تهیه شود ولی محلولهای غلیظ (stock solution) را می‌توان تا یکسال در شرایط معمولی آزمایشگاه نگه داشت.

روش کار:

مقدار پنج گرم خاک رد شده از الک دو میلیمتری را توزین و در ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتر بریزید، سپس صد میلی‌لیتر استات آمونیوم نرمال به آن اضافه در آن را بسته و تکان دهید، بعد از نگهداری یک شبانه روز، آنرا با کاغذ صافی شماره دو صاف نمائید. مقدار پتاسیم محلول را با دستگاه فلیم فتومتر بعد از قرائت استانداردها مورد سنجش قرار دهید. (یادآوری می‌شود که صفر استاندارد را روی صفر دستگاه فلیم فتومتر و حداکثر استاندارد را

روی صد دستگاه قرار دهید سپس بقیه استانداردها را قرائت نمائید) منحنی استانداردها را رسم سپس از روی منحنی استاندارد مقدار پتاسیم محلول مجهول را بدست آورده و به شرح زیر محاسبه نمائید.

میلی لیتر	mgK
1000	a
100	$x=a/1$
گرم خاک	میلی گرم
5	$a/10$
1000	$x=20a=mg/kg=ppm K$

با توجه به محاسبه، عدد بدست آمده از منحنی اگر در بیست ضرب شود مقدار پتاسیم قابل جذب برحسب پی پی ام بدست می آید. ضمناً با هر سری نمونه خاک یک نمونه بلانک باید تهیه شود.

۴- اندازه‌گیری مواد خنثی شونده بر حسب کربنات کلسیم (منبع ۸):

محلولهای مورد لزوم:

- ۱- محلول اسید کلرئیدریک نرمال - ۸۶ میلی لیتر (این مقدار با توجه وزن مخصوص و درصد خلوص اسید تغییر می‌کند) اسید کلرئیدریک غلیظ در لیتر
- ۲- محلول سود نرمال - ۴۰ گرم سود را در بشر ریخته در حدود هفتصد میلی لیتر آب مقطر حا نموده با دقت آنرا به بالن یک لیتری منتقل نمائید بشر را با آب مقطر شستشو داده به بالن اضافه نمائید. بعد از سرد شدن به حجم یک لیتر برسانید.
- ۳- معرف فنل فتالین - یک گرم درصد میلی لیتر اتانول ۶۰ درصد

روش کار:

دو گرم خاک کوبیده و از الک دو میلی متری رد شده را توزین و در ارلن ۲۵۰ میلی لیتری بریزید. سپس بیست و پنج میلی لیتر اسید کلرئیدریک نرمال با پی پت یا بورت با دقت به آن اضافه به آرامی تکان و تا شروع جوشش حرارت دهید. بعد از سرد شدن حدود صد میلی لیتر آب مقطر اضافه و با افزایش پنج قطره معرف فنل فتالین نمونه را با سود تیترا نمائید در هنگام تیتراسیون نزدیک به ختم عمل وقتی که pH از چهار گذشت هیدراکسیدهای آهن و آلومینیم شروع به رسوب می‌نمایند که با خود مواد معلق موجود در محیط را نیز به ته ظرف می‌برند که در نتیجه محلول روئی صاف و تغییر رنگ به صورتی کاملاً مشهود می‌باشد.

برای اطمینان بعد از پایان تیتراسیون مدت بیست ثانیه ارلن را تکان دهید اگر رنگ صورتی از بین رفته باشد مجدداً سود اضافه تا رنگ صورتی ظاهر شود.

$$\% \text{CaCO}_3 \text{ equivalent} = (a-b) \times M \times 5/S$$

نرمالیتة سود مصرفی = M مقدار سود مصرفی برای بلانک a=

وزن خاک توزین شده = S مقدار سود مصرفی برای نمونه b=

یادآور می‌شود که نرمالیتة سود و اسید باید دقیقاً تعیین شود.

در این روش عدد بدست آمده معادل کربنات کلسیم (Calcium Carbonate equivalent) می‌باشد چون تمام کربناتها و مواد قلیائی خاک با اسید ترکیب میشوند، اکسیدهای آهن و آلومینیوم و غیره نیز در اسید حل می‌گردند ولی در موقع تیتراسیون همانطوریکه اشاره گردید، دوباره رسوب می‌نمایند و معادل همان مقدار اسیدی که برای حل

شدن آنها مصرف شود سود مصرف می گردد و اختلافی از نظر مقدار مواد خنثی شونده بوجود نمی آید، بطور کلی عدد بدست آمده در این روش کمی از مقدار کربنات کلسیم خاک بیشتر است

بعد از اتمام تیتراسیون باید بورت را چندین بار با آب معمولی و سپس با آب مقطر شستشو داد تا مواد قلیائی روی بورت اثر نگذارد.

۵- اندازه‌گیری فسفر قابل جذب به روش اولسن (منبع ۴):

اصول: نمونه خاک با محلول بیکربنات سدیم $pH=8.5$ عصاره‌گیری می‌شود. این روش در خاکهای آهکی و قلیائی و خنثی قابل استفاده می‌باشد. غلظت کلسیم در عصاره با راسب شدن کلسیم کاهش و در نتیجه غلظت فسفر در محلول افزایش می‌یابد. در خاکهای اسیدی کربنات بعنوان بافر، حلالیت آلومینیم و آهن را متوقف نموده. بنابراین غلظت فسفر در محلول را افزایش می‌دهد.

فسفر در عصاره خاک بروش اولسن و بکارگیری اسید آسکوربیک بعنوان ماده احیاء کننده بطریق کالریمتری اندازه‌گیری می‌شود.

مواد شیمیائی مورد لزوم:

۱- محلول عصاره‌گیری بیکربنات سدیم نیم نرمال $pH=8.5$ ۴۲ گرم بیکربنات سدیم در یک لیتر آب مقطر حل و pH آنرا با سود یک مول روی $۸/۵$ تنظیم نمائید. در صورت تجاوز pH بیش از $۸/۵$ می‌توان از محلول بیکربنات سدیم نیم نرمال برای پائین آوردن آن استفاده نمود.

اگر محلول بیکربنات در حجم زیادی تهیه و نگهداری شود باید قبل از استفاده pH محلول مجدداً روی $۸/۵$ تنظیم شود.

۲- اسیدسولفوریک چهار مول - ۵۶ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ را به آرامی به ۱۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر در ضمن بهم زدن اضافه کرده بعد از سرد شدن حجم را به ۲۵۰ میلی‌لیتر برسانید.

۳- آمونیوم مولیبدات چهار درصد - چهار گرم آمونیوم مولیبدات $(NH_4)_6MO_7O_{24}, 4H_2O$ را در صد میلی‌لیتر آب مقطر حل نمائید (در ظرف پلی اتیلن نگهداری شود).

۴- پتاسیم آنتیمونی تارتارات $۰/۲۷۵$ درصد - $۰/۲۷۵$ گرم $KSbOC_4H_4O_6$ در صد میلی‌لیتر آب مقطر حل نمائید.

۵- اسید آسکوربیک $۱/۷۵$ درصد - $۱/۷۵$ گرم اسید اسکوربیک را در آب مقطر حل سپس به حجم صد میلی‌لیتر برسانید. این محلول روزانه باید تهیه شود.

۶- محلول مخلوط - مواد زیر را به ترتیب با مزور بدرون ظرف پانصد میلی‌لیتر اتیلن یا پیرکس اضافه کنید و به آرامی بهم بزنید تا کاملاً یکنواخت شود.

الف - پنجاه میلی‌لیتر اسید سولفوریک چهارمول

ب - پانزده میلی‌لیتر محلول آمونیوم مولیبدات

ج - سی میلی‌لیتر اسید آسکوربیک

د - پنج میلی‌لیتر پتاسیم آنتیمونی تارتارات

ه - دویست میلی‌لیتر آب مقطر

این محلول باید روزانه تهیه شود.

۷- محلول استاندارد ppm ۵۰۰ فسفر - مقدار ۱/۰۹۸۴ گرم پتاسیم در هیدروژن فسفات را رد پانصد میلی لیتر آب مقطر حا نمائید.

۸- محلول ppm ۲۰ فسفر - چهار میلی لیتر از محلول ppm ۵۰۰ فسفر را با محلول عصاره گیری (بیکربنات سدیم) به حجم یک لیتر برسانید.

۹- سری استانداردها - از محلول ppm ۲۰ فسفر به ترتیب ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰ و ۷۰ میلی لیتر برداشته با بیکربنات سدیم به حجم یک لیتر برسانید. (با توجه به غلظت فسفر در هر منطقه می توان غلظت استاندارد را تغییر داد) برای استاندارد صفر از بیکربنات سدیم استفاده شود. این محلولها دارای ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸، ۱، ۱/۲، ۱/۴ پی پی ام فسفر می باشد.

روش کار:

پنج گرم از خاک را توزین کرده و در بطری پلی اتیلن ۲۵۰ میلی لیتر بریزید، دو نمونه بلانک نیز بعنوان شاهد به نمونه ها اضافه نمائید. سپس صد میلی لیتر از محلول عصاره گیری بیکربنات سدیم به آنها اضافه کرده بعد از نیم ساعت شیکر (با شیکر دورانی مدل Buhler SM آلمانی روی درجه ۶ با شیکر دورانی مدل IKA werk KS 500 روی درجه دو بیست و پنجاه و با شیکر دورانی مدل GFL روی درجه صد و چهار و پنج)، بلافاصله آنرا با کاغذ صافی شماره ۴۲ صاف کنید اگر عصاره رنگی بود معمولاً با زاء هر نمونه ۰/۱ گرم کربن اکتیو به عصاره اضافه، نیم ساعت شیکر سپس صاف نمائید. در صورت افزایش مقادیر مختلف کربن به نمونه ها برای هر نمونه بلانک تهیه شود چون کربن اکتیو ممکن است مقداری فسفر به عصاره وارد یا فسفر از عصاره جذب نماید بعد از صاف شدن نمونه ها ۲۵ میلی لیتر از عصاره و بلانک و استانداردها را در ارلن مایر ۱۲۵ میلی لیتر ریخته و ۲۵ میلی لیتر از محلول مخلوط به آن اضافه نمائید. مدت پانزده دقیقه شیکر نموده و حداقل بعد از یک ساعت رنگ آبی کامل شده را با دستگاه اسپکتروفتومتر ۸۸۰ nm یا ۸۲۰ nm قرائت نمائید.

محاسبه:

$$\text{ppm P} = (a-b) * (V/S) * \text{mcf}$$

که در آن:

a=ppm P در نمونه عصاره

b=ppm P در بلانک

V=۱۰۰ = محلول عصاره گیری اضافه شده

۵ = وزن نمونه خاک توزین شده S =

$$mcf = \frac{100}{100 + \text{درصد رطوبت}} = \text{ضریب تصحیح رطوبت}$$

تذکر: محاسبه بالا برای حالتی است که روی محور Xها در منحنی استاندارد، مقادیر ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸، ۱، ۱/۲ و ۱/۴ پی پی ام غلظت کامل استانداردهای فسفر نوشته شود. در صورت نیاز درصد رطوبت خاک باید در ۱۰۵ درجه سانتیگراد تعیین شود.

۶- اندازه‌گیری فسفر قابل جذب با استفاده از تنظیم pH (منبع ۶):

روش عصاره‌گیری مثل روش اندازه‌گیری فسفر قابل جذب می‌باشد.

مواد شیمیائی مورد لزوم:

- ۱- مخلوط آمونیوم مولیبدات و پتاسیم آنتیمونی تارتارات - مقدار دوازده گرم آمونیوم مولیبدات $(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ را در ۲۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل نمائید ۰/۲۹۰۸ گرم پتاسیم آنتیمونی تارتارات $(\text{KSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6)$ را در صد میلی‌لیتر آب مقطر حل نمائید. این دو محلول را به یک لیتر اسید سولفوریک پنج نرمال (۱۴۱ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ در لیتر) به آرامی اضافه و مخلوط نمائید سپس به حجم دو لیتر برسانید. این محلول باید در ظرف پیرکس و در تاریکی و در جای خنک نگهداری شود. (Reagent A)
- ۲- اسید آسکوربیک - ۱/۰۵۶ گرم اسید آسکوربیک در این محلول باید باندازه مصرف روزانه تهیه گردد زیرا بیشتر از بیست و چهار ساعت نمی‌توان آنرا نگهداشت.
- ۳- اسید سولفوریک یک پنج نرمال - ۱۴۱ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ را در ۸۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل نمائید پس از سرد شدن به حجم یک لیتر برسانید.
- ۴- معرف P-Nitrophenol - ۰/۲۵ درصد در آب مقطر (wt/vol)
- ۵- محلول استاندارد 1000 ppm فسفر - مقدار 4.3930 گرم پتاسیم دی هیدروژن فسفات (KH_2PO_4) را توزین به حجم یک لیتر برسانید برای جلوگیری از رشد میکروارگانیسم پنج قطره تولوئن اضافه نمائید.
- ۶- محلول 50 ppm فسفر - مقدار پنجاه میلی‌لیتر از محلول 1000 ppm فسفر را با دقت در بالن ژوژه یک لیتری به حجم برسانید.
- ۷- محلولهای سری استاندارد - مقادیر 10, 20, 30, 40, 50 میلی‌لیتر از محلول استاندارد 50 ppm فسفر را با دقت در بالن ژوژه یک لیتری با محلول عصاره‌گیری به حجم یک لیتر برسانید. این محلولها به ترتیب شامل 2, 2.5, 0.5, 1, 1.5, پی‌پی‌ام فسفر می‌باشند.

روش کار:

پنج میلی‌لیتر از محلول عصاره‌گیری (HNaCO_3) را در ارلن مایر ۵۰ میلی‌لیتر بریزید سپس با اسید سولفوریک پنج نرمال و با استفاده از معرف (p-nitrophenol)، pH را به پنج برسانید (مقدار اسید مصرفی را برای پائین آوردن pH به تمام نمونه‌ها و استانداردها اضافه نمائید). مقدار پنج میلی‌لیتر از نمونه‌ها و استانداردها را در بالن ژوژه بیست و پنج میلی‌لیتر بریزید (مقدار اسید مورد نیاز تعیین شده برای پائین آوردن pH اضافه شود) سپس حجم را به بیست میلی‌لیتر برسانید و چهار میلی‌لیتر Reagent B به آن اضافه و بهم بزنید، رنگ آبی ایجاد شده بمدت بیست و چهار ساعت ثابت خواهد بود.

محاسبه:

$$20 (a-b) = \text{ppm P}$$

a= مقدار فسفر بدست آمده از منحنی برای نمونه

b= مقدار فسفر بدست آمده از منحنی برای بلانک

(توجه شود روی محور Xها در منحنی استاندارد اعداد 0.5 , 1 , 1.5 , 2 , 2.5 پی پی ام فسفر نوشته شود.)

تذکرات:

مقدار درجه حرارت و سرعت شیکر در اندازه گیری فسفر قابل جذب بسیار موثر است. بررسیهای انجام شده نشان می دهد برای خاکهایی که فسفر قابل جذب آنها بین ۴۰ تا ۵۰ پی پی ام می باشد بازاء افزایش یکدرجه حرارت مقدار ۰/۴۲ پی پی ام فسفر افزوده می گردد. (درجه حرارت بین ۲۰ تا ۳۰ درجه سانتیگراد بوده است). برای نگهداری محلول عصاره گیری بهتر است از ظرف پلاستیکی استفاده شود، در صورت استفاده از ظرف شیشه ای هر ماه محلول تازه باید تهیه گردد، pH محلول بیکربنات سدیم باید مرتباً کنترل شود زیرا با گذشت زمان pH بالا می رود و باعث می شود فسفر بیشتری عصاره گیری شود. بعد از اتمام مرحله شیکر نسبت به صاف نمودن نمونه ها باید سریعاً اقدام شود.

۷- اندازه‌گیری فسفر قابل جذب خاک بروش سلطانپور (Soltanpour & Schwab 1977) (منبع ۶):

در این روش عصاره‌گیری همزمان برای اندازه‌گیری فسفر و نیترات و پتاسیم و روی و آهن و مس و منگنز در خاک‌های قلیائی با محلول یک مول بیکربنات آمونیوم (NH_4HCO_3) و $0/005$ مول دی اتیلن تری آمین پنتا استیک اسید (DTPA) در pH برابر با $7/6$ انجام می‌شود. در این روش از DTPA برای کلاته نمودن میکروالمنتها و از بیکربنات و یون آمونیوم و آب به ترتیب برای استخراج فسفر و پتاسیم و نیترات استفاده می‌گردد. این روش اندازه‌گیری همبستگی بالائی با اندازه‌گیری فسفر به روش اولسن و استخراج پتاسیم با استات آمونیوم و اندازه‌گیری میکروالمنتها با DTPA و نیترات با آب را در خاک‌های قلیائی نشان داده است.

مواد شیمیائی مورد نیاز:

- ۱- محلول عصاره‌گیری - $1/97$ گرم DTPA را وزن نموده به 800 میلی‌لیتر آب مقطر اضافه نمایید. سپس دو میلی‌لیتر آمونیوم هیدروکساید یک به یک ($\text{NH}_4\text{OH} 1:1$) (برای سرعت در انحلال و جلوگیری از کف نمودن محلول وقتی که بیکربنات آمونیوم اضافه می‌گردد) به آن بیفزائید. زمانیکه بیشتر DTPA حل شده مقدار $79/06$ گرم بیکربنات آمونیوم اضافه و به آرامی بهم بزنید تا حل شود، pH را با استفاده از NH_4OH روی $7/6$ تنظیم نمایید و به حجم یک لیتر برسانید بلافاصله از محلول استفاده نمایید، زیرا این محلول نسبت به pH محیط خود ناپایدار است. اگر بتوان روی محلول را با سه سانتیمتر روغن معدنی (Mineral Oil) بپوشانید pH محلول برای مدت دو هفته ثابت می‌ماند.
- ۲- محلول آمونیوم پارامولیدات $(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24}, 4\text{H}_2\text{O}$ - 12 گرم آمونیوم پارامولیدات را در 250 میلی‌لیتر آب مقطر حل نمایید، مقدار $0/2908$ گرم پتاسیم آنتیمونی تارتارات $\text{KSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ را نیز درصد میلی‌لیتر آب مقطر حل کنید. سپس این دو محلول را به یک لیتر اسید سولفوریک پنج نرمال (141 میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ در لیتر) به آرامی اضافه و به هم بزنید تا کاملاً مخلوط شود سپس به حجم دو لیتر برسانید. این محلول را در ظرف پیرکس در جای تاریک و خنک نگه دارید. (Reagent A).
- ۳- اسید آسکوربیک - $1/056$ گرم اسید آسکوربیک در 200 میلی‌لیتر Reagent A بریزید و مخلوط نمایید، این محلول باندازه مصرف روزانه باید تهیه گردد زیرا بیشتر از بیست و چهار ساعت نمی‌توان آنرا نگهداری نمود (Reagent B).
- ۴- محلول استاندارد 500 ppm - مقدار $2/1965$ گرم پتاسیم دی هیدروژن فسفات (KH_2PO_4) را توزین به حجم یک لیتر برسانید، برای جلوگیری از رشد میکروارگانیسم پنج قطره تولوئن اضافه نمایید.
- ۵- محلول استاندارد 100 ppm - مقدار 50 میلی‌لیتر از محلول 500 پی‌پی‌ام فسفر را در بالن ژوژه 250 میلی‌لیتر به حجم برسانید.

- ۶- محلولهای سری استاندارد - مقادیر ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی‌لیتر از محلول ۱۰۰ پی‌پی‌ام فسفر را در بالن ژوژه ۲۰۰ میلی‌لیتری با محلول عصاره‌گیری به حجم برسانید این محلولها به ترتیب شامل ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ پی‌پی‌ام فسفر می‌باشند. برای صفر استاندارد از محلول عصاره‌گیری استفاده شود.
- ۷- تهیه سری استانداردها - مقدار یک میلی‌لیتر از سری استانداردهای ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ پی‌پی‌ام را در بالن ژوژه پنجاه میلی‌لیتری بریزید ۹ میلی‌لیتر Reagent B اضافه، سپس با آب مقطر به حجم برسانید و کاملاً مخلوط نمائید. این استانداردها به ترتیب شامل ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ پی‌پی‌ام فسفر می‌باشند.

