

تماس تلفنی جهت دریافت مشاوره:

۱. مشاور دفتر تهران (آقای محسن ممیز)

تلفن: ۰۹۱۲ ۹۶۳ ۹۳۳۶

۲. مشاور دفتر اصفهان (سرکار خانم لیلاممیز)

تلفن: ۰۹۱۳ ۳۲۲ ۸۲۵۹



مجموعه سیستم مدیریت ایزو با هدف بهبود مستمر عملکرد خود و افزایش رضایت مشتریان سعی بر آن داشته، کلیه استانداردهای ملی و بین المللی را در فضای مجازی نشر داده و اطلاع رسانی کند، که تمام مردم ایران از حقوق اولیه شهروندی خود آگاهی لازم را کسب نمایند و از طرف دیگر کلیه مراکز و کارخانه جات بتوانند به راحتی به استانداردهای مورد نیاز دسترسی داشته باشند.

این موسسه اعلام می دارد در کلیه گرایشهای سیستم های بین المللی ISO پیشگام بوده و کلیه مشاوره های ایزو به صورت رایگان و صدور گواهینامه ها تحت اعتبارات بین المللی سازمان جهانی IAF و تامین صلاحیت ایران می باشد.

هم اکنون سیستم خود را با معیارهای جهانی سازگار کنید...





جمهوری اسلامی ایران  
Islamic Republic of Iran  
سازمان ملی استاندارد ایران



استاندارد ملی ایران  
۱۰۹۶۳  
تجدید نظر اول  
۱۳۹۷

INSO  
10963  
1st Revision  
2019

Identical with:  
ISO 23470:2018

کیفیت خاک - اندازه‌گیری ظرفیت  
تبادل کاتیونی موثر (CEC) و  
کاتیون‌های قابل تبادل با استفاده از  
 محلول هگزامین کبالت تری‌کلرید

**Soil quality – Determination of  
effective cation exchange capacity  
(CEC) and exchangeable cations using  
a hexaminecobalt trichloride solution**

ICS: 13.080.20

سازمان ملی استاندارد ایران

تهران، خیابان ولیعصر، پلاک ۲۵۹۲

صندوق پستی: ۱۴۱۵۵-۶۱۳۹ تهران - ایران

تلفن: ۸۸۸۷۹۴۶۱-۵

دورنگار: ۸۸۸۸۷۱۰۳ و ۸۸۸۸۷۰۸۰

کرج، شهر صنعتی، میدان استاندارد

صندوق پستی: ۳۱۵۸۵-۱۶۳ کرج - ایران

تلفن: ۰۲۶ (۳۲۸۰۶۰۳۱-۸)

دورنگار: ۰۲۶ (۳۲۸۰۸۱۱۴)

ایمیل: standard@isiri.gov.ir

وبگاه: <http://www.isiri.gov.ir>

**Iranian National Standardization Organization (INSO)**

No. 2592 Valiasr Ave., South western corner of Vanak Sq., Tehran, Iran

P. O. Box: 14155-6139, Tehran, Iran

Tel: + 98 (21) 88879461-5

Fax: + 98 (21) 88887080, 88887103

Standard Square, Karaj, Iran

P.O. Box: 31585-163, Karaj, Iran

Tel: + 98 (26) 32806031-8

Fax: + 98 (26) 32808114

Email: standard@isiri.gov.ir

Website: <http://www.isiri.gov.ir>

## به نام خدا

### آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

سازمان ملی استاندارد ایران به موجب زیرزیربند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ تنها مرجع رسمی کشور است که وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) ایران را به عهده دارد.

تدوین استاندارد در حوزه‌های مختلف در کمیسیون‌های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب‌نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می‌شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرفکنندگان، صادرکنندگان و واردکنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان‌های دولتی و غیردولتی حاصل می‌شود. پیش‌نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی‌نفع و اعضای کمیسیون‌های مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادها در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می‌شود.

پیش‌نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان‌های علاقه‌مند و ذی‌صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می‌کنند در کمیته ملی طرح، بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می‌شود که بر اساس مقررات استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که در سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می‌شود به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین‌المللی استاندارد (ISO)<sup>۱</sup>، کمیسیون بین‌المللی الکترونیک (IEC)<sup>۲</sup> و سازمان بین‌المللی اندازه‌شناسی قانونی (OIML)<sup>۳</sup> است و به عنوان تنها رابط<sup>۴</sup> کمیسیون کدکس غذایی (CAC)<sup>۵</sup> در کشور فعالیت می‌کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی‌های خاص کشور، از آخرین پیشرفتهای علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین‌المللی بهره‌گیری می‌شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می‌تواند با رعایت موازین پیش‌بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرفکنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیستمحیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری کند. سازمان می‌تواند به منظور حفظ بازارهای بین‌المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری کند. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرگانی، ممیزی و صدور گواهی سیستم‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیستمحیطی، آزمایشگاه‌ها و مراکز واسنجی (کالیبراسیون) وسائل سنجش، سازمان ملی استاندارد این‌گونه سازمان‌ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می‌کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن‌ها اعطا و بر عملکرد آن‌ها نظارت می‌کند. ترویج دستگاه بین‌المللی یکاهای واسنجی وسائل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization

2- International Electrotechnical Commission

3- International Organization for Legal Metrology (Organisation Internationale de Métrologie Legale)

4- Contact point

5- Codex Alimentarius Commission

## کمیسیون فنی تدوین استاندارد

«کیفیت خاک - اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی موثر (CEC) و کاتیون‌های قابل تبادل با استفاده از محلول هگزامین کبالت تری‌کلرید»

### سمت و/یا محل اشتغال:

رئیس:

هیأت علمی دانشگاه جندی شاپور اهواز

جعفرزاده، نعمت الله

(دکتری مهندسی بهداشت محیط)

دبیر:

شرکت زرگستر روبینا

قمی، متینه

(دکتری شیمی)

### اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

اداره محیط زیست استان خوزستان

بهادری زاده، امید

(کارشناسی ارشد مهندسی شیمی)

سازمان جهاد کشاورزی استان خوزستان

راشد، سیامک

(دکتری زراعت)

مرکز تحقیقات و توسعه کشت و صنعت نیشکر و صنایع جانبی

پورکیهان، سارا

(دکتری علوم خاک)

شرکت کشت و صنعت حکیم فارابی

صفیرزاده، سعید

(دکتری مهندسی علوم آب)

اداره کل استاندارد استان خوزستان

عظمی، مسعود

(کارشناسی متالورژی)

اداره کل محیط زیست استان خوزستان

نجفی بابادی، سلمان

(کارشناسی ارشد محیط زیست)

### سمت و/یا محل اشتغال:

ویراستار:

اداره کل استاندارد استان خوزستان

فرزانه، خوشنم

(دکتری شیمی تجزیه)

## فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ح	پیش‌گفتار
ط	مقدمه
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۱	۳ اصطلاحات و تعاریف
۲	۴ اصول
۳	۵ واکنشگرها
۴	۶ دستگاهها
۵	۷ روش کار
۵	۱-۷ آزمونه
۵	۲-۷ واکنش تبادل
۶	۳-۷ اندازه‌گیری CEC
۶	۱-۳-۷ کلیات
۶	۲-۳-۷ اندازه‌گیری نیتروژن آمونیاکی توسط نقطیر
۷	۳-۳-۷ اندازه‌گیری اسپکتروفوتومتری
۹	۴-۳-۷ اندازه‌گیری اسپکتروفوتومتری کبالت
۱۰	۴-۷ اندازه‌گیری کبالت و کاتیون‌های قابل تبادل
۱۰	۱-۴-۷ کلیات
۱۱	۲-۴-۷ محلول‌های استاندارد برای کاتیون‌های قابل تبادل
۱۲	۳-۴-۷ محلول‌های استاندارد برای کبالت
۱۲	۴-۴-۷ اندازه‌گیری اسپکتروفوتومتری کاتیون‌های قابل تبادل
۱۳	۵-۴-۷ اندازه‌گیری اسپکتروفوتومتری کبالت
۱۳	۶-۴-۷ محاسبات کاتیون‌های قابل تبادل
۱۵	۸ گزارش آزمون
۱۵	۹ صحة‌گذاری
۱۶	پیوست الف (آگاهی‌دهنده) مقایسه روش‌های مختلف برای اندازه‌گیری CEC موثر
۲۱	پیوست ب (آگاهی‌دهنده) نتایج مقایسه بین آزمایشگاهی برای استخراج با هگزامین کبالت (III)
۲۴	پیوست پ (آگاهی‌دهنده) نتایج مقایسه بین آزمایشگاهی برای استخراج با محلول هگزامین

عنوان	صفحه
کبالت (III) کلرید اشباع شده با کلسیت پیوست ت (آگاهی دهنده) مدل میدانی کربنات و سولفات	۲۶
پیوست ث (آگاهی دهنده) اثر کوچکسازی خطاهای کلسیم توسط محلول هگزامین کبالت (III) کلرید اشباع شده با کلسیت	۲۹
کتاب نامه	۳۱