روش کار:

ده گرم خاک را توزین و در ارلن مایر ۱۲۵ میلی‌لیتر بریزید سپس بیست میلی‌لیتر از محلول عصاره‌گیری به آن بیفزائید. بمدت پانزده دقیقه با شیکر رفت و برگشت (سرعت شیکر ۱۸۰ دور در دقیقه) بهم زده سپس با کاغذ صافی شماره ۴۲ واتمن صاف نمائید. مقدار یک میلی‌لیتر از عصاره را در بالن ژوژه ۵۰ میلی‌لیتر بریزید و مقدار ۹ میلی‌لیتر Reagent B اضافه و سپس با آب مقطر به حجم برسانید و پس از ده دقیقه مقدار جذب را در طول موج ۸۸۰ nm با دستگاه اسپکتروفتومتر قرائت نمائید. قرائت نمونه‌ها حداکثر در مدت یکساعت باید انجام شود. یک نمونه بلانک با نمونه‌های خاک تهیه گردد.

تذکرات:

- ۱- این روش تقریباً در حدود نصف فسفر بدست آمده از روش اولسن را استخراج می‌نماید لذا میزان حاصلخیزی خاک را برای فسفر بشرح زیر تقسیم بندی مینمائید.

ppm P	0-3	کم
ppm P	4-7	متوسط
ppm P	8-11	زیاد
ppm P	11	خیلی زیاد

- ۲- انتخاب مقدار کم عصاره برای اندازه‌گیری فسفر بدلیل مزاحمت یون آمونیوم (NH_4^+) در محیط می‌باشد که باعث کدر شدن عصاره می‌گردد. استفاده از کربن اکتیو در این روش توصیه نمی‌گردد زیرا کربن اکتیو باعث جذب کلات فلزات می‌گردد.

- ۳- در این روش در کتاب A. L. Page و همکاران 1982 از Cuvette برای قرائت نمونه با اسپکتروفتومتر استفاده می‌کند. ولی چون در بضعی از مناطق Cuvette در دسترس نیست لذا مقدار عصاره

خاک و Reagent B و آب مقطر به چهار برابر افزایش پیدا کرده است. یعنی نسبتهای (۰/۲۵) میلی لیتر عصاره + ۲/۲۵ میلی لیتر Reagent + ۱۰ میلی لیتر آب مقطر) به نسبتهای (۱ میلی لیتر عصاره + ۹ میلی لیتر Reagent B + ۴۰ میلی لیتر آب مقطر) تغییر یافته است.

محاسبه:

ml	mg P
1000	a
50	X= a/20

ml	mg P
1	a/20
20	X= a

g soil	mg P
10	a
1000	X=100a

در خاک $100(a-b) = \text{ppm P}$

a= عدد بدست آمده از منحنی برای نمونه

b= عدد بدست آمده از منحنی برای بلانک

۸- اندازه‌گیری فسفر قابل جذب بروش Bray and Kurtz (منابع ۳ و ۴) :

این روش برای اندازه‌گیری فسفر قابل جذب در خاک مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش از مخلوط اسید کلریدریک و فلئوئورآمونیوم جهت عصاره‌گیری فرمهای مختلف فسفر قابل استخراج مثل فسفاتهای کلسیم و فسفاتهای آلومینیوم و آهن در محیط اسیدی استفاده می‌گردد. فلئوئور آمونیوم با یونهای آهن و آلومینیوم در محیط اسیدی کلمپلکس ایجاد می‌نماید، بطور کلی روش توصیه شده توسط بری و کورتز در سال ۱۹۴۵ بهترین نتیجه را در خاکهای اسیدی داده است.

اسمیت و همکاران در سال ۱۹۵۷ همبستگی نسبتاً خوبی بین فسفر قابل جذب و عکس العمل گیاه به کود فسفر افزوده شده در خاکهای آهکی بدست آورده‌اند. وقتیکه نسبت خاک و محلول عصاره‌گیری بجای یک به هفت، یک به پنجاه بوده است. افزایش محلول NH_4F ۰/۳ نرمال به محلول اسید کلریدریک ۰/۰۲۵ نرمال در عصاره‌گیری دوازده نمونه خاک آهکی مقدار فسفر قابل استخراج را از ۳۰۶ پی‌پی‌ام به ۳۷ پی‌پی‌ام کاهش داده است در صورتیکه این محلول عصاره‌گیری، می‌تواند سه الی چهار برابر فسفر را از فسفاتهای آلومینیوم و آهن استخراج نماید. کاهش فسفر قابل استخراج با این روش در خاکهای آهکی بدلیل خنثی شدن فوری اسید با آهک موجود در محیط می‌باشد^۱ بعضی از نتایج حکایت از دخالت مکانیسم دیگری در ارتباط با تشکیل CaF_2 از کلسیت و واکنش آن در کاهش فعالیت فسفر دارد (Smyers et al 1972 , Smillic and Syres 1972) (Immobilize P). در شرائطی که این مکانیسم در جریان باشد ممکن است مشکلاتی از نظر ارزیابی دقیق حاصلخیزی خاک بوجود آید.

مواد شیمیایی مورد نیاز:

- ۱- آمونیوم فلوراید یک مول - ۳/۷ گرم NH_4F را توزین در بالن ژوژه صد میلی‌لیتر حل سپس به حجم برسانید. (این محلول در ظرف پلی اتیلن نگهداری شود).
- ۲- اسید کلریدریک ۰/۵ مول - ۸/۳ میلی‌لیتر اسید کلریدریک شش نرمال (یا ۴/۳ میلی‌لیتر اسید کلریدریک غلیظ) را در بالن ژوژه صد میلی‌لیتر که حاوی حدود پنجاه میلی‌لیتر آب مقطر می‌باشد ریخته بعد از بهم زدن به حجم برسانید.
- ۳- محلول عصاره‌گیری Bray-1 (0.025 M HCl ، $0.03 \text{ M NH}_4\text{F}$) - ۱۵ میلی‌لیتر فلئوئورآمونیوم یک مول و ۲۵ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۰/۵ مول در بالن ژوژه پانصد میلی‌لیتری به حجم برسانید. (این محلول را می‌توان بیشتر از یکسال در ظرف شیشه‌ای نگهداشت).
- ۴- اسید سولفوریک ۲/۵ مول - ۳۵ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ را به آرامی و در حال بهم زدن به ۱۵۰ میلی‌لیتر آبمقطر اضافه، بعد از خنک شدن به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر برسانید.
- ۵- آمونیوم مولیبدات چهار درصد - چهارگرم (آمونیوم مولیبدات) $(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24}, 4\text{H}_2\text{O}$ را توزین نموده در بالن ژوژه صد میلی‌لیتر بریزید بعد از حل شدن به حجم برسانید (این محلول را در ظرف پلی اتیلن یا پیرکس در جای تاریک نگهداری نمائید).

- ۶- پتاسیم آنتیمونی تارتارات $0/274$ درصد - $0/274$ گرم $KSbOC_4H_4O_6$ را در بالن ژوژه صد میلی‌لیتر حل نموده و به حجم برسانید.
- ۷- اسید آسکوربیک $0/1$ مول - $0/89$ گرم اسید آسکوربیک را در بالن ژوژه 50 میلی‌لیتر حل نموده و به حجم برسانید (روزانه تازه تهیه شود).
- ۸- داروی مخلوط - به ترتیب با مزور به ظرف پلی اتیلن یا پیرکس پانصد میلی‌لیتری محلولهای زیر را اضافه نمائید، بعد از افزایش هر محلول بهم بزیند تا یکنواخت شود.
- الف - 50 میلی‌لیتر اسید سولفوریک $2/5$ مول.
- ب - 15 میلی‌لیتر آمونیوم مولیبدات.
- ج - 30 میلی‌لیتر اسید آسکوربیک.
- د - 5 میلی‌لیتر پتاسیم آنتیمونی تارتارات. این محلول روزانه باید تهیه شود.
- ۹- اسید بوریک $2/4$ درصد - $2/4$ گرم اسید بوریک را توزین بعد از انحلال در بالن ژوژه صد میلی‌لیتر به حجم برسانید.
- ۱۰- محلول استاندارد 120 پی‌پی‌ام فسفر - $0/52650$ گرم KH_2PO_4 را دقیقاً توزین در بالن ژوژه یک لیتری با محلول عصاره‌گیری به حجم برسانید.
- ۱۱- محلول استاندارد 12 پی‌پی‌ام فسفر - 100 میلی‌لیتر از استاندارد 120 پی‌پی‌ام را با دقت (با پی پت یا بورت) در بالن ژوژه یک لیتری بریزید و با محلول عصاره‌گیری به حجم برسانید.
- ۱۲- سری استانداردها - مقادیر $0, 10, 20, 30, 40, 50$ میلی‌لیتر از استاندارد 12 پی‌پی‌ام را با دقت با پی پت در بالن ژوژه صد میلی‌لیتر بریزید و با محلول عصاره‌گیری به حجم برسانید، این استانداردها شامل $0, 1/2, 2/4, 3/6, 4/8$ و 6 پی‌پی‌ام فسفر می‌باشد.

روش کار:

دو گرم خاک را توزین نموده در تیوپ سانتریفوژ بریزید (دو بلانک با نمونه‌ها تهیه شود) سپس 14 میلی‌لیتر از محلول عصاره‌گیری اضافه نمائید دقیقاً بمدت یک دقیقه با دست تیوپ را تکان دهید، سپس فوراً با کاغذ صافی شماره 42 هفت سانتی متر صاف نمائید اگر عصاره کدر بود مجدداً در همان کاغذ صافی بریزید تا کاملاً صاف شود. توجه کنید اگر عصاره مثل چای رنگی باشد باید از کربن اکتیو برای رنگ زدائی استفاده نمود بدین ترتیب بیست میلی‌لیتر از عصاره را با $0/02$ گرم کربن اکتیو بمدت 30 دقیقه شیکر نمائید سپس صاف نموده از عصاره بدست آمده برای سنجش میزان فسفر استفاده نمائید (امکان دارد کربن اکتیو مقداری از فسفر موجود در عصاره را جذب نماید یا به عصاره اضافه نماید لذا باید حتماً بلانک از آن تهیه شود). مقدار یک میلی‌لیتر از عصاره و بلانک و استانداردها را در لوله‌های آزمایش بریزید چهار میلی‌لیتر اسید بوریک و یک میلی‌لیتر داروی مخلوط به آنها بیفزائید. (بعد از افزایش هر محلول باید لوله آزمایش را تکان دهید تا کاملاً مخلوط شود) نمونه را حداقل بمدت بیست دقیقه بحال خود بگذارید تا رنگ آبی کاملاً ایجاد شود سپس مقدار جذب استانداردها و بلانک

نمونه را بادستگاه اسپکتروفومتر در طول موج 880 nm یا 820 nm با 10 mm Cuvette مورد سنجش قرار دهید - غلظت استانداردهای نهائی به ترتیب ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸ و ۱ پی‌پی‌ام می‌باشند.

محاسبه:

$$P \text{ (mg/100g soil)} = [(a-b) / w] * 4.2$$

a= غلظت فسفر در نمونه بر حسب میلی‌گرم در لیتر

b= غلظت فسفر در بلانک بر حسب میلی‌گرم در لیتر

w= وزن نمونه خاک

توجه کنید اگر بلانک آبی شد باید آزمایش را با دقت بیشتر از نظر کیفیت آب مقطر و تمیز بودن ظروف تکرار نمود. نسبت خاک به محلول عصاره‌گیری و مدت زمان شیکر در تمام آزمایشات یکنواخت نمی‌باشد (Jackson 1958 , Randal and Grava 1971).

اسمیت و همکاران (1957) نسبت محلول عصاره‌گیری بیشتری را به خاک توصیه می‌نمایند. مدت زمان شیکر نیز در بعضی از آزمایشگاهها از یک دقیقه به پنج دقیقه افزایش پیدا کرده است. اسید بوریک اضافه شده برای حذف مزاحمت یون فلوراید می‌باشد. البته در بیشتر خاکها نیاز به اسید بوریک نمی‌باشد فقط در خاکهای اسیدی و شنی باید برای حذف مزاحمت یون فلوراید از اسید بوریک استفاده نمود.

مقدار فسفر بدست آمده از این روش از نظر حاصلخیزی خاک زمانی که نسبت خاک به محلول عصاره‌گیری یک به هفت باشد بشرح زیر است.

P < ۳ پی‌پی‌ام	خیلی کم
P = ۳ تا ۷ پی‌پی‌ام	کم
P = ۷ تا ۲۰ پی‌پی‌ام	متوسط
P > ۲۰ پی‌پی‌ام	زیاد

۹- اندازه‌گیری ازت کل با دستگاه کجل تک (Kjeltec) :**مواد شیمیائی مورد نیاز:**

- ۱- مخلوط اسید سولفوریک و اسید سالیسیلیک - مقدار ۲۵ گرم اسید سالیسیلیک را در یک لیتر اسید سولفوریک خالص حل نمائید.
- ۲- مخلوط سولفات‌ها - صد گرم سولفات پتاسیم (K_2SO_4) و ده گرم سولفات مس ($CuSO_4, 5H_2O$) و یک گرم سلنیوم را مخلوط و سپس کاملاً در هاون چینی بکوبید.
- ۳- سود ۳۵ یا ۴۰ درصد.
- ۴- مخلوط اسید بوریک و معرف - مقدار صد گرم اسید بوریک را توزین و در ده لیتر آب آنرا حل نمائید سپس صد میلی‌لیتر بروموکروزول گرین (صد میلی‌گرم درصد میلی‌لیتر متانول یا اتانول ۹۶-۹۵ درصد) و ۷۵ میلی‌لیتر متیل رد (صد میلی‌گرم متیل رد در صد میلی‌لیتر متانول یا اتانول ۹۶ درصد) و پنج میلی‌لیتر سود نرمال را به اسید بوریک اضافه و کاملاً مخلوط نمائید.
- ۵- محلول استاندارد اسید کلریدریک ۰/۰۵ نرمال - اسید باید با دقت کامل تهیه گردد و می‌توانید برای تیتراسیون نمونه‌های خاک و گیاه مورد استفاده قرار دهید.

روش کار:

یک گرم خاک (عبور داده شده از الک نیم میلیمتری) را توزین و در لوله‌های مخصوص هضم نمونه بریزید (لوله‌های هضم باید تمیز و کاملاً خشک باشند). مقدار ۱/۱ گرم از مخلوط سولفات‌ها به آن بیفزائید سپس سه میلی‌لیتر مخلوط اسید سولفوریک و اسید سالیسیلیک اضافه و لوله را بچرخانید تا کاملاً مخلوط شود. پایه لوله هضم با نمونه‌های آماده شده را کنار دستگاه هضم قرار داده و نانیفولد خلاء را روی آن بگذارید. منبع خلاء را تا آخرین درجه مکش هوا روشن نمائید. پایه لوله‌ها با مانیفولد را روی دستگاه هضم که قبلاً روی درجه حرارت ۴۲۰ تنظیم شده قرار دهید. هضم در مدت بین ۱۵ تا ۴۵ دقیقه خاتمه می‌یابد. لوله‌ها را از اجاق خارج بعد از سرد شدن مقدار ۱۵ تا ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه نمائید سپس طبق دستورالعمل زیر سنجش میزان ازت کل را با استفاده از دستگاه کلجکت ادامه دهید.

روش تقطیر:

در ابتدا باید دستگاه تقطیر در شرایط ایتیمم باشد و مطمئن باشید که لاستیک مخصوص لوله دایجست در جای مناسب قرار داشته باشد. ژنراتور جریان بخار را کنترل نمائید که خالی باشد و سطح آب خروجی زیر الکتروود قرار گیرد و دریچه خروجی در عقب دستگاه بسته باشد (روی کلوز (Close) باشد) دستگاه را روشن نمائید قرائت

دستگاه باید Help را نشان دهد. اگر لامپ مربوط به مخازن روشن گردد باید تانک مخصوص پر گردد. محفظه مخصوص تیتراسیون را کنترل نموده که پر باشد و داخل بورتها، هوا نباشد. دکمه (REC-SOL) را فشار داده و جریان محلول را در لوله‌ها کنترل و جریان آب سرد را برقرار نمایید. اگر درجه حرارت آب زیاد گرم یا سرد باشد جریان بخار بسته می‌گردد (چراغ زیر کندانسور روشن خواهد شد) تا اینکه سویچ درجه حرارت پائین بیاید. توجه کنید برای پائین آوردن سریع درجه حرارت لوله دایجست را در جای خود قرار داده درب ایمنی را بسته STEAM را روشن نموده (این عمل باعث می‌گردد که جریان آب در محفظه حرارتی عبور کند) ، لوله دایجست را در جای خود قرار داده و درب ایمنی را ببندید. دکمه STEAM را روشن نموده (بطرف بالا) جریان آب را در لوله‌ها کنترل نمائید در صورت لزوم تانک را از آب پر کنید (حدود ۰/۵ گرم دی سدیم سولفات در ده لیتر آب) ، دستگاه پس از دو دقیقه گرم گردیده آنوقت دکمه STEAM را خاموش نموده (تولید بخار و جریان آب در کندانسور متوقف می‌گردد)

آب موجود در لوله‌های تیتراسیون به لوله‌های خروجی می‌رود برنامه مناسب (کجدال - DD) را انتخاب نموده و قبل از شروع نمونه دستگاه را چندین مرتبه شستشو داده و دو تا سه بلانک گرفته شود.

$$A=0.0$$

$$B=1.0$$

$$BLAND=0.0$$

توجه داشته باشید که اعداد مناسب انتخاب کنید مخصوصاً در مدت تقطیر عدد بلانک در نظر گرفته شود. لوله‌های دایجست را در جای خود قرار داده و درب ایمنی را بسته مقدار ثابت B را عدد صحیح قرار دهید. در اینجا B=1 قرار داده بعلت اینکه جواب برحسب میلی‌لیتر می‌باشد. وقتیکه کار دستگاه تمام شد چراغ روشن می‌گردد نتیجه را کنترل و سپس درب ایمنی دستگاه را باز نموده و لوله دایجست را از دستگاه خارج نمائید (اگر دستگاه چاپ به سیستم دستگاه وصل باشد نتایج وقتیکه درب ایمنی باز شود ثبت می‌گردد) .

۱۰- اندازه‌گیری ازت کل (۴) :

مقدار ازت کل طبقات زیرین خاک (Subsoil) کمتر از ۰/۰۲ درصد و در زمینهای زراعی تحت کشت بین ۰/۰۶ تا ۰/۵ درصد و در پیت بیشتر از ۲/۵ درصد می‌باشد، روشهای توصیه شده برای اندازه‌گیری ازت کل روش Kjeldahl (1883) با هضم تر (Wet digestion) و روش Dumas (1931) اکسیداسیون خشک (Dry digestion) می‌باشد. در روش کجدال ازت آلی در اثر حرارت و اسید سولفوریک و کاتالیزور تبدیل به $\text{NH}_4\text{-N}$ می‌شود. اضافه نمودن املاحی مثل سولفات پتاسیم یا سولفات سدیم برای بالا بردن درجه حرارت در حین هضم نمونه، و اضافه نمودن Se و Hg یا Cu برای تسریع در اکسیداسیون مواد آلی می‌باشد.

اندازه‌گیری ازت کل بروش کجدال:**موادشیمیائی مورد نیاز:**

- ۱- مخلوط کاتالیست سولفات پتاسیم - دویست گرم سولفات پتاسیم (K_2SO_4) و ۲۰ گرم سولفات مس ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) و دو گرم سلنیوم را جداگانه توزین و بصورت پودر در آورید سپس مخلوط کنید و در هاون بکوبید تا کاملاً نرم شود.
- ۲- اسید سولفوریک غلیظ.
- ۳- سود (NaOH) ده نرمال - مقدار ۴۰۰ گرم سود را توزین و در بشر یک لیتری بریزید، سپس بشر را زیر هود قرار داده به آن ۸۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه و با بهم زدن شیشه‌ای بهم بزینید تا کاملاً حل شود بعد از سرد شدن آنرا به بالن یک لیتری انتقال و با شستشو کامل بشر حجم بالن را به یک لیتر برسانید این محلول باید در ظرف پلاستیکی دربسته و حتی الامکان دور از CO_2 هوا نگهداری شود.
- ۴- مخلوط معرف - ۰/۱۳ گرم متیل رد و ۰/۲ گرم بروموکروزول گرین در ۲۰۰ میلی لیتر اتانول ۹۶ درصد.
- ۵- محلول اسید بوریک یک درصد و معرف - ده گرم اسید بوریک را در نهصد میلی لیتر آب داغ در بالن ژوژه حل کرده پس از خنک شدن بیست میلی لیتر معرف اضافه سپس به حجم یک لیتر برسانید و به آرامی تکان دهید تا مخلوط شود.
- ۶- استاندارد اسید سولفوریک یا کلرئیدریک ۰/۰۱ نرمال.
- ۷- سولفات آمونیوم ۰/۰۱ نرمال.

روش کار:

یک گرم خاک کوبیده و از الک پانصد میکرون (۰/۵ میلی متری) عبور داده را توزین در بالن ژوژه صد میلی لیتر پیرکس بریزید سپس مقدار ۱/۱ گرم مخلوط کاتالیست به آن اضافه و مخلوط نمائید سپس دو میلی لیتر آب مقطر اضافه و سه میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ به آن بیفزائید (همراه نمونه‌ها یک بلانک تهیه شود) نمونه‌ها را روی اجاق برقی قرار داده و حرارت را تا ۳۷۰ درجه سانتیگراد تدریجاً افزایش دهید تا نمونه شفاف شود. سپس بمدت ۳۰ دقیقه اضافه بر حرارت دادن قبلی نمونه‌ها را حرارت دهید (درجه حرارت نباید از ۴۰۰ درجه سانتیگراد تجاوز نماید) نمونه‌ها را از روی اجاق بردارید بعد از سرد شدن مقدار سی میلی لیتر آب مقطر اضافه نمائید سپس مقدار ۲۵ میلی لیتر از اسید بوریک و اندیکاتور را در ارلن مایر ۱۲۵ ریخته زیر مبرد (آب در مبرد جریان داشته باشد) دستگاه قرار دهید. سپس محتویات بالن که نمونه خاک در آن هضم شده به بالن تقطیر انتقال دهید بعد از شستشو بالن مقدار بیست میلی لیتر سود ده نرمال اضافه نمائید (حجم محتویات داخل بالن تقطیر حداکثر ۸۰ میلی لیتر باشد) بلافاصله شیر قیف را بسته حرارت را در سیستم برقرار نمائید تا حجم اسید بوریک زیر مبرد به ۷۵ میلی لیتر برسد که مدت ۷ دقیقه طول خواهد کشید (باید سیستم حرارتی را طوری تنظیم نمائید که این مقدار مایع تقطیر شده را در مدت ذکر شده داشته باشید) سپس ارلن را از سیستم جدا نموده بعد از شستشوی انتهای مبرد آنرا با اسید سولفوریک ۰/۰۱ نرمال تیتیر نمائید تا رنگ از سبز به صورتی تبدیل شود. در انتهای تیتراسیون pH برابر با ۴/۶ می باشد، هر میلی لیتر اسید سولفوریک N/100 برابر با ۰/۱۴ میلی گرم NH₄-N می باشد.

$$\%N = [(a-b)/s] * M * 1.4 * mcf$$

a= میلی لیتر اسید سولفوریک مصرفی برای نمونه

b= میلی لیتر اسید سولفوریک مصرفی برای بلانک

S= وزن خاک خشک شده در هوای آزاد

M= نرمالیتت اسید سولفوریک

$$mcf = \text{moisture correction factor} = (100 + \% \text{ رطوبت}) / 100$$

تذکرات:

- ۱- برای خاکهای غنی از مواد آلی ۰/۵ گرم خاک توزین گردد.
- ۲- از بورت ده میلی لیتر که به تقسیمات ۱/۱۰۰ میلی لیتر تقسیم شده است استفاده گردد.
- ۳- در این روش ازت نیتراسته مورد سنجش قرار نمی گیرد.
- ۴- در صورت نیاز، درصد رطوبت خاک باید در ۱۰۵ درجه سانتیگراد تعیین شود.

۱۱- اندازه‌گیری ازت کل به اضافه ازت نیتراته (NO_3^-) و نیتریتی (NO_2^-) (منبع ۶):

در این روش نمونه خاک قبل از هضم، با اسید سالیسیلیک (حل شده در اسید سولفوریک) مجاور نموده بعد از مدتی در اثر واکنش بین اسید سالیسیلیک و یون نیترات ترکیبات نیترو در محیط اسیدی ایجاد می‌گردد که این ترکیبات در اثر پودر روی با تیوسیانات سدیم احیاء شده و ترکیبات آمینو در اثر حرارت ایجاد می‌شود. این عملیات قبل از هضم نمونه برای اندازه‌گیری ازت کل انجام می‌پذیرد.

مواد شیمیائی مورد نیاز:

- ۱- تمام مواد شیمیائی ذکر شده در روش اندازه‌گیری ازت کل.
- ۲- مخلوط اسید سالیسیلیک و اسید سولفوریک - ۲۵ گرم اسید سالیسیلیک در یک لیتر اسید سولفوریک غلیظ حل نمائید.
- ۳- تیوسولفات سدیم ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) - پودر کریستال تیوسولفات سدیم از الک ۶۰ مش عبور دهید.

روش کار:

یک گرم خاک کوبیده و عبور داده از الک ۰/۵ میلی‌متر را در بالن ژوژه صد میلی‌لیتر پیرکس بریزید سپس چهارمیلی لیتر از مخلوط اسید سالیسیلیک و اسید سولفوریک به آن اضافه و به آرامی تکان دهید تا خاک و اسید کاملاً مخلوط شوند، نمونه را بمدت چند ساعت یا یک شبانه روز بحال خود بگذارید سپس نیم گرم تیوسولفات سدیم را با قیف دم بلند خشک طوری اضافه کنید که تمام تیوسولفات به ته بالن برسد سپس نمونه را به آرامی حرارت دهید تا کف کردن نمونه متوقف شود، نمونه را خنک نمائید سپس ۱/۱ گرم مخلوط کاتالیست به آن اضافه، مثل روش اندازه‌گیری ازت کل بقیه عملیات را ادامه دهید.

۱۲- اندازه‌گیری گچ (منبع ۴):

گچ موجود در خاک را در آب حل نموده بعد از صاف نمودن با اضافه نمودن استون به عصاره، گچ رسوب می‌نماید رسوب را در آب مقطر حل و مقدار هدایت الکتریکی عصاره یا مقدار کلسیم موجود در محیط را مورد سنجش قرار داده که معادل با میزان گچ موجود در نمونه می‌باشد.

دارو و لوازم مورد نیاز:

- ۱- استون خالص
- ۲- دستگاه سانتی‌فیوژ با تیوپ پنجاه میلی‌لیتر
- ۳- دستگاه سنجش هدایت الکتریکی
- ۴- محلولهای استاندارد گچ

تهیه محلولهای استاندارد:

مقادیر 0.0861 , 0.1722 , 0.4305 , 0.861 و 1.722 گرم گچ ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) را با دقت توزین در بالن ژوژه به حجم یک لیتر برسانید این محلولها به ترتیب شامل ۱، ۲، ۵، ۱۰ و ۲۰ میلی‌اکی والان در لیتر گچ می‌باشد. هدایت الکتریکی این محلولها به ترتیب ۰/۱۲۱، ۰/۲۲۶، ۰/۵۰۰، ۰/۹۰۰ و ۱/۵۸۴ میلی‌موز بر سانتی متر یا دسی‌زیمنس بر متر می‌باشد. منحنی استانداردها را بر اساس میلی‌اکی والان در لیتر و هدایت الکتریکی قرائت شده برای استانداردها ترسیم نمائید.

روش کار:

بیست گرم خاک را توزین در ظرف پلی‌اتیلن ۲۵۰ میلی‌لیتر بریزید صد میلی‌لیتر آب مقطر اضافه سپس بمدت سی دقیقه شیکر نمائید، نمونه را با کاغذ صافی (Medium porosity) صاف نمائید. سپس پنج میلی‌لیتر از عصاره را در لوله آزمایش بریزید و پنج میلی‌لیتر استون به آن اضافه خوب تکان دهید. پس از چند دقیقه اگر گچ در عصاره موجود باشد رسوب سفید ته لوله آزمایش دیده می‌شود، با توجه به مقدار رسوب، خاک کمتری توزین و عملیات عصاره‌گیری را مجدداً تکرار نمائید. پس از اینکه با نسبت خاک به آب مناسب نمونه را عصاره‌گیری نمودید مقدار بیست میلی‌لیتر از عصاره خاک را درون تیوپ سانتی‌فیوژ بریزید سپس بیست میلی‌لیتر استون به آن اضافه به مدت پنج دقیقه شیکر نمائید. نمونه را ده دقیقه بحال خود بگذارید تا رسوب کاملاً تشکیل شود سپس در سانتی‌فیوژ در دور ۲۰۰۰ به مدت پنج دقیقه قرار دهید، مایع روئی را با دقت کامل (گچ بیرون ریخته نشود) تخلیه نمائید. ده میلی‌لیتر استون را طوری به تیوپ اضافه کنید که رسوب اطراف داخل تیوپ با آن شسته شود به مدت پنج دقیقه شیکر نمائید بعد از آن بمدت ده دقیقه نمونه را بحال خود بگذارید تا رسوب کاملاً

تشکیل شود سپس سانتریفوژ نمائید، مایع روئی را به آرامی با دقت بیرون بریزید سپس تیوپ را در آون در حرارت پنجاه درجه سانتیگراد (در آون باز بماند) قرار دهید تا تمامی استون تبخیر شود، چهل میلی لیتر آب مقطر با پیپت یا بورت اضافه کنید و بهم بزنید، هدایت الکتریکی نمونه ار با دستگاه هدایت سنج قرائت، (قبل از قرائت نمونه‌ها، استانداردها را با دستگاه هدایت سنج قرائت نمائید) و از روی منحنی استانداردها میزان گچ موجود در نمونه محاسبه می‌گردد. با هر سری نمونه یک بلانک باید تهیه شود.

محاسبه:

$$a-b=me. CaSO_4, 2H_2O /100 \text{ gr Soil}$$

a= عدد بدست آمده از منحنی برای نمونه

b= عدد بدست آمده از منحنی برای بلانک

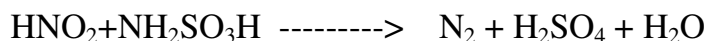
این محاسبه برای حالتی است که نسبت خاک به آب یک به پنج باشد. در صورت نیاز می‌توان گچ برحسب میلی اکی و الان در یکصد گرم خاک را با محاسبه زیر به درصد گچ در خاک تبدیل نمود.
درصد گچ در خاک = $0.086 \times$ میلی اکی و الان گچ درصد گرم خاک.

تذکرات:

حلالیت گچ در آب تقریباً $0/2$ گرم درصد میلی لیتر می‌باشد لذا اگر نمونه خاک حاوی مقادیر زیادی گچ باشد با نسبت یک به پنج خاک به آب نمی‌توان تمام گچ را استخراج نمود لذا با توجه به مقدار گچ موجود باید رفتهای مناسبی اعمال نمود، تا تمام گچ نمونه وارد عصاره گردد. بعد از هر رقت، باید کنترل نمونه را از نظر مقدار گچ انجام داد تا رقت واقعی و نهائی را بتوان بدست آورد. در حالتیکه خاک دارای مقدار زیادی گچ باشد باید کمتر از یک گرم خاک توزین نمود در این حالت حدود ده گرم خاک را باید در هاون چینی کوبید تا نرم شود سپس کاملاً مخلوط نمائید و اقدام به توزین خاک برای سنجش میزان گچ نمائید.

۱۳- اندازه‌گیری ازت آمونیاکی (NH₄⁺-N) و نیتراتی (NO₃⁻-N) در خاک (منبع ۶):

اصول - عصاره‌گیری خاک با کلرورپتاسیم دو مول انجام، سپس با استفاده از MgO بعنوان ماده قلیائی در اندازه‌گیری آمونیوم و ازدواردا آلودی بعنوان ماده احیاء کننده در اندازه‌گیری نیترات استفاده می‌شود و مقدار یون نیتريت را می‌توان از اختلاف حالتیکه روش با اسید سولفامیک و یا بدون اسید سولفامیک انجام می‌شود تخمین زد. قبل از شروع عمل تقطیر، با استفاده از اسید سولفامیک مقدار یون نیتريت در محیط از بین برده می‌شود.



سپس اقدام به اندازه‌گیری آمونیوم و نیترات مینمائیم اسید سولفامیک تاثیری روی یونهای نیترات و آمونیوم ندارد و مزاحمتی در اندازه‌گیری این یونها ایجاد نمی‌نماید. روش اندازه‌گیری ذکر شده بسیار ساده، سریع و دقیق است و مساله رنگی بودن عصاره خاک در آن ایجاد مزاحمت نمی‌نماید و همچنین نیاز به عصاره‌گیریهای مجزا برای اندازه‌گیری یونهای آمونیوم و نیترات نمی‌باشد. این روش را می‌توان روی عصاره خاک و یامستقیماً روی نمونه خاک انجام داد.

محللهای مورد نیاز:

- ۱- کلرور پتاسیم دو مول - ۱۵۰ گرم کلرور پتاسیم را در حدود ۸۰۰ میلی‌لیتر آب حل و سپس به حجم یک لیتر برسانید.
- ۲- اکسید منیزیم (Heavy Mgo) - مقداری اکسید منیزیم را در ۷۰۰ - ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در کوره الکتریکی بمدت دو ساعت حرارت داده سپس آنرا در دسیکاتور که حاوی هیدروکسید پتاسیم است سرد و در بطری با درب محکم نگهداری نمائید.
- ۳- محلول اسید بوریک و معرف - مقدار بیست گرم اسید بوریک خالص (H₃BO₃) را در حدود هفتصد میلی‌لیتر آب مقطر گرم حل کرده سپس به بالن ژوژه یک لیتری که محتوی دویست میلی‌لیتر الکل اتیلیک و بیست میلی‌لیتر معرف (۰/۳ گرم برموکروزل گرین و ۰/۱۶۵ گرم متیل رد در پانصد میلی‌لیتر اتانول) می‌باشد انتقال میدهم. پس از مخلوط نمودن به محتویات بالن قطره قطره سود ۰/۰۵ نرمال با دقت اضافه تا رنگ از صورتی به سبز کم‌رنگ تبدیل شود (این رنگ شبیه رنگی است که با مخلوط نمودن یک میلی‌لیتر از معرف با یک میلی‌لیتر آب ایجاد می‌گردد.) سپس بالن را به حجم رسانده کاملاً مخلوط نمائید.
- ۴- دواردا آلودی (Davarda alloy) (مس ۵۰ درصد و آلومینیم ۴۵ درصد و روی ۵ درصد) - این ماده شیمیائی باید از الک صد مش (۰/۱۵ میلی‌متر) رد و حداقل ۷۵ درصد آن از الک سیصد مش (۰/۰۵ میلی‌متر) باید عبور داده و در ظرف در بسته‌ای نگهداری شود.

- ۵- اسید سولفامیک (Amido sulfonic acid – $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) دو گرم اسید سولفامیک درصد میلی‌لیتر آب مقطر حل نمائید (این ماده را در یخچال نگهدارید).
- ۶- محلول استاندارد اسید سولفوریک ۰/۰۰۵ نرمال.
- ۷- محلول استاندارد $\text{N} - (\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-)$ - مقدار ۰/۲۳۶ گرم سولفات آمونیوم $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ و ۰/۳۶۱ گرم نیترات پتاسیم (KNO_3) را در آب مقطر حل، سپس در بالن ژوژه به حجم یک لیتر برسانید. این محلول حاوی پنجاه میکروگرم ازت بصورت آمونیاک ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$) و پنجاه میکروگرم ازت بصورت نیترات ($\text{NO}_3^- - \text{N}$) در میلی‌لیتر می‌باشد. این محلول را در یخچال نگهداری نمائید.
- ۸- محلول استاندارد $\text{N} - (\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-)$ - مقدار ۰/۲۳۶ گرم سولفات آمونیوم $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ و ۰/۱۲۳ گرم نیتريت سدیم (NaNO_2) و ۰/۳۶۱ گرم نیترات پتاسیم (KNO_3) را حل کرده و در بالن ژوژه یک لیتری به حجم برسانید و کاملاً مخلوط نمائید. این محلول حاوی پنجاه میکروگرم $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ و ۲۵ میکروگرم $\text{NO}_2^- - \text{N}$ و ۵۰ میکروگرم $\text{NO}_3^- - \text{N}$ در میلی‌لیتر می‌باشد. استاندارد تهیه شده را در یخچال نگهداری نمائید.

روش کار:

ده گرم خاکرا در ظرف پلاستیکی ۲۵۰ میلی‌لیتری دهانه گشاد ریخته و صد میلی‌لیتر کلرور دو مول به آن اضافه نمائید. در ظرف را بسته و بمدت یک ساعت در شیکر دورانی شیکر نمائید (دو نمونه بلانک باید با نمونه‌ها تهیه شود) نمونه‌ها را ۳۰ دقیقه بحال خود قرار داده تا ته نشین شود، در صورتیکه نتوان عصاره ته نشین شده را در مدت ۲۴ ساعت مورد تجزیه قرار داد باید سوسپانسیون خاک را از کاغذصافی ۴۲ واتمن عبور داد و عصاره صاف شده را تا زمان انجام تجزیه در یخچال نگهداری نمائید. در این عصاره ازت آمونیاکی و نیترا نه را می‌توان مورد سنجش قرار داد.

۱-۳-۱- اندازه‌گیری ازت آمونیاکی:

پنج میلی‌لیتر از محلول اسید بوریک و معرف را در ارلن مایر پنجاه میلی‌لیتر ریخته (ارلن مایر باید در محل حجم ۳۰ میلی‌لیتر کالیبره و با علامت مشخص شود) و در زیر مبرد دستگاه سمی میکروکج‌لدال طوری قرار دهید که انتهای مبرد چهارسانتی متر بالاتر از سطح اسید بوریک قرار گیرد مقدار ده تا بیست میلی‌لیتر از عصاره خاک را به درون بالن تقطیر پیپت نموده ۰/۲ گرم پودر MgO داخل بالن تقطیر اضافه (پودر نباید به جداره بالن تقطیر بچسبد) سپس بالن را در مسیر حرارت و بخار قرار داده تا عمل تقطیر انجام پذیرد (باید منبع حرارتی را طوری تنظیم نمود که در هر دقیقه ۷ تا ۸ میلی‌لیتر از محتویات بالن، تقطیر شود و آب خروجی مبرد نباید از ۲۲ درجه سانتیگراد بیشتر باشد). وقتی محتویات ارلن زیر مبرد به سی میلی‌لیتر رسید تقطیر را متوقف و انتهای مبرد را با کمی آب مقطر شستشو داده سپس با اسید سولفوریک ۰/۰۰۵ نرمال (با استفاده از میکروپورت) تیتتر نمائید. یک

میلی لیتر اسید سولفوریک ۰/۰۰۵ نرمال با ۷۰ میکروگرم ازت آمونیاکی می باشد. در انتهای تیتراسیون تغییر رنگ از سبز به صورتی کمرنگ می باشد (به قسمت تذکرات مراجعه شود.)

محاسبه:

میلی لیتر اسید سولفوریک ۰/۰۰۵ نرمال	میکرو گرم $\text{NH}_4^+ - \text{N}$
۱	۷۰
a	$x = 70 \cdot a$
میلی لیتر از عصاره	میکرو گرم $\text{NH}_4 - \text{N}$
۲۰	$a * 70$
۱۰۰	$x = 350 \cdot a$
گرم خاک	میکرو گرم $\text{NH}_4 - \text{N}$
۱۰	$350 \cdot a$
۱۰۰۰	$x = 35000 \cdot a$ میکرو گرم $\text{NH}_4 - \text{N}$

$$35a = \text{NH}_4 - \text{N ppm}$$

میلی لیتر اسید مصرفی برای بیست میلی لیتر از نمونه عصاره $a =$

مقدار اسید مصرفی برای بلانک باید از مقدار اسید مصرفی برای نمونه کسر گردد سپس حاصل را در محاسبه تاثیر داد.

۲-۱۳- اندازه گیری $\text{N} - (\text{NO}_3 + \text{NO}_2)$:

پنج میلی لیتر از محلول اسید بوریک را در ارلن مایر پنجاه میلی لیتر ریخته (ارلن مایر باید در محل حجم ۳۰ میلی لیتر کالیبره و با علامت مشخص شود) و در زیر مبرد دستگاه سمی میکروکجدال قرار دهید (انتهای مبرد چهار سانتی متر بالاتر از اسید بوریک قرار گیرد) بهمان نمونه ای که در آن ازت آمونیاکی را اندازه گیری نمودیم ۰/۲ گرم پودر دواردا آلوی اضافه کرده بلافاصله بدستگاه تقطیر وصل و عمل تقطیر مثل روش اندازه گیری آمونیاک و عملیات تیتراسیون نیز بهمان صورت انجام می پذیرد.