## پیش‌گفتار

استاندارد «کیفیت خاک- اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی موثر (CEC) و کاتیون‌های قابل تبادل با استفاده از محلول هگزامین کبالت تری کلرید» که نخستین بار در سال ۱۳۸۷ تدوین و منتشر شد، بر اساس پیشنهادهای دریافتی و بررسی و تأیید کمیسیون‌های مربوط بر مبنای پذیرش استانداردهای بین‌المللی/منطقه‌ای به عنوان استاندارد ملی به روش اشاره شده در مورد پ، بند ۷، استاندارد ملی ایران شماره ۵ برای اولین بار مورد تجدیدنظر قرار گرفت و در دویست چهل و هشتاد و پنجمین اجلاسیه کمیته ملی استاندارد محیط زیست مورخ ۹۷/۱۲/۲۲ تصویب شد. اینک این استاندارد به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود.

استانداردهای ملی ایران بر اساس استاندارد ملی ایران شماره ۵ (استانداردهای ملی ایران- ساختار و شیوه نگارش) تدوین می‌شوند. برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در صورت لزوم تجدیدنظر خواهند شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدیدنظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی ایران استفاده کرد.

این استاندارد جایگزین استاندارد ملی ایران شماره ۱۰۹۶۳: سال ۱۳۸۷ می‌شود.

این استاندارد ملی بر مبنای پذیرش استاندارد بین‌المللی زیر به روش «معادل یکسان» تهیه و تدوین شده و شامل ترجمه تخصصی کامل متن آن به زبان فارسی می‌باشد و معادل یکسان استاندارد بین‌المللی مذبور است:

ISO 23470: 2018, Soil quality – Determination of effective cation exchange capacity (CEC) and exchangeable cations using a hexamminecobalt trichloride solution

## مقدمه

ظرفیت تبادل کاتیون (CEC) خاکها و رسها و همچنین جمعیت کاتیون قابل تبادل، ویژگی‌های اساسی حاصلخیزی خاک می‌باشند. در مقالات تلاش‌های متنوعی جهت اندازه‌گیری این پارامترها به طور صحیح و کارآمد صورت گرفته است. از سوی دیگر تکمیل تبادل کاتیون به صورت مطلق صورت نمی‌گیرد، بلکه باید بین روش‌های مختلف مقایسه باشد. روش‌های مرسوم از آمونیوم یا باریم به عنوان کاتیون‌های قابل تبادل استفاده کردند که نیازمند آماده‌سازی‌های تکراری برای اطمینان از تبادل کاتیونی کامل می‌باشد. قدیمی‌ترین روش تک مرحله‌ای CEC بر اساس محلول هگزامین کبالت (III) کلرید است که تمایل قوی‌تری نسبت کانی رسی خاک دارد تا نسبت به کاتیون‌های معمول محلول در خاک (معمولًا Ca، Mg، K و Na). اصل این روش توسط مورل<sup>۱</sup> در سال ۱۹۵۸ منتشر شده است [11] و در سال ۱۹۹۷ توسط سایسیلیسکی<sup>۲</sup> و استرچمن<sup>۳</sup> اصلاح شده است [7]. این روش، همان‌طور که در این استاندارد توضیح داده شده، بسیار کارآمد و قابل مقایسه با روش‌های CEC موجود است. این روش، CEC موثر را هنگامی که برای خاک‌های با pH کمتر از ۶/۵ استفاده می‌شود، تعیین می‌کند.

تمام روش‌های CEC شامل هگزامین کبالت (III) کلرید دارای محدودیت‌های مرسوم نظیر تورم کاتیون‌های قابل تبادل هستند که ناشی از انحلال کربنات‌ها، سولفات‌ها یا سایر مواد معدنی محلول می‌باشد (برای مقایسه به استاندارد ISO 13536 نیز مراجعه شود). انحلال کربنات یکی از متداول ترین منبع ایجاد خطا است (به عنوان مثال به روش کار شرح داده شده در استاندارد ISO 13536 مراجعه شود). از این رو، بسیاری از مطالعات درخصوص به حداقل رساندن انحلال آن‌ها یا تصحیح جزء حل شده متمرکز شده‌اند. مرجع [13] از کتاب‌نامه خلاصه بحث و راه حل‌های ارائه شده برای این مشکل تجزیه‌ای را بیان می‌کند. برای خاک‌های آهکی یا رسی، نویسنده‌گان از محلول‌های قابل تبادل استفاده می‌کنند که قبل از تعادل با کلسیت بوده‌اند. در طی استخراج، انحلال کربنات‌های موجود در نمونه‌ها به طور عمده به حداقل رسانده شده و در نتیجه مقادیر Ca قابل تبادل تقریباً عاری از خطا خواهد بود. این موفقیت بزرگی در مقایسه با روش‌های مورد استفاده در گذشته است (به پیوست ث مراجعه شود). این روش با استفاده از محلول‌های تبادل هگزامین کبالت (III) کلرید اشباع شده با کلسیت به عنوان روش VDLUFA منتشر شده است [6]. مقادیر کاتیون قابل تبادل حاصل هنگامی که در یک آزمون مشارکتی<sup>۴</sup> (به پیوست پ مراجعه شود) که معیار خوبی برای معقول بودن نتایج است، آزمون می‌شود، به خوبی با CEC کل همخوانی دارد. با استفاده از نسبت‌های محلول به جامد مختلف، مقادیر کاتیون قابل تبادل یکسانی اندازه‌گیری می‌شوند که نشان دهنده عدم وجود خطاهای سیستماتیک ناشی از انحلال مواد معدنی است (مدل توصیف شده در مرجع [12] کتاب‌نامه را جهت تعیین مقادیر کلسیم قابل تبادل متورم مطابق پیوست ت مقایسه کنید). این محلول قابل تبادل