محاسبه:

$$\text{ppm (NO}_3\text{+NO}_2\text{) -N=35*(a-b)}$$

a= مقدار اسید مصرفی برای ۲۰ میلی لیتر از نمونه عصاره

b= مقدار اسید مصرفی برای ۲۰ میلی لیتر از بلانک

۱۳-۳- اندازه گیری (N) - (NH₄₊ + NO₃ + NO₂-):

پنج میلی لیتر از محلول اسید بوریک و معرف را در ارلن مایر پنجاه میلی لیتر ریخته (ارلن مایر باید مثل روش آمونیاک کالیبره شود) و در زیر مبرد سمی میکروکجدال قرار دهید. مقدار ده تا بیست میلی لیتر از عصاره را در بالن تقطیر ریخته و ۰/۲ گرم پودر MgO و ۰/۲ گرم دواردا آلوی اضافه سپس بدستگاه تقطیر آنرا وصل نمائید. بعد از اینکه حجم ارلن زیر مبرد به سی میلی لیتر رسید تقطیر را متوقف، انتهای مبرد را با آب مقطر شسته سپس محتویات ارلن مایر با اسید سولفوریک ۰/۰۵ نرمال با استفاده از میکروپورت تیترو نمائید تا رنگ از سبز به صورتی تبدیل شود.

$$\text{ppm (NH}_4\text{+NO}_3\text{+NO) -N=35*(a-b)}$$

a= مقدار اسید مصرفی برای ۲۰ میلی لیتر از نمونه

b= مقدار اسید مصرفی برای ۲۰ میلی لیتر از بلانک

۱۳-۴- اندازه گیری (N) - (NH₄₊ + NO₃-):

مثل روش اندازه گیری مجموع ازت آمونیاکی و نیتروژن و نیتروژن عمل نمائید. فقط قبل از اضافه نمودن MgO و دواردا آلوی به بالن تقطیر مقدار یک میلی لیتر اسید سولفامیک اضافه سپس بمدت چند ثانیه آنرا تکان دهید تا اسید سولفامیک تمام NO₂ را تجزیه نماید.

۱۳-۵- اندازه گیری N - NO₃-:

پنج میلی لیتر از محلول اسید بوریک و معرف را در ارلن مایر پنجاه میلی لیتر ریخته (ارلن مایر باید در محل حجم ۳۰ میلی لیتر کالیبره و با علامت مشخص شود) در زیر مبرد دستگاه سمی میکروکجدال قرار داده (انتهای مبرد چهار سانتی متر بالاتر از سطح اسید بوریک باشد). مقدار ده تا بیست میلی لیتر از عصاره را در بالن تقطیر ریخته یک میلی لیتر اسید سولفامیک اضافه بمدت چند ثانیه بهم بزنید تا NO₂ تجزیه و از محیط خارج شود. سپس ۰/۲ گرم پودر MgO را داخل بالن تقطیر اضافه (پودر نباید بجداره بالن تقطیر بچسبد) سپس بالن را در مسیر دستگاه قرار

داده تا عمل تقطیر انجام پذیرد (باید منبع حرارتی را طوری تنظیم نمود که هر دقیقه ۷ تا ۸ میلی لیتر از محتویات بالن تقطیر شود و آب خروجی مبرد نباید از ۲۲ درجه سانتی گراد بیشتر باشد) وقتی محتویات ارلن زیر مبرد به سی میلی لیتر رسید عمل تقطیر متوقف، انتهای مبرد را با کمی آب مقطر شستشو و ارلن را از سیستم خارج کنید. با این عملیات یونهای آمونیاک و نیتريت از محیط خارج شده فقط یون نترات در بالن تقطیر وجود خواهد داشت که باید مورد سنجش قرار گیرد. پنج میلی لیتر اسید بوریک و معرف را در ارلن مایر پنجاه میلی لیتر ریخته زیر مبرد قرار دهید سپس مقدار ۰/۲ گرم پودر دواردا آلی بهمین بالنی که در آن حذف آمونیاک و نیتريت انجام گرفته اضافه، بلافاصله سیستم تقطیر را برقرار نمائید تا حجم محتویات ارلن مایر زیر مبرد به سی میلی لیتر برسد عملیات را متوقف و انتهای مبرد را با کمی آب مقطر شستشو و سپس با اسید سولفوریک ۰/۰۰۵ نرمال تیترا (با استفاده از میکروپورت) نمائید تا رنگ محیط از سبز به صورتی کمرنگ تبدیل شود.

$$\text{ppm NO}_3\text{-N}=35*(a-b)$$

a= مقدار اسید مصرفی برای بیست میلی لیتر از نمونه

b= مقدار اسید مصرفی برای بیست میلی لیتر از بلانک

توجه:

بجای استفاده از عصاره خاک می توان دو گرم خاک و ده میلی لیتر محلول کلرورپتاسیم دو مول را در بالن تقطیر ریخته سپس عملیات بعدی را بدون هیچ تغییری مثل روشهای تشریح شده انجام داد.

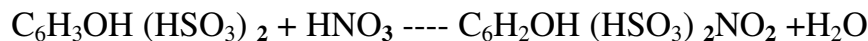
تذکرات:

- ۱- قبل از شروع به تقطیر نمونه، با پنج میلی لیتر از استاندارد ازت نیتراته و آمونیاکی و پنج میلی لیتر از استاندارد ازت نیتراته و آمونیاکی و نیتريتی دستگاه را باید چک نمود.
- ۲- محلولهای استاندارد را می توان برای چند ماه در یخچال نگهداری کرد.
- ۳- بعد از اضافه نمودن MgO و دواردا آلی حتی الامکان باید مقدار کمی آب مقطر به بالن تقطیر اضافه شود.
- ۴- روش تقطیر ذکر شده را برای اندازه گیری ازت نیتراته و آمونیاکی در خاکهایی که با کلرور پتاسیم یک مول و دو مول و آب و سولفات پتاسیم (K₂SO₄) عصاره گیری شده اند می توان انجام داد. اگر خاک با محلول اسیدی عصاره گیری شود، قبل از تقطیر عصاره را خنثی نمائید.
- ۵- عصاره خاک بدست آمده برای اندازه گیری ازت نیتراته و آمونیاکی را می توان بمدت چند ماه در یخچال نگهداری کرد.
- ۶- مدت زمان تقطیر را نباید زیاد نمود زیرا ممکن است ازت آلی وارد فعل و انفعالات شود و ایجاد خطا نماید.
- ۷- برای تمیز نمودن بالن تقطیر که آلوده به MgO و دواردا آلی شده از اسید کلرئیدریک رقیق می توان استفاده نمود.

- ۸- برای اندازه‌گیری آمونیوم از (Heavy MgO) استفاده شود زیرا Light MgO روی جداره بالن تقطیر حرکت می‌کند سایر قسمتهای دستگاه تقطیر را آلوده می‌نماید.
- ۹- MgO را باید حتماً در کوره قرار داد زیرا گاهی این ماده آلوده به $MgCO_3$ می‌باشد که باید از بین برود. ماده شیمیائی MgO باید در ظرف در بسته و حتی الامکان دور از CO_2 هوا نگهداری شود.
- ۱۰- آب مقطری که برای تامین بخار و حرارت مرحله تقطیر مورد استفاده قرار می‌گیرد باید حاوی مقدار خیلی کم اسید سولفوریک باشد تا NH_3 موجود در آب از بین برود.
- ۱۱- قبل از شروع به اندازه‌گیری نمونه باید ده دقیقه دستگاه تقطیر کار کند تا مقدار جزئی NH_3 که در دستگاه ممکن است موجود باشد خارج شود.
- ۱۲- برای اضافه نمودن MgO و دواردا آلوی به نمونه می‌توان یکبار برای همیشه اسپاتول را کالیبره نمود و نیاز به توزین برای هر نمونه نمی‌باشد بلکه با همان اسپاتول کالیبره شده مقادیر مورد نیاز MgO و دواردا آلوی به نمونه عصاره اضافه شود.
- ۱۳- اگر آزمایش بلافاصله روی عصاره خاک انجام شود، نیازی به صاف کردن نمونه نمی‌باشد. بعد از نیمساعت که خاک ته نشین شد. بیست میلی‌لیتر از مایع روئی را با پی پت بکشد و عملیات تقطیر روی آن انجام دهید. در صورتیکه مایع روئی کدر و یا دارای مواد معلق باشد تاثیری در میزان ازت آمونیاکی و نیتراته نخواهد داشت (برای پی پت نمودن چنین حالتی باید از پی پت نوک گشاد استفاده نمود).

۱۴- روش اندازه‌گیری ازت نیتراته با فنل دی سولفونیک اسید (منبع ۵):

اندازه‌گیری ازت نیتراته در خاک با فنل دی سولفونیک طبق واکنش زیر صورت می‌پذیرد.



محلول عصاره خاک که حاوی ازت نیتراته است باید قبلاً خشک شود تا واکنش بالا انجام پذیرد زیرا در محیط آبی این واکنش انجام نمی‌پذیرد، این ترکیب در محیط اسیدی بیرنگ در محیط قلیائی با استفاده از KOH و یا NH₄OH به رنگ زرد در می‌آید که با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر شدت رنگ زرد که معادل با میزان ازت نیتراته در خاک می‌باشد مورد سنجش قرار می‌گیرد.

مواد شیمیائی مورد نیاز:

تمام مواد شیمیائی مورد استفاده در اندازه‌گیری نیترات باید کاملاً عاری از یون نیترات باشد.

- ۱- آمونیاک شش نرمال.
- ۲- سولفات مس یک نرمال - مقدار ۱۲۵ گرم سولفات مس (CuSO₄ , 5H₂O) را توزین کرده در بالن ژوژه یک لیتری بعد از انحلال به یک لیتر برسانید.
- ۳- phenol 2,4-Disulphonic acid - ۲۵ گرم فنل خالص (رنگ کریستال سفید باشد) را در ۱۵۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ حل نمائید سپس ۷۵ میلی‌لیتر اسید سولفوریک دودزا (Fuming H₂SO₄) به آن بیفزائید و مخلوط نمائید و روی بن ماری بمدت دو ساعت حرارت دهید در خاتمه ماده فنل دی سولفونیک اسید C₆H₃OH (HSO₃)₂ بدست می‌آید که باید در ظرف قهوه‌ای نگهداری شود. (احتیاط نمائید این ماده بسیار خورنده Corrosive است.)
- ۴- سولفات نقره (Ag₂SO₄) - ۶ گرم سولفات نقره را توزین کرده در بالن ژوژه یک لیتری بعد از انحلال به یک لیتر برسانید.
- ۵- محلول استاندارد صد پی‌پی‌ام نیترات - مقدار ۰/۷۲۲۱ گرم نیترات پتاسیم (KNO₃) را دقیقاً با ترازوی حساس توزین نمائید سپس در بالن ژوژه یک لیتری بعد از انحلال به حجم یک لیتر برسانید این محلول شامل صد پی‌پی‌ام ازت نیتراته (NO₃-N) می‌باشد.
- ۶- محلول استاندارد ده پی‌پی‌ام - مقدار ۲۰ میلی‌لیتر از استاندارد صد پی‌پی‌ام را دقیقاً با پی‌پت کشیده در بالن ژوژه دویست میلی‌لیتر بریزید سپس به حجم برسانید.
- ۷- سری استانداردها - مقادیر ۲ و ۵ و ۱۰ و ۱۵ میلی‌لیتر از استاندارد ده پی‌پی‌ام را در دیش چینی تبخیر یا بشر صد میلی‌لیتر بریزید سپس روی بن ماری حرارت دهید تا خشک شود، با سری نمونه‌ها مرحله تشکیل رنگ زرد که توضیح داده خواهد شد ادامه دهید.

۸- محلول عصاره‌گیری - دوپست میلی‌لیتر سولفات مس را در یک لیتر سولفات نقره بریزید سپس حجم را با آب مقطر به ده لیتر برسانید، اگر کمتر از ده پی‌پی‌ام کلر در خاک موجود است امکان حذف سولفات نقره از محلول عصاره‌گیری وجود دارد. اگر بیشتر از ۰/۰۲ درصد کلر موجود است مثل خاکهای شور ۲/۲۵ گرم پودر سولفات نقره را بازاء هر یک درصد کلر با خاک قبل از اضافه نمودن محلول عصاره‌گیری مخلوط نمائید.

روش کار:

۵۰ گرم خاک (۲۵ گرم پیت) را توزین کرده در ظرف پلاستیکی دهانه گشاد درب دار ۵۰۰ میلی‌لیتر بریزید سپس مقدار ۲۵۰ میلی‌لیتر از محلول عصاره‌گیری به آن بیفزائید (همزمان با توزین خاک درصد رطوبت خاک را تعیین نمائید). سپس بمدت ده دقیقه شیکر نمائید، ۰/۴ گرم خاک هیدراکسید کلسیم Ca(OH)_2 به آن بیفزائید و ۵ دقیقه دیگر شیکر نمائید سپس یک گرم کربنات منیزیم اضافه کنید، استفاده از این دو ماده شیمیایی برای رسوب دادن مس و نقره و شفاف نمودن سوسپانسیون می‌باشد سوسپانسیون را با کاغذ صافی صاف نمائید. بیست میلی‌لیتر اولیه عصاره صاف شده را بیرون بریزید، (با نمونه‌ها بلانک تهیه شود) ده میلی‌لیتر از عصاره (۲۵ میلی‌لیتر اگر مقدار نیترات کمتر از ده پی‌پی‌ام باشد) و بلانک را پی پت نموده در دیش تبخیر هشت سانتی متر (با بشر صد میلی‌لیتر) بریزید روی بن ماری قرار دهید تا خشک شود. سپس نمونه و استانداردها و بلانک را خنک نموده و سه میلی‌لیتر فنل دی سولفونیک اسید اضافه نمائید (بوسط دیش اضافه شود) دیش را بچرخانید تا اسید تمام رسوب را بپوشاند، ده دقیقه بحال خود بگذارید بماند سپس ۱۵ میلی‌لیتر آب مقطر بیفزائید با بهم زن شیشه‌ای بهم بزینید تا تمامی رسوب حل شود، سپس آمونیاک شش نرمال به آرامی اضافه تا محیط قلیائی شده و رنگ زرد کامل ایجاد گردد، مجدداً سه میلی‌لیتر آمونیاک اضافه نمائید محتویات دیش را به بالن صد میلی‌لیتر انتقال داده سپس با آب مقطر به حجم برسانید، استانداردها به ترتیب شامل ۰/۲ و ۱/۵ و ۱ و ۱/۵ پی‌پی‌ام ازت نیتراته ($\text{NO}_3\text{-N}$) می‌باشند. مقدار جذب استانداردها و بلانک و نمونه‌ها را در طول موج 420 nm با دستگاه اسپکتروفتومتر مورد سنجش قرار دهید.

محاسبه:

$$50*(a-b) = \text{ppm}$$

a= عدد بدست آمده از منحنی استاندارد برای نمونه

b= عدد بدست آمده از منحنی استاندارد برای بلانک

تذکرات:

برای بعضی از خاکها که عصاره رنگی دارند (قبل از اضافه نمودن کربنات منیزیم و هیدراکسید کلسیم به سوسپانسیون خاک) سوسپانسیون خاک را بحال خود بگذارید تا ته نشین شود سپس از مایع روئی مقدار ۱۵۰

میلی لیتر را جدا کنید و مقدار $0/2$ گرم هیدراکسید کلسیم و $0/5$ گرم کربنات منیزیم به آن اضافه و بمدت پنج دقیقه شیکر نمائید. بعد از صاف نمودن برای مرحله رنگ سنجی از آن استفاده نمائید. در بعضی از خاکها (معمولاً خاکهای قلیائی) با روش ذکر شده رنگ عصاره از بین نمی‌رود. قبل از افزودن هیدراکسید کلسیم و کربنات منیزیم باید یک گرم کربن اکتیو را به صد میلی لیتر مایع روئی سوسپانسیون اضافه و بمدت پانزده تا بیست دقیقه شیکر نمائید اگر خاک آهکی است پنج میلی لیتر از محلول سولفات مس یک نرمال با کربن اکتیو به عصاره اضافه نمائید این عمل باعث می‌شود که کلوئیدهای کربن در موقع صاف نمودن نمونه، از محیط خارج شود.

۱۵- آماده نمودن و نگهداری نمونه خاک برای اندازه‌گیری ازت نیتراته و آمونیاکی و نیترونی (منبع ۶):

اندازه‌گیری ازت معدنی خاک بعلت تغییرات بیولوژیکی در مدت حمل و نگهداری دارای پیچیدگی و مشکلاتی می‌باشد. ایده آل ترین اندازه‌گیری ازت معدنی (نیتراته و آمونیاکی و نیترونی) زمانی است که سریعاً بعد از تهیه نمونه خاک انجام شود ولی بعلت حمل و آماده نمودن خاک معمولاً این موضوع امکان پذیر نمی‌باشد داروهای بیولوژیکی مختلف برای اضافه کردن به نمونه خاک جهت جلوگیری از فعالیت میکروارگانیسم‌ها توصیه شده اما این مواد تقریباً بدون تاثیر بوده و دخالت در اندازه‌گیری ازت معدنی دارند (Bremner 1965 , Storrier 1966 , Robinson 1977).

مهمترین روشهای توصیه شده برای نگهداری نمونه خاک قبل از اندازه‌گیری ازت معدنی، یخ زدن عمیق (Deep Freezing) نمونه خاک و یا خشک نمودن در درجه حرارت آزمایشگاه می‌باشد (Grasser 1958, Storrier, Westfal et al 1978, 1966). روشهای ارائه شده بسیار پیچیده و مغشوش است مثلاً گاسرو برمنر و نلسن (Bremner 1972, Gasser 1958, Nelson 1972) اظهار می‌دارند که نمونه خاک اگر بصورت عمیق یخ زده شود تغییرات کمی در مقدار یونهای قابل تبادل و غیر تبادل آمونیوم و نیترات با گذشت زمان دارد در حالیکه آلن و گریم شاو (1962) اظهار می‌دارند یخ زدن نمونه خاک در (۱۵-) درجه سانتیگراد تغییرات قابل توجهی در مقدار آمونیوم قابل تبادل و تغییرات کمتری در مقدار نیترات دارد، وست فال و همکاران در سال 1978 اظهار می‌دارند اگر نمونه خاک در ۷- درجه سانتیگراد نگهداری شود تغییرات کمی در مقدار $\text{NO}_3\text{-N}$ دیده می‌شود. خشک نمودن خاک در هوای آزاد مقدار آمونیوم قابل تبادل و یونهای $\text{NO}_3\text{-N}$ را افزایش می‌دهد. ^۱ سلمر و اولسن و همکاران (1971) تغییرات کمی در مقدار ازت معدنی خاکی که در هوای آزاد خشک شده و مدت یکسال از نگهداری آن گذشته بود مشاهده نمودند. روش مناسب برای آماده نمودن خاک جهت اندازه‌گیری ازت معدنی ($\text{NO}_2\text{-}, \text{NH}_4\text{+}, \text{NO}_3\text{-}$) خشک نمودن در هوای آزاد عاری از گاز NH_3 در درجه حرارت آزمایشگاه می‌باشد، اگر درجه حرارت بالا باشد (بیشتر از ۵۵ درجه سانتیگراد) مقدار آمونیوم تبدالی افزایش می‌یابد ^۲. خاک را بعد از خشک کردن در شرایط ذکر شده در ظرف پلاستیکی یا شیشه‌ای دردار نگهداری شود. بعضی از بررسیها نشان می‌دهد نگهداری خاک در ظرفهای کاغذی باعث افزایش قابل توجهی در مقدار ازت آمونیاکی قابل تبادل و غیر قابل تبادل می‌گردد.

1-Nelson and Bremner 1972

2-Nelson and Bremner 1972

۱۶- اندازه‌گیری میکروالمنتهای Cd, Ni, Cu, Fe, Mn, Zn قابل جذب در خاک با روش DTPA (منبع**:۶)**

روش اندازه‌گیری میکروالمنتهای با روش DTPA توسط لیندسی ونورول (Lindsay and Norvell 1978) بررسی و مورد تایید قرار گرفت در این روش میکروالمنتهای آهن، منگنز، روی و مس با DTPA کلات با ثباتی تشکیل و هم‌زمان DTPA با نیکل و کادمیوم نیز کلات تشکیل می‌دهد که امکان اندازه‌گیری میکروالمنتهای در عصاره، فراهم می‌شود. استفاده از کلرور کلسیم ۰/۰۱ مول برای اینست که محیط عصاره‌گیری با کلرور کلسیم در تعادل باشد در نتیجه از حلالیت کربنات کلسیم در خاکهای آهکی جلوگیری نماید.

مواد شیمیایی مورد لزوم:

۱- محلول عصاره‌گیری در اتیلن تری آمین پنتا استیک اسید
(Titriplex V) (DTPA) ($C_{14}H_{23}N_3O_{10}$) ۰/۰۰۵ مول و ۰/۰۱ مول کلرور کلسیم و ۰/۱ مول تری اتانل آمین [TEA, (HOCH₂CH₂)₃N] در pH=7.3 - مقدار ۱۴۹/۲ گرم تری اتانل آمین خالص (Guaranteed Reagent) و ۱۹/۶ گرم DTPA و ۱۴/۷ گرم کلرور کلسیم ($CaCl_2, 2H_2O$) را در دوپست میلی لیتر آب مقطر حل حجم را به نه لیتر و pH را با اسید کلرئیدریک نرمال روی (7.3 ± 0.05) تنظیم نمائید سپس حجم را به ده لیتر برسانید از این محلول می‌توان چندین ماه استفاده نمود. گاهگاهی باید pH کنترل شود زیرا pH رل مهمی در عصاره‌گیری دارد.

۲- تهیه محلول استاندارد - اگر محلولهای استاندارد اولیه بصورت تیترازول در دسترس نباشد باید اقدام به تهیه استاندارد طبق روش زیر نمود.

۱- 1000 ppm نیکل - یک گرم از فلز نیکل را در پنجاه میلی لیتر اسید نیتریک یک به یک (یک حجم آب مقطر + یک حجم اسید) با دقت حل سپس با آب مقطر به حجم یک لیتر برسانید.

۲- 1000 ppm مس - یک گرم فلز مس را دقیقاً توزین در پنجاه میلی لیتر اسید نیتریک یک به یک حل سپس با آب مقطر به حجم یک لیتر برسانید.

۳- 1000 ppm کادمیوم - یک گرم از فلز کادمیوم را دقیقاً توزین در پنجاه میلی لیتر اسید کلرئیدریک یک به یک حل سپس به حجم یک لیتر برسانید.

۴- 1000 ppm روی - یک گرم فلزروی را در پنجاه میلی لیتر اسید کلرئیدریک یک به یک دقیقاً حل سپس به حجم یک لیتر برسانید.

۵- 1000 ppm آهن - یک گرم سیم آهن (Analytical reagent grade) (Fe wire) را درصد میلی لیتر اسید سولفوریک ۳/۵ نرمال با حرارت ملایم حل سپس به حجم یک لیتر برسانید.

مقدار عنصر موجود در سری استانداردها بستگی به حساسیت دستگاه دارد. صد پی پی ام استاندارد را از هزار پی پی ام می توان ساخت سپس اقدام به تهیه صفر تا پنج پی پی ام یا صفر تا ده پی پی ام (زمانی که دستگاه اتمیک آسربشن اسپکترومتری با گاز استیلین کار کند) سری استانداردها نمود. از استاندارهای ذکر شده در کاتالوگ دستگاه فوق الذکر نیز می توان استفاده نمود.

۶- 1000 ppm منگنز - ۳/۰۷۶ گرم سولفات منگنز ($MnSO_4 \cdot H_2O$) را دقیقاً توزین در حدود دوپست میلی لیتر آب مقطر حل سپس ۱/۵ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ اضافه و در بالن ژوژه به حجم یک لیتر برسانید هر میلی لیتر از این محلول حاوی یک میلی گرم منگنز می باشد.

روش کار:

ده گرم خاک را توزین نموده در ارلن مایر (Conical flask) ۱۲۵ میلی لیتر بریزید بیست میلی لیتر از محلول DTPA به آن اضافه در ظرف (در ظرف پلاستیکی باشد) را بسته دو ساعت شیکر (با شیکر دورانی مدل Buhler SM) آلمانی روی درجه ۶ با شیکر دورانی مدل LKA WeRK KS 580 روی درجه دوپست و پنجاه و با شیکر دورانی مدل GFL روی درجه صدو چهل و پنج) نموده سپس با کاغذ صافی واتمن 42 صاف نمائید.

در این عصاره می توان روی و آهن و منگنز و مس و کادمیوم و نیکل را با دستگاه اتمیک آسربشن اسپکترومتری قرائت نمود.

تذکرات:

- ۱- در این روش مدت زمان شیکر و سرعت شیکر و شکل ظرف عصاره گیری باید در تمام آزمایشگاهها یکنواخت باشد مخصوصاً در اندازه گیری آهن بسیار موثر است.
- ۲- اگر سنجش مقدار منگنز در یک یا دو روز انجام نشود برای جلوگیری از رشد باکتری باید نمونه عصاره را در یخچال نگهداشت.
- ۳- این روش برای خاکهای آهکی و نزدیک به خنثی توصیه می شود البته برای تخمین میکرو المنت در خاکهای اسیدی نیز مورد استفاده قرار می گیرد.
- ۴- در این روش از چوب پنبه لاستیکی و وسایل فلزی نباید استفاده نمود.
- ۵- تمام ظروف بعد از اندازه گیری میکرو المنتها باید با اسید کلرئیدریک ($HCl/water$ 1:12) تقریباً نرمال شستشو داد.
- ۶- برای تهیه استانداردها لازم است از آب مقطر بدون یون (Deionized Water) استفاده نمود.

۱۷- اندازه‌گیری بر (B) قابل جذب در خاک (منبع ۶):

بر بصورت اکسی آنیون (oxyanion) در سیلیکاتهای معدنی یافت می‌شود مقدار بر در قشر کره زمین تقریباً ده میکرو گرم، در سنگهای آذرین از ۵ تا ۲۵ میکرو گرم در گرم، در سنگهای رسوبی ۲۰ تا ۱۰۰ میکروگرم در گرم و در سنگ رس دریائی (Marine shales) بطور متوسط صد میکروگرم در گرم (Krauskopf 1972) یافت می‌شود. بر بیشتر بصورت ساختمان کریستالی در خاک دیده می‌شود. روشهای مختلف عصاره‌گیری برای تعیین بر قابل جذب در خاک توصیه گردیده، روش عصاره‌گیری با آب توسط ریسنر و همکاران و فرار (Reisenauer et al 1973, Farrar 1975) توصیه و بطور وسیعی مورد استفاده قرار می‌گیرد بطور مثال برای اندازه‌گیری کمبود بر در خاک از عصاره‌گیری با آب داغ (Berger and truog 1939, Dible rt at 1954) و برای اندازه‌گیری سمیت بر در خاک از عصاره اشباع خاک استفاده می‌شود (U. S. Salinity laboratory 1954) بدلیل پائین بودن مقدار بر در آب و خاک و نبات روش اسپکتروفتومتری توصیه و در چهار روش بشرح زیر مورد استفاده قرار می‌گیرد.

- ۱- روش کارمین^۱
- ۲- روش کورکامین^۲
- ۳- روش تغییر یافته کورکامین ————— ن با استفاده از 2-ethyl-1,3-hexanediol^۳
- ۴- روش آزومتین اچ – (Azomethine-H) بعنوان ماده کمپلکس کننده اسید بوریک در محیط آبی (aquous media) مورد استفاده قرار می‌گردد.^۴

در آزمایشگاههای موسسه تحقیقات خاک و آب برای اندازه‌گیری بر در عصاره اشباع و آب داغ از روش کورکامین و آزومتین استفاده می‌شود.

۱۷-۱- عصاره‌گیری با آب داغ:

این روش توسط برگر و تروگ^۵ تشریح و تغییراتی توسط دیبل و همکاران و ویروبیکر^۶ در آن داده شده است روشهای مختلفی برای اندازه‌گیری و تعیین عکس العمل گیاه به بر در خاک وجود دارد.

1-Halcher and Wilcox 1950

2-Dible et al 1954

3- Goldman et al 1975

4- Shanina et al 1967

5- Berger and Truog 1939

6-Dible et al 1975, Wear 1965, Baker 1964

اما روش عصاره‌گیری با آب داغ بنظر میرسد بطور وسیعی مورد استفاده قرار می‌گیرد (Reisenauer et al 1973, Farrar 1975) این روش برای تعیین عکس العمل محصولات زیادی به بر در خاک مورد استفاده قرار گرفته و استانداردهای واقعی برای تفسیر در دسترس می‌باشد. عصاره‌گیری بر با آب داغ در خاک برای اندازه‌گیری بر قابل جذب می‌باشد.

وسایل مورد نیاز:

- ۱- ظروف شیشه‌ای بدون بر یا ظروف پیرکس یا پلاستیکی
- ۲- تقطیر برگردان (Reflux condenser)
- ۳- دیش تبخیر چینی

محلولهای مورد نیاز:

- ۱- سوسپانسیون هیدراکسید کلسیم $[Ca(OH)_2]$ - ۰/۴ گرم هیدرواکسید کلسیم (Guaranteed Reagent) را توزین کرده در بالن ژوژه صد میلی‌لیتر به حجم برسانید.
- ۲- اسید کلرئیدریک ۰/۱ نرمال - ۸/۱ میلی‌لیتر اسید کلرئیدریک غلیظ خالص را در ۹۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل بعد از سرد شدن به حجم یک لیتر برسانید.
- ۳- کلرور کلسیم ۰/۰۱ مول - ۱/۱۱ گرم کلرور کلسیم ($CaCl_2$) بدون آب در ۹۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل سپس به حجم یک لیتر برسانید.

روش کار:

۲۰ گرم خاک خشک شده در هوای آزاد را در بالن ته صاف دوپست و پنجاه میلی‌لیتر ریخته چهل میلی‌لیتر کلرور کلسیم ۰/۰۱ مول به آن اضافه سپس به سیستم تقطیر برگردان آنرا وصل نمائید جریان آب را در سیستم برقرار و نمونه‌ها را حرارت داده تا جوشش اولیه ایجاد شود، با دقت بمدت پنج دقیقه جوشش را ادامه دهید، سپس نمونه را سرد و صاف نمائید بیست میلی‌لیتر از عصاره را در دیش یا بوتله تبخیر بریزید دو میلی‌لیتر هیدراکسید کلسیم به آن اضافه سپس حرارت دهید تا نمونه خشک شود برای از بین بردن مواد آلی به آرامی نمونه را روی شعله حرارت دهید بعد از سرد شدن پنج میلی‌لیتر اسید کلرئیدریک ۰/۱ نرمال اضافه با بهم زن شیشه‌ای ته لاستیکی (Rubber Policeman) رسوب را بهم زده تا حل شود یک میلی‌لیتر از این عصاره برای اندازه‌گیری بروش کورکامین استفاده شود.

۲-۱۷- روش کورکامین:

اصول - اساس روش بر تشکیل ترکیب رنگی بین اسید بوریک و اسید اگزالیک و کورکامین تا مرحله خشک شدن می‌باشد که این ترکیب در الکل حل و شدت رنگ ایجاد شده Rosacyanine معادل با غلظت بر در عصاره می‌باشد. در این روش ۰/۱ تا ۲ میکروگرم بر در میلی‌لیتر مورد سنجش قرار می‌گیرد.

مواد شیمیائی مورد نیاز:

- ۱- محلول کورکامین اسید اگزالیک - ۰/۰۴ گرم کورکامین (نرم کوبیده شده) و پنج گرم اسید اگزالیک در حدود ۸۰ میلی‌لیتر الکل اتیلیک ۹۵ درصد حل سپس با الکل به حجم صد میلی‌لیتر برسد. این محلول اگر در ظرف تیره و یخچال نگهداری شود تا یک هفته قابل استفاده می‌باشد.
- ۲- الکل اتیلیک ۹۵ درصد خالص
- ۳- محلول استاندارد بر - ۰/۲۸۶ گرم اسید بوریک (H_3BO_3) (Guaranteed Reagent) را توزین در ۸۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل سپس حجم را دقیقاً به یک لیتر برسانید. هر میلی‌لیتر این محلول حاوی پنجاه میکروگرم بر می‌باشد.

سری استاندارد:

مقدار ۰/۲ و ۰/۵ و ۱ و ۲ و ۴ میلی‌لیتر از محلول پنجاه میکروگرم بر را دقیقاً در بالن ژوژه صد میلی‌لیتر ریخته به حجم برسانید این محلولها به ترتیب شامل ۰/۱ و ۰/۲۵ و ۰/۵ و ۱ و ۲ میکروگرم بر در میلی‌لیتر می‌باشد. از آب مقطر برای استاندارد صفر پی‌پی‌ام استفاده شود.

روش کار:

یک میلی‌لیتر از عصاره خاک (شامل ۰/۱ تا ۲ میکروگرم بر در میلی‌لیتر باشد) و سری استانداردها و بلانک را پی پت کرده در داخل دیش (Procelain evaporating dish) ریخته سپس چهار میلی‌لیتر محلول کورکامین اسید اگزالیک به آن اضافه و مخلوط نمائید روی حمام آب (بن ماری) آنرا قرار داده روی 55+3 درجه سانتیگراد آنرا حرارت دهید تا خشک شود بعد از خشک شدن، نمونه بمدت پانزده دقیقه روی بن ماری بماند سپس آنرا در حرارت آزمایشگاه خنک کرده و مقدار ۲۵ میلی‌لیتر الکل اتیلیک ۹۵ درصد اضافه و با بهم زن شیشه‌ای (انتهای لاستیکی) بهم زده تا تمام محتویات دیش حل شود و رنگ کامل ایجاد گردد. سپس با کاغذ صافی شماره دو صاف نموده و مقدار جذب را در طول موج 540 nm با دستگاه اسپکتروفتومتر قرائت نمائید. بعد از چک نمودن دستگاه، سری استانداردها قرائت سپس نمونه‌ها مورد سنجش قرار گیرد. با ترسیم منحنی استانداردها میزان بر موجود در نمونه از روی منحنی استاندارد محاسبه می‌شود.

محاسبه برای اندازه‌گیری بر در آب داغ:

$$\text{در خاک } (a-b) / 2 = \text{ppm B}$$

a= عدد بدست آمده از منحنی برای نمونه عصاره

b= عدد بدست آمده از منحنی برای نمونه بلانک

۳-۱۷- اندازه‌گیری بر در عصاره اشباع:

غلظت بر در عصاره اشباع خاک در زمینهای زیر کشت از ۰/۱ تا ۱۰ میکرو گرم در میلی لیتر (ppm) می‌باشد.

مواد شیمیائی مورد نیاز:

- ۱- سوسپانسیون هیدراکسید کلسیم $[Ca(OH)_2]$ - ۰/۴ گرم هیدراکسید کلسیم در بالن ژوژه صد میلی لیتر بریزید، به حجم برسانید.
- ۲- اسید کلرئیدریک ۰/۱ نرمال - ۸/۱ میلی لیتر اسید کلرئیدریک خالص را در ۹۵۰ میلی لیتر آب مقطر بریزید بعد از بهم زدن و خنک شدن به حجم یک لیتر برسانید.

روش کار:

حدود چهارصد گرم خاک را در کاپ گل اشباع بریزید و در حال بهم زدن آب مقطر اضافه کنید تا خاک خیس شود (اشباع نشود) در کاپها را گذاشته بمدت دو ساعت بحال خود قرار داده سپس آنها را با آب مقطر اشباع کنید، بمدت چهار ساعت بحال خود قرار داده یا بمدت یک شبانه روز نگه دارید بعد از سپری شدن مدت زمان لازم، گل را بهم زده و مجدداً اشباع نمائید.

گل را در قیف بوختر بریزید و با وصل کردن سیستم به پمپ خلاء عصاره خاک را در ظرفهای مخصوص جمع آوری نمائید. مقدار ده میلی لیتر از عصاره اشباع را در دیش تبخیر ریخته و دو میلی لیتر سوسپانسیون هیدراکسید کلسیم اضافه سپس تا مرحله خشک کردن حرارت داده و بعد به آرامی روی شعله، نمونه را حرارت دهید تا مواد آلی آن تخریب شود، در حرارت اطاق آنرا خنک کرده و مقدار پنج میلی لیتر اسید کلرئیدریک ۰/۱ نرمال اضافه و محتویات ظرف را با بهم زن شیشه‌ای (انتهای لاستیکی) حل و مخلوط نمائید. یک میلی لیتر از این عصاره و استانداردها و بلانک را پی پت کرده در داخل دیش تبخیر چینی بریزید سپس چهارمیلی لیتر کورکامین و اسید اگزالیک به آن اضافه و مخلوط نمائید، روی حرارت حمام ماری آنرا قرار داده در 3+55 درجه

سانتیگراد حرارت دهید تا خشک شود، بعد از خشک شدن نمونه بمدت پانزده دقیقه روی بن ماری باقی بماند سپس آنرا در حرارت آزمایشگاه خنک نموده و مقدار ۲۵ میلی لیتر الکل اتیلیک ۹۵ درصد اضافه و با بهم زن شیشه‌ای (انتهای لاستیکی) بهم زده تا محتویات دیش حل شود و رنگ کامل ایجاد گردد، سپس با کاغذ صافی شماره دو واتمن صاف نموده و مقدار جذب را در طول موج 540 nm با دستگاه اسپکتروفتومتر قرائت نمائید. قبل از قرائت نمونه‌ها دستگاه را تنظیم نموده، سری استانداردها را قرائت سپس نمونه‌ها را مورد سنجش قرار دهید. با نمونه‌ها باید یک نمونه بلانک تهیه شود.

محاسبه برای اندازه‌گیری بر در عصاره اشباع:

$$\text{در عصاره اشباع} \quad (a-b) / 2 = \text{ppm B}$$

a= عدد بدست آمده از منحنی برای نمونه عصاره

b= عدد بدست آمده از منحنی برای نمونه بلانک

۱۷-۴- اندازه‌گیری بر (B) قابل جذب بروش آزموتین اچ در عصاره اشباع یا عصاره خاک با آب داغ:

اصول _ آزموتین اچ با اسید بوریک کمپلکس رنگی در محیط آبی (aqueous media) ایجاد می‌نماید. اندازه‌گیری بر با این روش سریع و دقیق و مناسب تر از روشهای کارمین و کورکامین می‌باشد. و برای اندازه‌گیری بر در خاک و گیاه و کود و لجن و آب می‌توان از آن استفاده نمود (Wolf (1971,1974). مقادیر ۰/۲ تا ده میکرو گرم در میلی لیتر را می‌توان مستقیماً با این روش مورد سنجش قرار داد.

مواد شیمیائی مورد لزوم:

۱- محلول بافر - ۲۵۰ گرم استات آمونیوم (NH_4OAC) و پانزده گرم اتیلین دی تترا استیک اسید دی سدیم (EDTA Disodium) در ۴۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل به آرامی ۱۲۵ میلی لیتر اسید استیک غلیظ اضافه و مخلوط نمائید.

۲- آزو متین اچ - ۱/۴۵ گرم آزموتین اچ در صد میلی لیتر اسید اسکوروبیک (L-Ascorbic acid) یک درصد این محلول برای یک هفته تهیه در یخچال نگهداری شود.

۳- محلول استاندارد بر - ۰/۱۱۴ گرم اسید بوریک (H_3BO_3) را توزین در بالن ژوژه یک لیتری ریخته پس از حل شدن در حدود ۷۰۰ میلی لیتر آب مقطر، حجم را به یک لیتر برسانید، این محلول شامل بیست میکرو گرم بر در میلی لیتر (20 ppm) می‌باشد.

۴- سری استاندارد: از محلول استاندارد 20 ppm مقادیر ده و بیست و سی و چهل و پنجاه میلی‌لیتر را در بالن ژوژه صد میلی‌لیتر بریزید، سپس با آب مقطر به حجم برسانید. این محلول شامل دو و چهار و شش و هشت و ده میکروگرم در میلی‌لیتر (ppm) بر می‌باشد. برای صفر استاندارد از آب مقطر استفاده نمائید.

روش کار:

یک میلی‌لیتر از بلانک و نمونه عصاره (عصاره با آب داغ یا عصاره اشباع خاک) و سری استانداردها را در لوله پلاستیکی ده میلی‌لیتر ریخته و دو میلی‌لیتر محلول بافر به آن اضافه و مخلوط نمائید. سپس دو میلی‌لیتر آزموتین اچ اضافه و کاملاً مخلوط نمائید، بعد از سی دقیقه مقدار جذب نور نمونه‌ها را در طول موج 420 nm مورد سنجش قرار دهید. بعد از کنترل نمودن دستگاه نمونه‌های استاندارد را قرائت سپس اقدام به سنجش نمونه‌های عصاره نمائید. با هر سی نمونه یک بلانک تهیه گردد. (با توجه به امکانات آزمایشگاه در صورت نیاز به عصاره بیشتر، می‌توانید مقادیر عصاره و استاندارد و بافر و آزموتین اچ را افزایش دهید.)

محاسبه در اندازه‌گیری بر (B) بروش آزموتین اچ در عصاره‌گیری با آب داغ:

$$(a-b) / 2 = \text{ppm B} \quad \text{در خاک}$$

a= عدد بدست آمده از منحنی برای نمونه عصاره

b= عدد بدست آمده از منحنی برای نمونه بلانک

محاسبه در اندازه‌گیری بر (B) در عصاره اشباع:

$$(a-b) / 2 = \text{ppm B} \quad \text{در عصاره اشباع}$$

a= عدد بدست آمده از منحنی برای نمونه عصاره

b= عدد بدست آمده از منحنی برای نمونه بلانک

تذکر: در اندازه‌گیری بر نیازی به ظروف بدون بر نمی‌باشد می‌توان از ظروف پلاستیکی یا پیرکس استفاده نمود. در روی محور Xها مقادیر اولیه استانداردها قید گردد.

۱۸- اندازه‌گیری اسیدیته قابل تبادل (منبع ۴):

اسیدیته قابل تبادل مجموع هیدروژن و آلومینیوم قابل تبادل می‌باشد، نمونه خاک با محلول یک مول کلرور پتاسیم عصاره‌گیری سپس مقدار $Al+H$ با اسید کلرئیدریک مورد سنجش قرار می‌گیرد، در این روش مقدار آلومینیوم قابل تبادل نیز اندازه‌گیری می‌شود.

محلولهای شیمیائی مورد نیاز:

- ۱- کلرور پتاسیم یک مول - مقدار $۷۴/۵۶$ گرم کلرور پتاسیم (KCl) را توزین در بالن ژوژه یک لیتری حل سپس به حجم برسانید.
- ۲- محلول استاندارد ۱۰۰۰ پی‌پی‌ام آلومینیوم - مقدار یک گرم از فلز یا سیم آلومینیوم را دقیقاً توزین در سی میلی‌لیتر کلرئیدریک شش نرمال حل سپس در بالن ژوژه یک لیتری به حجم برسانید. اگر تیترازول استاندارد هزار پی‌پی‌ام آلومینیوم در دسترس باشد می‌توان طبق دستورالعمل همراه از آن استفاده نمود.
- ۳- استاندارد اسید کلرئیدریک $۰/۰۲۵$ مول - از تیترازول $۰/۱$ مول اسید کلرئیدریک استفاده شود (طبق دستورالعمل همراه تیترازول) مقدار پنجاه میلی‌لیتر از اسید کلرئیدریک $۰/۱$ نرمال را دقیقاً با پی پت به بالن ژوژه دویست میلی‌لیتر انتقال دهید سپس به حجم برسانید.
- ۴- هیدراکسید سدیم $۰/۰۲۵$ مول - مقدار یک گرم سود را توزین در بالن ژوژه یک لیتری بعد از انحلال به حجم برسانید، فاکتور این محلول را با استاندارد اسید کلرئیدریک $۰/۰۲۵$ مول تعیین نمایید (بعد از نگهداری هیدراکسید سدیم $۰/۰۲۵$ مول مجدداً باید تعیین فاکتور شود).
- ۵- معرف فنل فتالئین $۰/۱$ درصد - مقدار صد میلی‌گرم فنل فتالئین درصد میلی‌لیتر اتانول (الکل سفید) .

روش کار:

در روی بالن ژوژه صد میلی‌لیتر قیف قرار داده در آن کاغذ شماره ۴۲ واتمن بگذارید ده گرم خاک را توزین با دقت در داخل کاغذ صافی (باید خشک باشد) بریزید (دو بلانک همراه نمونه‌ها تهیه گردد) سپس صد میلی‌لیتر کلرور پتاسیم را در مقادیر ده میلی‌لیتری بفواصل ۱۵ دقیقه روی نمونه خاک به آرامی و دقت بریزید (شستشوی خاک $۲/۵$ ساعت طول خواهد کشید) بعد از اتمام شستشو قیف را برداشته بالن را با کلرور پتاسیم یک مول به حجم برسانید. ۲۵ میلی‌لیتر از عصاره را در ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتر بریزید دو تا سه قطره معرف فنل فتالئین اضافه سپس با سود $۰/۰۲۵$ نرمال تیترا نمائید تا رنگ صورتی شود (یک دقیقه صبر کنید) در اثر رسوب هیدراکسید آلومینیوم رنگ صورتی ممکن است کمرنگ شود در این حالت چند قطره فنل فتالئین اضافه نمائید، اگر از دستگاه Automatic titrator برای تیتراسیون عصاره استفاده می‌شود انتهای تیتراسیون در $pH=7.8$ خواهد بود.

محاسبه:

$$\text{me/100 g soil} = (a-b) * M * 4 * 100 * (\text{mcf/S}) \quad (\text{Exchangeable Acidity})$$

a= میلی لیتر سود مصرفی برای نمونه عصاره

b= میلی لیتر سود مصرفی برای نمونه بلانک

M= مولاریته محلول سود

S= وزن خاک خشک شده در هوای آزاد

$$\text{Mcf} = \text{Moisture Correction Factor} = (100 + \% \text{ moisture}) / 100$$

که در این رابطه عدد 4 از این معادله بدست می آید :

$$4 = \frac{100}{25} = \frac{\text{Percolate Volume (حجم کل عصاره)}}{\text{Pipetted Volume (مقدار عصاره انتخاب شده جهت تیتراسیون)}}$$

در صورت نیاز، درصد رطوبت خاک در ۱۰۵ درجه سانتیگراد تعیین گردد.

۱-۸-۱- اندازه گیری آلومینیوم قابل تبادل با دستگاه اتمیک ابسربشن اسپکترومتر:

محلول هزار پی پی ام آلومینیوم را به پانصد پی پی ام رقیق نمائید سپس از این محلول به ترتیب ۰ و ۵ و ۱۰ و ۱۵ و ۲۰ و ۲۵ میلی لیتر در بالن ژوژه ۲۵۰ میلی لیتر پی پت کنید، به هر کدام از این بالنها ۱۲۵ میلی لیتر کلرورپتاسیم یک مول اضافه و به حجم برسانید و کاملاً مخلوط نمائید این محلولها شامل ۰ و ۱۰ و ۲۰ و ۳۰ و ۴۰ و ۵۰ پی پی ام آلومینیوم خواهد بود. مقدار پنج میلی لیتر از عصاره استفاده شده در اندازه گیری اسیدیته قابل تبادل را در لوله آزمایش بریزید سپس پنج میلی لیتر آب مقطر اضافه و کاملاً مخلوط نمائید مقدار غلظت آلومینیوم را با دستگاه اتمیک ابسربشن اسپکترومتری در طول موج 309.3 nm با استفاده از گاز استیلن یا اکسید ازت Nitrous oxide مورد سنجش قرار دهید.

محاسبه:

$$\text{EX. AL me/100 gr soil} = \text{mcf} * 2.22 * (a-b) / s$$

a= مقدار آلومینیوم در عصاره یک به یک بر حسب پی پی ام

b= مقدار آلومینیوم در بلانک بر حسب پی پی ام

$$2.22 = (2 * 100) / (10 * 8.99)$$

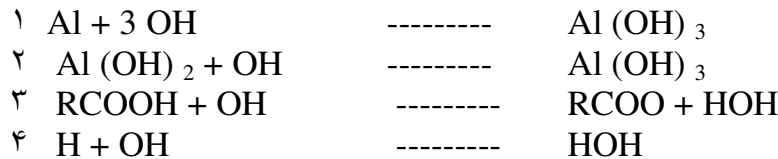
وزن اکی والان Al = 8.99

S = مقدار خاک خشک شده در هوای آزاد

$$M_{cf} = (100 + \% \text{ moisture}) / 100$$

۱۹- اندازه‌گیری اسیدیت و آلومینیوم قابل تبادل بروش تیتراسیون (منبع ۶):

اسیدیت قابل تبادل از چهار واکنش می‌تواند سرچشمه بگیرد. اول یونهای هیدروژن ایجاد شده در اثر هیدرولیز یون Al تبادل، دوم در اثر هیدرولیز یونهای آلومینیومی که قبلاً مقداری هیدرولیز شده است، سوم از گروههای ضعیف اسیدی مواد آلی خاک چهارم هیدروژن قابل تبادل موجود در خاک. این واکنشها را می‌توان بامحلولی که شامل یون هیدروکسیل اضافی باشد بصورت زیر نشان داد.



در خاکهایی که دارای pH بیشتر از ۵/۵ باشند واکنش ۲ و ۳ در کمتر از ۵/۵ واکنش ۱ و در pH زیر چهار واکنش ۴ مهم هستند.

در این روش، عصاره‌گیری با کلرور پتاسیم یک نرمال انجام و مقدار کل اسیدیت قابل تبادل و آلومینیوم تبدالی جداگانه با تیتراسیون مورد سنجش قرار می‌گیرد.

محلولهای شیمیائی مورد نیاز:

- ۱- کلرور پتاسیم یک نرمال - مقدار ۷۴/۵۶ گرم کلرور پتاسیم را توزین در بالن ژوژه یک لیتری به حجم برسانید.
- ۲- محلول کمپلکس کننده آلومینیوم KF یک نرمال - مقدار ۵۸/۱ گرم KF را توزین در بالن ژوژه یک لیتری به حجم برسانید با استفاده از فنل فتالین، با سدیم هیدروکساید تیتراسیون نمائید.
- ۳- اسید کلریدریک ۰/۱ نرمال که باید تعیین فاکتور شود.
- ۴- هیدراکسید سدیم ۰/۱ نرمال که باید تعیین فاکتور شود.
- ۵- محلول فنل فتالین - یک گرم فنل فتالین در صد میلی لیتر اتانول.

روش کار:

ده گرم خاک را توزین ۲۵ میلی لیتر کلرور پتاسیم یک نرمال اضافه و بهم بزنید، بمدت سی دقیقه بحال خود بماند سپس نمونه را در داخل قیف بوختر که دارای کاغذ صافی و روی ارلن خلاء ۲۵۰ میلی لیتر قرار دارد خالی و صاف نمائید. مقدار ۱۲۵ میلی لیتر کلرور پتاسیم را در مقادیر ۲۵ میلی لیتر از روی نمونه عبور دهید و به عصاره بدست آمده چهار تا پنج قطره فنل فتالین بیفزائید، و با سود ۰/۱ نرمال تیتراسیون تا رنگ عصاره به صورتی پایدار تبدیل شود. با نمونه‌ها ۱۵۰ میلی لیتر KCl بعنوان بلانک با سود ۰/۱ نرمال تیتراسیون گردد.

محاسبه:

$$\text{meq kCl Acidity} = \frac{N * 100 * (\text{میلی لیتر سود مصرفی برای بلانک} - \text{میلی لیتر سود مصرفی برای نمونه})}{\text{وزن خاک}}$$

N = فاکتور سود مصرفی

۱-۱۹-۱ اندازه گیری آلومینیوم قابل تبادل با استفاده از تیتراسیون:

به همان عصاره ای که در مرحله اندازه گیری اسیدیته قابل تبادل مورد سنجش قرار گرفت ده میلی لیتر KF اضافه نمائید سپس با اسید کلرئیدریک ۰/۱ نرمال تا ناپدید شدن رنگ صورتی تیتراسیون نمائید، بمدت سی دقیقه صبر کنید سپس مقداری دیگر اسید کلرئیدریک ۰/۱ نرمال اضافه تا پایان تیتراسیون بصورت صاف و شفاف ظاهر شود.

محاسبه:

$$\text{meq KCl EX. Al/100g Soil} = (\text{مقدار اسید کلرئیدریک مصرفی}) * N * ۱۰۰ / \text{وزن خاک}$$

N = نرمالیه اسید کلرئیدریک مصرفی

$$\text{Meq EX. H/100g soil} = \text{KCl Acidity} - \text{KclEX. Al}$$

۲۰- تعیین درصد ذرات خاک (Clay , Silt , Sand) (منبع ۸) :

برای اندازه‌گیری درصد ذرات خاک از روش هیدرومتر استفاده می‌گردد در این روش ذرات کوچکتر از دو میکرون رس یا clay و ذرات بین ۲۰ تا ۵۰ میکرون لای یا silt و ذرات بین ۵۰ تا ۲۰۰۰ میکرون شن یا sand مورد سنجش قرار می‌گیرد.

محلولهای مورد نیاز:

۱- هگزا متافسفات سدیم (پلی فسفات) و کربنات سدیم - ۴۰ گرم پودر هگزامتافسفات سدیم $(\text{PO}_3\text{Na})_6$ را به آرامی به حدود هشتصد میلی لیتر آب مقطر ضمن بهم زدن بیفزائید و ده گرم کربنات سدیم به آن اضافه، بعد از انحلال کامل به حجم یک لیتر برسانید.

روش کار:

برای تعیین درصد ذرات خاک باید رطوبت خاک را در حرارت ۱۱۰ درجه سانتیگراد محاسبه و بر اساس آن خاک توزین شود. مقدار ده گرم خاک را در تین فلزی و بمدت بیست و چهار ساعت در حرارت ۱۱۰ درجه سانتیگراد در آن قرار دهید بعد از سرد شدن مقدار درصد رطوبت را بر اساس خاک خشک شده در آن محاسبه و در توزین خاک مقدار رطوبت باید تاثیر داد شود.

پنجاه گرم خاک را توزین (بااضافه مقدار رطوبت برای پنجاه گرم) در ظرف پلاستیکی یک لیتری ریخته پنجاه میلی لیتر محلول کالگون و حدود سیصد میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه سپس آنرا بمدت ۶ ساعت شیکر نمائید یا بمدت پنج دقیقه با بهم زن برقی یا آرتیاتور آن را بهم بزنید. محتویات ظرف را دقیقاً به داخل سیلندر مکانیکی یک لیتری (لبه سیلندر بدون انحراف و چین خوردگی باشد) منتقل نمائید. بعد از شستشوی کامل مواد بداخل سیلندر، آنرا با آب مقطر به حجم یک لیتر برسانید. سیلندر در روی میز مسطح و بدون لرزش قرار داده سپس با بهم زن دستی محتویات سیلندر را کاملاً بهم بزنید. همزمان با در آوردن بهم زن از داخل سیلندر کرومومتر را بکار انداخته و بلافاصله هیدرومتر را در داخل سیلندر قرار دهید. بعد از چهل ثانیه عدد هیدرومتر را قرائت نمائید. بعد از ۶/۵ ساعت هیدرومتر را دوباره داخل سیلندر قرار داده و عدد قرائت شده را یادداشت نمائید. از روی جداول شماره ۲ عدد مورد نظر برای تصحیح حرارت را یادداشت و در محاسبه بشرح زیر تاثیر دهید.

(قرائت تصحیح شده = $۲/۵ -$ (تصحیح حرارتی \pm قرائت)

sand % = ۲ * (قرائت تصحیح شده بعد از چهل ثانیه - ۵۰)

silt % = ۲ * (قرائت تصحیح شده بعد از ۶/۵ ساعت - قرائت تصحیح شده بعد از چهل ثانیه)

clay % = ۲ * (قرائت تصحیح شده بعد از ۶/۵ ساعت)

جدول ۲- ضریب تصحیح حرارتی:

درجه حرارت سانتیگراد	ضریب تصحیح برای گرم در لیتر
15	-2
16	-1.5
17	-1.0
18	-1.0
19	-0.5
20	0.0
21	+0.5
22	+1.0
23	+1.0
24	+1.5
25	+2.0

تذکر:

- ۱- اسم تجارتي مخلوط هگزامتافسفات سدیم و کربنات سدیم کالگون می باشد. اگر بجای هگزامتافسفات سدیم از کالگون برای پراکندگی ذرات استفاده شد باید ۵۰ گرم کالگون به حجم یک لیتر رسانده شود.
- ۲- هگزامتافسفات سدیم و کربنات سدیم و کالگون باید در حرارت ۱۰۵ درجه سانتیگراد بمدت یک شبانه روز خشک شوند.

۲۱- اندازه‌گیری قطر ذرات (روش پی پت) (منبع ۴):

اصول - در اندازه‌گیری قطر ذرات دو مرحله مهم پراکندگی و تفکیک ذرات خاک وجود دارد، در مرحله پراکندگی مواد متشکله خاکدانه‌ها با عملیات مقدماتی کاملاً از هم جدا میشوند و در مرحله دوم ذرات بزرگتر از پنجاه میکرون با الک و ذرات کوچکتر از پنجاه میکرون با روش پی پت مورد سنجش قرار می‌گیرد.

محللهای مورد نیاز:

- ۱- آب اکسیژنه ۳۰ درصد.
- ۲- محلول بافری استات سدیم (تقریباً یک مول)، ۶۸۰ گرم استات سدیم (Na-Acetate, 3H₂O) را در چهار لیتر آبمقطر حل کرده و با ۲۵۰ میلی لیتر اسید استیک غلیظ pH را روی پنج تنظیم کنید سپس حجم را به پنج لیتر برسانید.
- ۳- محلول بافری سیترات سدیم و بیکربنات (۰/۳ مول سیترات سدیم و ۰/۱ مول بیکربنات سدیم) - ۸۸ گرم سیترات سدیم (Na-Citrate, 2H₂O) و ۸/۴ گرم بیکربنات سدیم را در آب حل کرده و آنرا به یک لیتر برسانید.
- ۴- پودر دی تیونات سدیم.
- ۵- محلول برای پراکندگی ذرات - ۴۰ گرم سدیم هگزا متافسفات (NaPO₃)₆ و ده گرم کربنات سدیم (Na₂CO₃) را در آب حل کرده و آنرا در بالن ژوژه به یک لیتر برسانید (این دو ماده قبل از استفاده در حرارت ۱۰۵ درجه سانتیگراد در آون بمدت یک شبانه روز باید خشک نمود)
- ۶- محلول اشباع کلرور سدیم.
- ۷- کلرور سدیم یک مول.

پیش عملیات آزمایش:

آزمایشاتی روی نمونه خاک قبل از اندازه‌گیری ذرات بشرح زیر باید انجام شود.

- ۱- حذف مواد آلی خاک - از بین بردن مواد آلی برای تمام خاکها لازم است.

روش کار:

حدود بیست گرم خاک را توزین در بشر یک لیتری بریزید و پانزده میلی لیتر آب اکسیژنه ۳۰ درصد به آن اضافه، یک شبانه روز بحال خود بگذارید بماند در صورت کف زیاد آنرا در ظرف آب سرد قرار دهید تا کف از بین برود، اگر کف افزایش پیدا کرد چند قطره الکل می‌توان اضافه نمود. در روز بعد، نمونه را روی بن ماری در حرارت ۸۰ درجه سانتیگراد قرار دهید و کم کم آب اکسیژنه اضافه نمائید تا کاملاً مواد آلی تخریب و از بین

رود در این حالت قسمت مایع روئی صاف و شفاف می‌شود. سیصد میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه و بمدت یک ساعت روی اجاق برقی بجوشانید تا مابقی آب اکسیژنه از بین رود، بشر را از روی اجاق برداشته و بگذارید سرد شود، آنرا سانتریفوژ یا اینکه بعد از ته نشین شدن مایع روئی را سیفون نمائید، دوباره عملیات سانتریفوژ را با افزایش سیصد میلی لیتر آب و پراکنش مجدد ذرات انجام تا پپتیزاسیون (Peptization) برقرار گردد. چنانچه جهت حصول پپتیزاسیون نیاز به تکرار عملیات فوق به بیش از چهار بار باشد لازم است چند میلی لیتر کلرور سدیم اشباع به نمونه اضافه گردد. خاکهای گچی احتمالاً نیاز به شستشوی بیشتری دارند تا تمام گچ حل و از محیط خارج شود.

۲- حذف کربناتها:

خاکهای آهنی به خاکهائی اطلاق می‌شود که pH یک به ۲/۵ (نسبت خاک به آب) از ۶/۸ بیشتر باشد برای از بین بردن کربناتها بشرح زیر عمل شود:

صد میلی لیتر محلول بافری استات سدیم به نمونه (نمونه ایکه در آن مواد آلی حذف گردید) اضافه سپس آنرا روی بن ماری حرارت میدهیم بعد از متوقف شدن جوشش یا کف در دفعات متعدد بیست و پنج میلی لیتر محلول بافری استات اضافه نمائید تا زمانیکه در موقع افزایش استات جوشش رخ ندهد (در حالتیکه خاک حاوی مقدار زیادی کربنات کلسیم باشد بجای محلول بافر پنج میلی لیتر اسید استیک غلیظ اضافه شود) در این حالت باید واکنش سوسپانسیون با نوار pH کنترل شود سپس نمونه را سانتریفوژ یا بعد از ته نشین شدن مایع روئی را سیفون نمائید. ۲۵۰ و ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر به ترتیب در صورت سانتریفوژ و سیفون نمودن اضافه سپس عملیات سانتریفوژ و یا سیفون نمونه تکرار شود، در این حالت اگر نمونه کمی دیسپرس شود چند میلی لیتر کلرور سدیم اشباع اضافه شود.

۳- حذف اکسیدهای آهن:

دویست میلی لیتر محلول بافری سدیم سیترات بیکربنات به نمونه (به نمونه ایکه در آن حذف مواد آلی و کربناتها انجام شده است) اضافه روی بن ماری د حرارت ۷۵ درجه سانتیگراد حرارت دهید (توجه شود که حرارت از هشتاد درجه سانتیگراد بالاتر نرود زیرا از راسب شدن سولفور جلوگیری می‌شود) سپس یک گرم پودر سدیم دی تیونات اضافه بمدت یک دقیقه بطور مداوم بهم بزنید، سپس گاهگاهی بمدت پنج دقیقه با بهم زن شیشه‌ای مخلوط نمائید، دوبار دیگر اضافه نمودن سدیم دی تیونات و بهم زدن را تکرار نمائید بعد نمونه را سانتریفوژ یا طبق روش ذکر شده سیفون نمائید در مورد نمونه هائیکه حاوی بیش از پنج درصد Fe_2O_3 قابل استخراج باشند عملیات از بین بردن اکسیدهای آهن را یکبار یا دوبار تکرار نمائید (اگر رنگ نمونه متمایل به قهوه‌ای یا قرمز بود عملیات حذف اکسیدهای آهن کامل نیست) سپس نمونه را بیشتر از یکبار دیگر با ۲۵۰ یا ۵۰۰ میلی لیتر کلرور سدیم یک مول شستشو دهید.

(در صورت نیاز و توجه، عملیات حذف اکسیدهای آهن را انجام دهید.)

پراکندگی ذرات:

سوسپانسیون بدست آمده از عملیات ذکر شده را در یک بطری یک لیتری پلی اتیلن ریخته سپس بیست میلی لیتر از محلول هگزا متا فسفات کربنات سدیم اضافه نموده و به حجم چهار صد میلی لیتر برسانید، در بطری را گذاشته بمدت شانزده ساعت آنرا در شیکر end-over-end (۱۲۵ ضربه در دقیقه) بهم بزنید.

اندازه‌گیری ذرات خاک:

سوسپانسیون خاک را از روی الک ۵۰ میکرون که روی قیف قرار گرفته و زیر قیف سیلندر یک لیتری قرار دارد، ریخته با برس یا بهم زن (انتهای آن لاستیک قرار دارد) با آب بشوئید که ذرات سیلت و رس کاملاً وارد سیلندر شود و حجم سیلندر را به یک لیتر برسانید بعد از شستشو کامل ذرات شن روی الک، آنرا در داخل دیش چینی که قبلاً توزین شده است ریخته و در حرارت ۱۰۵ درجه سانتیگراد بمدت یک ساعت خشک و سپس آنرا با دقت ۰/۰۱ گرم توزین نمائید (A)، در سیلندر را با چوب پنبه لاستیکی محکم بسته آنرا خوب تکان داده و روی میز قرار دهید فوراً بیست میلی لیتر از مرکز سیلندر با پی پت روبنسون بردارید (اگر پی پت بیست میلی لیتر در دسترس نباشد می توان از پی پت بیست و پنج میلی لیتر استفاده نمود در فرمول محاسبه، فاکتور پنجاه به چهل تبدیل می شود) در داخل بشر پنجاه میلی لیتری (قبلاً وزنش تعیین شده است) ریخته روی بن ماری آنرا خشک سپس در آن در حرارت ۱۰۵ درجه سانتیگراد بمدت یک شبانه روز قرار دهید، سپس از آن در آورده در آنرا بسته در دیسکاتور قرار دهید، بعد از سرد شدن با ترازوی حساس (دقت ۰/۰۰۱ گرم) توزین نمائید (B) (برای ذرات کوچکتر از پنجاه میکرون) در سیلندر را دوباره بسته خوب تکان دهید و روی میز بدون لرزش قرار داده سپس بعد از پنج دقیقه با پی پت روبنسون مقدار بیست میلی لیتر از عمق معینی طبق جدول شماره ۳ برداشته و در بشر پنجاه میلی لیتر (که قبلاً وزن آن تعیین شده است) ریخته روی بن ماری آنرا خشک سپس بمدت یک شبانه روز در حرارت ۱۰۵ درجه سانتیگراد قرار دهید، بعد از خشک شدن بلافاصله در آنرا گذاشته در دیسکاتور قرار داده بعد از سرد شدن آنرا توزین (C برای ذرات کوچکتر از بیست میکرون) نمائید، در سیلندر را مجدداً میگذاریم و خوب تکان می‌دهیم روی میز بدون لرزش آنرا پی پت روبنسون قرار دهید، بعد از ۵/۵ ساعت بیست میلی لیتر از عمق معین (طبق جدول ۳) برداشته در بشر پنجاه میلی لیتر (که قبلاً وزن آن تعیین شده است) ریخته روی بن ماری آنرا خشک و یک شبانه روز در آن در ۱۵۰ درجه سانتیگراد قرار دهید بعد از خشک شدن در دیسکاتور قرار داده بعد از سرد شدن با ترازوی حساس توزین نمائید (D برای ذرات کوچکتر از دو میکرون).

جدول شماره ۳ - عمق برداشت نمونه بر حسب سانتیمتر برای اندازه‌گیری ذرات کوچکتر از ۲۰ و ۲ میکرون با توجه به درجه حرارت

درجه حرارت به سانتیگراد	۵ دقیقه کوچکتر از بیست میکرون	۵/۵ ساعت کوچکتر از دو میکرون
15	9.6	6.2
16	9.8	6.4
17	10.1	6.6
18	10.3	6.7
19	10.6	6.9
20	10.9	7.1
21	11.1	7.2
22	11.4	7.4
23	11.7	7.6
24	12.0	7.8
25	12.2	8.0
26	12.4	8.2
27	12.7	8.4
28	13.0	8.6
29	13.3	8.8
30	13.6	9.0
31	13.9	9.1
32	14.2	9.3
33	14.4	9.5
34	14.8	9.7
35	15.1	9.9
36	15.4	10.1

محاسبه:

اساس محاسبه بر پایه وزن خاک خشک شده در آون می‌باشد.

$$(D * 50) - 1.0 \text{ gr (wt. K)} = (\text{میکرون } < 2) \text{ رس}$$

$$(C * 50) - 1.0 \text{ gr (wt. L)} = (\text{میکرون } 2-20) \text{ سیلت}$$

$$(B * 50) - 1.0 \text{ gr (wt. M)} = (\text{میکرون } 20-50) \text{ سیلت}$$

$$\text{WT. A} = (\text{میکرون } 50-2000) \text{ شن}$$

ضریب تصحیح برای هگزا متافسفات و کربنات سدیم اضافه شده به نمونه = 1.0 gr

درصد ذرات خاک طبق فرمولهای زیر محاسبه می‌گردد:

۱۰۰ * وزن نمونه / K = (میکرن < 2) رس %

۱۰۰ * وزن نمونه / L = (میکرن 2-20) سیلت %

۱۰۰ * وزن نمونه / M = (میکرن 20-50) سیلت %

۱۰۰ * وزن نمونه / A = (میکرن 50-2000) شن %

تذکر:

- ۱- درصد ذرات خاک بدست آمده از این روش در خاک خشک شده در آون و با حذف مواد آلی و کربناتها و گچ و اکسیدهای آهن می باشد.
- ۲- قبل از پی پت نمودن باید درجه حرارت بلانک قرائت گردد.

۲۲- اندازه‌گیری قطر ذرات خاک (روش هیدرومتر) (منبع ۴):

اصول: تراکم سوسپانسیون خاک در یک عمق معین با ته نشین شدن قطر ذرات خاک کاهش می‌یابد و مقدار آن در عمقهای مختلف بستگی به قطر ذرات خاک دارد تراکم ذرات با هیدرومتر (برحسب درصد درجه بندی شده است) اندازه‌گیری می‌شود، در این روش ذرات خاک با هگزا متا فسفات سدیم از هم جدا می‌گردد، اگر خاک حاوی مقدار زیادی مواد آلی و آهک باشد باید طبق روش پی پت این مواد را از بین برد. در این روش ذرات سیلت در دو اندازه مختلف گزارش می‌شود.

ماده شیمیائی مورد لزوم:

محلول هگزا متا فسفات سدیم و کربنات سدیم - چهل گرم هگزا متا فسفات سدیم و ده گرم کربنات سدیم در آب حل کرده و در بالن ژوژه یک لیتری به حجم برسانید (این دو ماده شیمیائی قبل از استفاده باید در آون در ۱۰۵ درجه سانتیگراد بمدت یک شبانه روز خشک شوند).

روش کار:

۵۰ گرم خاک (بر اساس خشک شده در آون) را توزین کرده در ظرف پلی اتیلن یک لیتری ریخته صد میلی‌لیتر از محلول هگزامتافسفات سدیم و بیگ-ر بنات سدیم به آن اضافه و بمدت شانزده ساعت در (end - over - shaker) بهم بزنید، سپس محتویات را به لیوان بهم زن مکانیکی انتقال داده و به حجم پانصد میلی‌لیتر برسانید و مدت دو تا پنج دقیقه در بهم زن مکانیکی آنرا بهم بزنید.

سوسپانسیون خاک را در داخل سیلندر بریزید و بعد از شستشوی کامل ظرف، حجم سیلندر را با آب مقطر به یک لیتر برسانید، با بهم زن دستی سوسپانسیون را خوب بهم بزنید، هیدرومتر را با دقت در داخل سوسپانسیون فرو برده طوری که در مرکز سیلندر قرار گیرد و قرائتهای بعد از چهل ثانیه (A) و چهار دقیقه (B) و دو ساعت (C) را یادداشت نمایید.

محاسبه:

محاسبه بر اساس درجه بندی هیدرومتر که بر حسب گرم در لیتر می‌باشد انجام می‌شود.

$$100 * [C+TC] / S = (\text{میکرن } < 2) \text{ رس } \%$$

$$\text{رس } \% - 100 * [B+TC] / S = (\text{میکرن } 2-20) \text{ سیلت } \%$$

$$2-20 \text{ سیلت } \% - \text{رس } \% * 100 * [A+TC] / S = (\text{میکرن } 20-50) \text{ سیلت } \%$$

$$20-50 \text{ سیلت } \% - 2-20 \text{ سیلت } \% - \text{رس } \% * 100 = (\text{میکرن } 50-2000) \text{ شن } \%$$

ضریب تصحیح درجه حرارت طبق جدول شماره ۴ = TC

S = (۵۰ گرم) وزن خاک خشک شده در آون

تذکر:

- ۱- بر اساس درجه بندی موجود روی هیدرومتر، محاسبه باید تصحیح شود.
- ۲- در روش معمول آزمایشگاه که درصد سیلت در یک قطر گزارش می‌شود، می‌توان از این روش نیز استفاده نمود و قرائتها را بعد از ۴۰ ثانیه و ۶/۵ ساعت انجام داد (بدون حذف مواد آلی و اهک).

جدول شماره ۴ - ضریب تصحیح حرارت.

درجه حرارت سانتیگراد	ضریب تصحیح برای گرم در لیتر
15	-2
16	-1.5
17	-1.0
18	-1.0
19	-0.5
20	0.0
21	+0.5
22	+1.0
23	+1.0
24	+1.5
25	+2.0

۲۳- پیوستها (منابع ۱ و ۲ و ۳ و ۴):**۲۳-۱- تهیه محلولهای استاندارد:**

برای تهیه محلولهای استاندارد از مواد شیمیایی با کیفیت بسیار خوب Analytical Reagent که ناخالصیهای آن در حد پی‌پی‌ام باشد باید استفاده نمود. برای تجزیه‌های روتین ماکروالمنتها مواد شیمیایی با کیفیت Chemically Pure مناسب می‌باشد. برای سنجش میزان میکروالمنتها مواد شیمیایی مورد استفاده باید با کیفیت بسیار خوب باشد. آب مقطر مورد نیاز برای تهیه محلولهای استاندارد باید به نحوی باشد که pH آن بین ۵ تا ۷/۵ هدایت الکتریکی آن کمتر از یک میکروموز بر سانتی متر باشد. روشهای تقطیر (Distillation) و دی‌آیونایزر (Demineralization, Deionization) برای خالص نمودن آب مورد استفاده قرار می‌گیرد. در مرحله تقطیر مقدار کمی یونهای فلزات و در مرحله دی‌آیونایزر مقدار کمی مواد آلی در آب مقطر وجود دارد. آب مقطر مورد استفاده برای اندازه‌گیری عناصر کم مصرف در دو مرحله (Dis- Demi) باید خالص شود. برای سنجش میزان یون کربنات از آب مقطر بدون CO₂ باید استفاده شود، در این حالت باید آب مقطر را بمدت چهار دقیقه در ارلن مایر (نه بشر) جوشانده سپس برای سرد شدن آنرا بظرفی که حاوی ماده تثبیت کننده CO₂ هواست وصل نمود تا خنک شود در غیر اینصورت می‌توان با قرار دادن شیشه ساعت روی ظرف تا مرحله خنک شدن اکتفا نمود. مواد شیمیایی برای تهیه محلولهای استاندارد مادر، باید دقیقاً توزین (ترازوبا حساسیت ۰/۱ میلی‌گرم) در بالن ژوژه (قبلاً با اسید کلریدریک یک نرمال شستشو دهید) حل سپس به حجم برسانید که معمولاً غلظتی معادل ۱۰۰۰ پی‌پی‌ام خواهند داشت. بعضی از محلولهای استاندارد مادر بصورت تیترازول به بازار عرضه می‌شود که بسیار مناسب می‌باشند، مخصوصاً زمانی که ماده شیمیایی مورد استفاده در تهیه استاندارد سهولت حل نشود. محلولهای مادر استاندارد را باید درمحل خنک و تاریک و در ظرف پلی اتیلن یا (Borosilicate) Hard glass نگهداری کرد که برای ماهها می‌تواند مقاوم باشند. نگهداری استاندارد مادر بیشتر از یکسال نیاز به کنترل مجدد دارد مثلاً نگهداری استاندارد در ظرف پلی اتیلن یک تا یک و نیم درصد آب از دست می‌دهد. سایر محلولهای استاندارد ثانویه از رقیق نمودن محلول مادر (Stock Solution) می‌توان تهیه نمود، محلولهای استاندارد ثانویه در اثر جذب و یا اشعه ممکن است در آن تغییراتی ایجاد گردد. مخصوصاً در مورد محلولهای بسیار رقیق که باید کنترل لازم در مورد استفاده از استاندارد اعمال شود، حتی در بعضی از موارد نیاز به تهیه استاندارد روزانه می‌باشد، بعضی از مواد شیمیایی که برای تهیه محلولهای استاندارد مورد استفاده قرار می‌گیرد در جدول شماره یک ارائه گردیده است.

جدول شماره ۱ - عملیات انجام شده قبل از تهیه محلول استاندارد اولیه

عملیات انجام شده قبل از تهیه (Pretreatment)	استاندارد اولیه Primary Standard
- بمدت دو ساعت در ۴۰۰ درجه سانتیگراد حرارت دهید.	کربنات کلسیم
- پودر نمائید سپس بمدت دو ساعت در درجه حرارت ۲۷۰+۱۰ درجه سانتیگراد حرارت دهید.	کربنات سدیم
- پودر نمائید در ۵۰۰-۴۰۰ درجه سانتیگراد حداقل به مدت هشت ساعت حرارت دهید در غیر اینصورت در ۲۰۰ درجه سانتیگراد بمدت ۲۴ ساعت حرارت داده شود.	کلرور سدیم
- پودر نمائید ترجیحاً در ۲۱۰ درجه سانتیگراد بمدت دو ساعت و در غیر اینصورت در ۱۰۵ درجه سانتیگراد بمدت دو ساعت حرارت دهید.	اگزالات سدیم
- پودر نمائید در ۱۰۵ درجه سانتیگراد بمدت دو ساعت حرارت دهید.	پتاسیم هیدروژن فتالات
- در ۱۸۰ درجه سانتیگراد حرارت دهید.	پتاسیم یدات
- سمی و قابل تصعید است در ۱۱۰-۱۰۵ درجه سانتیگراد خشک کنید.	آرسنیک تری اکساید
- پودر نمائید و در ۱۵۰ تا ۲۰۰ درجه سانتیگراد بمدت سه ساعت حرارت دهید.	بیکرومات پتاسیم

پودر نمودن ماده شیمیائی مورد استفاده جهت محلول استاندارد اولیه بسیار حائز اهمیت است زیرا کریستالهای درشت مقدار زیادی مولکول آبرو در حفره‌های خود نگه می‌دارند (منظور مواد شیمیائی هیدراته نمی‌باشد) که جهت خارج نمودن نیاز به حرارت بالائی دارند. خشک نمودن باید در محیطی انجام شود که ونتی لاتور داشته باشد این مطلب باعث می‌شود که زمان و درجه حرارت خشک نمودن کاهش یابد. بعد از خشک شدن نمک آنرا در دسیکاتور که محتوی پرکلرات منیزیم می‌باشد خنک نمائید، وقتی درجه حرارت نمک به درجه حرارت محیط رسید هر چه سریعتر نسبت به توزین آن اقدام نمائید. مواد شیمیائی هیدراته برای تهیه استاندارد مورد استفاده قرار نمی‌گیرد، زیرا ملکولهای آب موجود در ماده شیمیائی متغیر است. بعضی از مواد شیمیائی حتی اگر هم کریستاله نباشند نمی‌توان خشک نمود مثل اسید بوریک که در اثر خشک شدن به متابوریک اسید HBO_2 تبدیل می‌شود.

۲-۲۳ - استاندارد نمودن ظروف حجمی:

واحد حجم لیتر عبارتست از وزن یک کیلوگرم آب در چهار درجه سانتیگراد در شرایط متعارفی، خطاهائی در اثر Buoyancy effect و انبساط آب و شیشه آلات ایجاد می‌گردد که همگی بستگی به درجه حرارت محیط دارد. تخمین حجم درست شیشه آلات از راه وزن آب منوط می‌شود به استفاده از محاسبه مجدد فاکتور f که در جدول شماره ۲ برای بعضی از درجه حرارتهای ارائه شده است. شرح روی شیشه آلات حجمی دلالت دارد براینکه درجه حرارتی حجم درست شیشه آلات حاصل می‌گردد. درجه حرارتهائی که روی شیشه آلات نوشته شده به ترتیب ۲۰ و ۲۵ و ۲۷ درجه سانتیگراد در مناطق معتدل و آمریکا و مناطق حاره می‌باشد. استاندارد نمودن بالن ژوژه و پی پت و بورت بشرح زیر می‌باشد.

۲۳-۳- استاندارد نمودن بالن حجم سنج (Volumetric Flask):

برای تعیین حجم دقیق بالن باید ابتدا آنرا از آبمقطر پر نمائید، سپس با توجه به وزن آب و درجه حرارت، حجم را بدست آورد.

روش کار:

بالن را کاملاً تمیز بشوئید بعد از خشک نمودن، با در توزین نمائید سپس آنرا با آب مقطر جوشیده که در شرایط آزمایشگاه (Room temperature) سرد شده به حجم برسانید، در آنرا بگذارید وزن کنید درجه حرارت آب موجود در بالن را یادداشت و با استفاده از فرمول زیر حجم آنرا محاسبه نمائید.

$$V = (W_1 - W_2) f$$

V = حجم بالن در درجه حرارت استاندارد انتخابی به میلی‌لیتر

W_1 = وزن بالن پر از آب با در به گرم

W_2 = وزن بالن خالی با در به گرم

f = فاکتور دوباره محاسبه شده که در جدول شماره ۲ ارائه شده است

۲۳-۴- استاندارد نمودن پی پت:

پی پت را از آب مقطر پر نمائید سپس محتویات پی پت را در ظرفی که قبلاً وزن شده خالی و توزین نمائید با محاسبه وزن و درجه حرارت آب حجم درست پی پت محاسبه می‌گردد.

روش کار:

پی پت را کاملاً تمیز بشوئید بعد از خشک شدن، پی پت را از آبمقطر جوشیده و سرد شده در حرارت آزمایشگاه پر کنید، انتهای پی پت را با کاغذ خشک نمائید سپس به آرامی آبراز پی پت خارج نمائید تا سطح انحناى آب با خط نشانه پی پت مماس شود (وقتی آبراز پی پت خارج مینمائید باید انتهای پی پت را بجداره داخل ظرف با زاویه ۴۵ درجه تکیه دهید تا آب خارج شود) بعد از تنظیم سطح آب در پی پت، آنرا در ظرفی که قبلاً وزن آن تعیین شده خالی نمائید. (انتهای پی پت زاویه ۴۵ درجه را، با جداره داخلی ظرف تشکیل دهد) بمدت ۱۰ ثانیه صبر کنید سپس پیپت را از جداره ظرف بردارید و در ظرف را بگذارید و توزین نمائید این عملیات را چهار بار تکرار کنید درجه حرارت آبمقطر مورد استفاده را اندازه گیری نمائید.

محاسبه:

$$V = (W_1 - W_2) * f$$

V = حجم پی پت در درجه حرارت استاندارد انتخابی به میلی لیتر

W₁ = وزن ظرفی که آب پی پت در آن ریخته شده با در به گرم

W₂ = وزن ظرف خالی مورد استفاده با در به گرم

f = فاکتور دوباه محاسبه شده (جدول شماره ۲)

۲۳-۵ - استاندارد نمودن بورت:

استاندارد نمودن بورت حداقل در پنج نقطه سرتاسر درجه بندی بورت انجام می شود. آب مقطر ریخته شده در بورت را در ظرفی که قبلاً توزین شده جمع آوری نمائید با استفاده از وزن آب و درجه حرارت، حجم صحیح بورت محاسبه می شود.

روش کار:

بورت را تمیز بشوئید و خشک نمائید سپس از آب مقطر جوشیده و سرد شده در شرایط آزمایشگاه پر نمائید بطوریکه آب یک سانتیمتر بالاتر از صفر بورت قرار گیرد، به آرامی و با دقت شیر بورت را باز کنید تا انحناى سطح آب با درجه صفر بورت مماس شود. با کاغذ صافی قطرات چسبیده به سطح داخل بورت را بگیرید همچنین قطراتی که به انتهای شیر بورت آویزان است خشک نمائید. انتهای شیر بورت را به داخل ظرفی که قبلاً توزین شده مماس نمائید و شیر بورت را باز تا آب مقطر در حد معین از درجه بورت خارج و در ظرف جمع شود، در ظرف را بگذارید آنرا توزین و درجه حرارت آب را نیز اندازه گیری نمائید. عملیات بالا را برای نقاط دیگر بورت بعنوان کنترل تکرار نمائید. تمام دفعات عملیات استاندارد نمودن بورت باید از صفر بورت شروع شود.

محاسبه:

$$V = (W_1 - W_2) * f$$

V = حجم صحیح بورت در درجه حرارت استاندارد انتخابی به میلی لیتر

W₁ = وزن ظرفی که آب در آن تخلیه شده با در به گرم

W₂ = وزن خالی ظرف با در به گرم

f = (از جدول شماره ۲) فاکتور دوباره محاسبه شده

جدول شماره ۲ - مقادیر مختلف f که در حرارت‌های متفاوت دوباره محاسبه شده است.

استاندارد نمودن برای ۲۰ درجه سانتیگراد		استاندارد نمودن برای ۲۵ درجه سانتیگراد		استاندارد نمودن برای ۲۷ درجه سانتیگراد	
f درجه حرارت		f درجه حرارت		f درجه حرارت	
14	1.00195	19	1.00272	21	1.0032
15	1.00207	20	1.00291	22	1.0034
16	1.00220	21	1.00311	23	1.0036
17	1.00234	22	1.00332	24	1.0038
18	1.00249	23	1.00355	25	1.0040
19	1.00265	24	1.00378	26	1.0043
20	1.00282	25	1.00402	27	1.0045
21	1.00300	26	1.00428	28	1.0048
22	1.00319	27	1.00454	29	1.0050
23	1.00340	28	1.00481	30	1.0053
24	1.00361	29	1.00509	31	1.0056
25	1.00383	30	1.00538	32	1.0059
26	1.00406	31	1.00568	33	1.0062
27	1.00431	32	1.00599	34	1.0064
28	1.00465	33	1.00631	35	1.0068

کاغذ صافی:

کاغذ صافی بر حسب مقدار خلل و فرج از درشت تا ریز (coarse to fine) طبقه بندی می شود جدول شماره ۳ طبقه بندی بعضی از انواع کاغذ صافی‌هایی که با کیفیت خوب شناخته شده از کمپانیهای مختلف را نشان می دهد.

جدول شماره ۳ -

Prosiy	Macherey And Nagel	Scheicher and Schull	Whatman* hardened
quantitativ papaer			
Very fine	MN 640 dc	S/s 589/3	42 542
Fine	MN 640 d	S/s 589/5	
Medium fine	MN 640 m	S/s 589/2	40 540
Coarse	MN 640 w	S/s 589/1	41 541
Phase separating paper			
Medium	Mn 616 WA	S/s 597hy	IPS (Inductive plasma spectrometry)

* برای صاف نمودن باقیف بوخنر.

۲۳-۷- استاندارد نمودن اسید کلرئیدریک ۰/۱ مول و یا اسید سولفوریک ۰/۰۵ مول:

برای تعیین فاکتور اسید کلرئیدریک و سولفوریک از محلول کربنات سدیم در مجاور اندیکاتور متیل رد و بروموکروزول گرین استفاده می شود.

محلولهای شیمیائی مورد نیاز:

- ۱- کربنات سدیم (Na_2CO_3) - مقداری کربنات سدیم را در حرارت $10 + 270$ درجه سانتیگراد بمدت دو ساعت حرارت دهید. سپس در دسیکاتور قرار داده بعد از سرد شدن برای استاندارد نمودن اسید از آن بلافاصله استفاده نمائید.
- ۲- تهیه مخلوط اندیکاتور - مقدار $0/15$ گرم بروموکروزول گرین را توزین در صد میلی لیتر اتانول 96 درصد حل نمائید سپس قطره قطره سود $0/1$ مول اضافه تارنگ قرمز به قرمز تیره (dark red) تبدیل شود (حدود پنج میلی لیتر) ، اگر بروموکروزول گرین با ملح سدیم در دسترس باشد کافی است $0/15$ گرم از آنرا در اتانول 96 درصد حل نمائید. $0/1$ گرم متیل رد را در صد میلی لیتر اتانول 96 درصد حل کنید، برای تهیه مخلوط اندیکاتور حجمهای مساوی از این دو ماده را با هم مخلوط نمائید.

روش کار:

مقدار 200 میلی گرم کربنات سدیم را با دقت توزین در ارلن مایر سیصد میلی لیتر بریزید در 75 میلی لیتر آب مقطر آنرا حل نمائید و سه قطره از اندیکاتور به آن اضافه و با اسید کلرئیدریک آنرا تیتیر نمائید تا رنگ از سبز به خاکستری متمایل به قرمز (green via grey to rose) تبدیل شود محلول را بجوشانید تا CO_2 از محیط خارج شود سپس سرد و دوباره تیتیر نمائید تا رنگ دوباره به قرمز (Rose) تبدیل شود.

محاسبه:

(برای اسید کلرئیدریک (W/V) * $t=0.01887$)

(برای اسید سولفوریک (W/V) * $t=0.009435$)

t = غلظت اسید به مول در لیتر

W = وزن کربنات سدیم به میلی گرم

V = حجم اسید مصرفی به میلی لیتر

۸-۲۳- استاندارد نمودن $NaOH$ ۰/۱ مول و KOH ۰/۱ مول با اسید اگزالیک:محلولهای شیمیائی مورد نیاز:

- ۱- اسید اگزالیک (Analytical grade).
- ۲- کلور کلسیم - ۲۰۰ گرم کلور کلسیم $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ را در یک لیتر آب حل و در مجاور اندیکاتور متیل رد محلول را خنثی نمائید.
- ۳- اندیکاتور متیل رد - ۰/۱ گرم متیل رد را در صد میلی لیتر اتانول ۹۶ درصد

روش کار:

۲۵۰ میلی گرم اسید اگزالیک را دقیقاً توزین به ارلن مایر سیصد میلی لیتر انتقال دهید، در حدود صد میلی لیتر آب مقطر (بدن CO_2) حل نمائید سه قطره اندیکاتور اضافه با باز مورد سنجش تیتراسیون تا رنگ نمونه به زرد تبدیل شود سپس ده میلی لیتر کلور کلسیم اضافه و تیتراسیون را ادامه تا رنگ مجدداً به زرد تبدیل شود.

$$t = 0.01586 * (W/V)$$

t = غلظت باز به مول در لیتر

W = وزن اسید اگزالیک به میلی گرم

V = حجم باز مصرفی به میلی لیتر

- ۱- اگزالات سدیم نسبت به اندیکاتور قلیائی عمل می نماید بنابراین کلور کلسیم اضافه شده باعث رسوب اگزالات کلسیم گردیده و متعاقباً باعث آزاد شدن HCl می گردد که در مرحله آخر تیتراسیون خنثی می شود.
- ۲- برای جلوگیری از رسوب اسید اگزالیک، کلور کلسیم در آخر تیتراسیون اضافه می گردد.

۳- دوپست تا پانصد میلی‌لیتر آب مقطر را با جوشاندن در ارلن مایر (نه بشر) بمدت چهار دقیقه تهیه نمائید سپس با قرار دادن شیشه ساعت روی آن، آب مقطر را سرد نمائید و مورد استفاده قرار دهید.

۹-۲۳- آب مقطر:

یکی از فاکتورهای مهم در تجزیه‌های آزمایشگاهی تهیه آب مقطر با درجه خلوص بالا جهت استفاده در تهیه محلولهای شیمیایی و بلانک و محلولهای استاندارد می‌باشد. تهیه آب مقطر با استفاده از ظروف شیشه‌ای بروسیلیکات (Borosilicate) و یا کوارتز ذوب شده یا قطع (Fused quartz or tin still) انجام می‌گردد، برای ازبین بردن آمونیاک موجود در آب مقطر از اسید استفاده می‌شود و برای خارج نمودن گاز CO₂ آب مقطر را بمدت پانزده دقیقه می‌جوشانند سپس در درجه حرارت معمولی آزمایشگاه فوری سرد می‌نمایند برای جلوگیری از آلودگی آب مقطر با CO₂ هوا، ظرف محتوی آب مقطر جوشیده شده را به محلول سود یا آهک یا مواد شیمیایی که برای این منظور تهیه گردیده، با یک لوله ارتباط می‌دهند.

هدایت الکتریکی آب مقطر مورد تایید باید کمتر از یک میکروموس بر سانتی متر (1.0 nmhos/cm) در ۲۵ درجه سانتیگراد باشد. آب مقطر بدون یون شده (Deionized water) آب مقطری است که هدایت الکتریکی آن کمتر از ۰/۲ میکروموس بر سانتیمتر در بیست و پنج درجه سانتیگراد باشد، برای تهیه چنین آبی، آبرا از ستون رزینی عبور می‌دهند که دارای سیستم تبدیلی قوی در کاتیون و آنیون باشد. آب مقطر را در سه تیپ طبق جدول زیر تقسیم بندی می‌نمایند.

Quality Parameter	Type I	Type II	Type III
Bacteria (CFU/100 ml)	<100	<1000	<10000
pH	Na*	Na	5-7
Resistivity (megohm-cm at 25 c)	10	1	0.1
Conductivity (nmhos/cm at 25 c)	<0.1	1	10.0
SiO ₂ (mg/l)	<0.01	<0.1	<1
Total solids (mg/l)	0.1	1	5
Total organic carbon (mg/l)	<0.05	<0.2	<1

* - Not applicable

آب مقطر با تیپ I با حداقل ناخالصی و با حداکثر دقت و صحت تهیه گردیده، برای تعیین حد قابل اندازه‌گیری (Detection limit) باید از این نوع آب مقطر استفاده شود و در موقع شروع آزمایش باید کیفیت آب کنترل گردد. آب مقطر تیپ II معمولاً برای کارهای روتین آزمایشگاهی (general laboratory testing) مورد استفاده قرار

می‌گیرد، آب مقطر تیپ III برای شستشو و یا شستشوی مقدماتی ظروف و یا برای تهیه آب مقطر با کیفیت بالاتر مورد استفاده قرار می‌گیرد.

آب مقطر تیپ I معمولاً با عبور دادن آب مقطری که هدایت الکتریکی آن تقریباً حدود بیست میکروموس بر سانتیمتر است از ستون رزین که در انتها از فیلتری با غشاء 0.2 m عبور داده، تهیه می‌گردد. مقاومت چنین آب مقطری بیشتر از ده مگ اهم بر سانتیمتر (Megohm - cm) و هدایت الکتریکی آن کمتر از 0.1 میکروموس بر سانتی متر در بیست و پنج درجه سانتیگراد می‌باشد. آب مقطر تیپ II با سیستم تقطیر یا دایونایز تهیه می‌گردد که مقاومت آن بیشتر از 1 megohm - cm و هدایت الکتریکی آن کمتر از یک میکروموس بر سانتیمتر در بیست و پنج درجه سانتیگراد می‌باشد. حداقل مقاومت آب مقطر تیپ III 0.1 مگ اهم بر سانتیمتر و هدایت الکتریکی آن کمتر از ده میکروموس بر سانتیمتر در بیست و پنج درجه سانتیگراد می‌باشد، اندازه‌گیری pH در تیپ I و II بدلیل ایجاد آلودگی معمولاً امکان پذیر نیست.

۱۰-۲۳- شیشه آلات و ظروف آزمایشگاهی:

شیشه آلات آزمایشگاهی معمولاً از بروسیلیکات (Borosilicate) ساخته می‌شود، زیرا این ماده ضریب انبساط پائینی در اثر حرارت دارد و مناسب برای تمام کارهای آزمایشگاهی بجز اندازه‌گیری بر می‌باشد. این ظروف مقدار کمی تحت تاثیر مواد قلیائی قرار می‌گیرد در نتیجه برای نگهداری چنین محلولهائی توصیه نمی‌گردد.

شیشه آلات از جنس سودا (Soda glass) ارزانتر از ظروف ساخته شده، با بر و سیلیکات می‌باشد و برای ساختن شیشه ساعت و لوله‌های شیشه‌ای رابط و بطری مورد استفاده قرار می‌گیرد. شیشه آلات حجمی آزمایشگاهی با درجه‌های متفاوت ساخته می‌شود روی آنها درجه دقت آن مشخص شده است. مثلاً درجه (A) grad A روی شیشه آلاتی که با دقت کامل تهیه گردیده نوشته شده و برای کارهای فلیم فتومتری و اسپکتروفتومتری و تیتراسیون و تهیه استاندارد مورد استفاده قرار می‌گیرد. پی پت و بورت مورد استفاده برای کارهای دقیق آزمایشگاهی نیز باید با درجه A باشد.

شیشه آلات مشخص شده با درجه B دارای دقت کمتری هستند و برای کارهای روتین آزمایشگاهی مورد استفاده قرار می‌گیرند. تمام ظروف آزمایشگاهی بمرور لایه نازک چربی قرار می‌گیرد که معمولاً با مواد صابونی (Detergent) به صورت پودر یا مایع از بین می‌رود ولی این مواد قلیائی هستند و محتوی موادی می‌باشند که به سختی از روی سطح شیشه خارج می‌گردند، اگر از چنین موادی برای تمیز نمودن ظروف استفاده شود، بهتر است بعد از شستشوی ظروف با آب، آنها را در محلول اسید کلریدریک ۱:۱ قرار داد و سپس شستشوی نهائی با آب و آب مقطر روی آنها انجام داد، برای گریز از این مشکلات بهتر است لایه نازک چربی روی ظروف شیشه‌ای را با محلول سولفوکرومیک (یک لیتر اسید سولفوریک تجارتي را به ۳۵ میلی‌لیتر بیکرومات سدیم اشباع اضافه و مخلوط نمائید.) که بسیار موثر است، پاک نمود در استفاده از سولفوکرومیک باید بسیار دقت نمود زیرا اکسید کننده بسیار قوی می‌باشد و در تماس با آب، داغ می‌شود بعد از شستشو با سولفوکرومیک شیشه آلات را با دقت با آب بشوئید و برای از بین رفتن کامل آثار اسید، ظروف را مدتی در آب قرار دهید (برای تمیز نمودن ظروفی که برای اندازه‌گیری

کرومیوم مورد استفاده قرار می‌گیرد از سولفوکرومیک استفاده نشود) لایه نازک چربی در شیشه آلات همیشه ایجاد مشکل می‌نماید و باید با دقت کامل تمیز شود از ماده چرب کننده سیلیکون (silicone) برای شیر بورت و پی پتهای خودکار استفاده نشود زیرا بسیار به سختی از روی شیشه آلات پاک می‌شود، از وازلین برای این منظور استفاده شود اگر وازلین روی سطوح داخلی پی پت و بورت پخش شد با سولفوکرومیک براحتی از بین می‌رود، باید توجه نمود برای تمیز نمودن تمام شیشه آلات بطور دائم از سولفوکرومیک استفاده نگردد مثلاً برای از بین بردن رسوب گچ روی ظروف از محلول اسید کلرئیدریک رقیق استفاده و برای پاک شدن رسوب ترکیبات قلع (در اندازه گیری فسفر که کلرور قلع بعنوان ماده احیاء کننده استفاده می‌شود) از اسید کلرئیدریک نسبتاً غلیظ و داغ استفاده شود و لکه‌های پرمکنات را روی ظروف با اسید اگزالیک گرم پاک نمائید.

ظروف سیلیسی (quartz) و یا پلاتین در درجه حرارتهای بالا استفاده می‌شود معمولاً ظروف پلاتین بعلت گرانی برای ذوب قلیائی بکار نمی‌رود، بیشتر از ظروف سیلیسی استفاده می‌شود بعلت درجه حرارت زیاد، سطح داخلی ظروف چینی و سیلیس خراش برمیدارد و بعد از مدتی لکه لکه می‌شود، توصیه می‌گردد بعد از انجام آزمایش بلافاصله نسبت به شستشوی ظروف اقدام شود، از مواد خراش دهنده برای شستشوی چنین ظروفی باید اجتناب نمود و نسبت به لعاب دادن ظروف بعد از استفاده مکرر اقدام شود. ظروف پلاستیکی معمولاً در مقابل مواد اسیدی و قلیائی و املاح مقاوم می‌باشد. معمولاً نمیشکنند ولی ممکن است ترک بردارند، این ظروف برای نگهداری آب مقطر و آب مقطر دی آیونایز و تمام محلولهای استاندارد توصیه می‌گردد. در پوش شیشه‌ای برای ظروفی که مواد قلیائی در آن نگهداری می‌شود توصیه نمی‌گردد. زیرا خاصیت چسبندگی زیادی دارد، در پوش لاستیکی برای نگهداری چنین موادی مورد استفاده قرار می‌گیرد، برای نگهداری محلولهای آلی از در پوش لاستیکی استفاده نشود.

میزان تقریبی اسید و آمونیاک مورد نیاز برای تهیه یک لیتر محلول نرمال

	W%	Density	Molarity	MI required to make 1 l Ca. 1 N Solution
Acetic Acid	99.5	1.05	17.4	58.0
Hydrochloric acid	37.0	1.18	11.6	87.0
Hydrofluoric acid	48.0	1.15	27.6	36.0
Nitric acid	70.0	1.41	15.7	63.0
Perchloric acid	70.0	1.66	11.6	86.0
Phosphoric acid	85.0	1.69	14.7	23.0
Sulphuric acid	96.0	1.84	17.8	28.0
Ammonium hydroxide	55.0	0.90	14.3	71.0

۱۱ - منابع مورد استفاده:

- 1- American Public Health Association (APHA) , American Water Work Association (AWWA) , Water Pollution Control Federation (WPCF) 1990 , Standard Method for .Examination of Water and Wastewater , Nineteenth Edition
- 2-Dewis. J , and F. Freitas. 1984. Physical and Chemical Methods of Soil and Water Analysis. FAO Soil Bulletin 10 , Oxford and IBH Publishing CO. PVT. LTD. New .Delhi Bombay Calcutta
- 3-Houba,V. J. G. , Van der lee. , I. Navozamasky, and L. Walgina. 1989. Soil and .Plant Analysis a Series of Syllabi. Wageningen Agriculture University
- 4-International Soil Reference and Information Center (ISRIC) , 1986. Procedure for .Soil Analysis , Wageningen Agriculture University
- 5-Jackson , M , L , 1967. Soil Chemical ANALYSIS. Prentice – Hall of India .Private Limited , New Delhi
- 6-Page , A. L. , R. H. Miller and D. R. Keeney. 1982. Methods of Soil Analysis , Part 2 , Chemical and Microbiological Properties. American Society of Agronomy , Inc. .Soil Science of America , Inc. Madison , Wisconsin. USA
- 7- Walinga. L. W. Vanvark. , V. J. G. Houba. , Van der lee , 1989. Plant Analysis .Procedure. Wageningen Agriculture University
- ۸- منطقی ناهید، ۱۳۵۶، تشریح روشها و بررسیهای آزمایشگاهی روی نمونه‌های خاک و آب - نشریه شماره ۱۶۸ - موسسه تحقیقات خاک و آب.