1- Morel

2- Ciesielski

3- Sterckeman

4- Round robin

هگزامین کبالت (III) کلرید اشباع شده با کلسیت بهتر است تنها برای خاک‌های آهکی و خاک‌های رسی، عملاً برای خاک‌هایی با مقادیر  $\text{pH} \geq 6.5$  استفاده می‌شوند که در آن خاک‌ها تنها Ca, Mg, Na و K به عنوان «بازهای قابل تبادل» وجود دارند. بنابراین، نتایج برای تعیین CEC بالقوه (به عنوان مثال به استاندارد ISO 13563 مراجعه شود) قابل مقایسه هستند. این روش معروفی شده است تا از بیان مقادیر Ca (متورم) نادرست ممانعت به عمل آید.

هگزامین کبالت (III) کلرید به عنوان یک استخراج‌کننده برای خاک‌های غیر آهکی با مقدار  $\text{pH} \geq 6.5$  پیشنهاد می‌شود. از آنجایی که مقدار pH سوسپانسون خاک در محلول هگزامین کبالت (III) کلرید نزدیک به مقدار pH در سوسپانسیون آب است، این روش برای ارائه CEC موثر یعنی CEC در مقدار pH خاک (به عنوان مثال به استاندارد ISO 11260 مراجعه شود) مطرح شده است.

## کیفیت خاک- اندازه‌گیری ظرفیت موثر تبادل کاتیون (CEC) و کاتیون‌های قابل تبادل با استفاده از محلول هگزامین کبالت تری‌کلرید

هشدار ۱- افرادی که از این استاندارد استفاده می‌کنند باید با روش‌های آزمایشگاهی آشنا باشند. در این استاندارد تمام موارد ایمنی و بهداشتی درج نشده است. در صورت مواجهه با چنین مواردی، مسئولیت برقراری شرایط بهداشت و ایمنی مناسب و اجرای آن بر عهده کاربر این استاندارد است.

هشدار ۲- کاملاً ضروری است که آزمون‌های انجام شده مطابق با این استاندارد توسط کارکنان واجد شرایط انجام شود.

### ۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، تعیین روش اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) و مقدار کاتیون‌های قابل تبادل (Al, Fe, Ca, Mg, K, Na و Mn) در خاک‌ها با استفاده از محلول هگزامین کبالت (III) کلرید به عنوان محلول استخراج‌کننده می‌باشد. برای خاک‌های حاوی کلسیم کربنات، محلول هگزامین کبالت (III) کلرید اشباع شده با کلسیت منحصراً برای اندازه‌گیری کلسیم قابل تبادل تعیین شده است. این استاندارد برای همه انواع نمونه‌های خاک هوا خشک<sup>۱</sup> که مطابق با استاندارد ISO 11464 تهیه شده باشند، کاربرد دارد.

### ۲ مراجع الزامی

در مراجع زیر ضوابطی وجود دارد که در متن این استاندارد به صورت الزامی به آن‌ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب، آن ضوابط جزئی از این استاندارد محسوب می‌شوند.

در صورتی که به مرجعی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن برای این استاندارد الزام‌آور نیست. در مورد مراجعی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی برای این استاندارد الزام‌آور است.

استفاده از مراجع زیر برای کاربرد این استاندارد الزامی است:

- 2-1 ISO 11464, Soil quality — Pretreatment of samples for physico-chemical analysis
- 2-2 ISO 11465, Soil quality — Determination of dry matter and water content on a mass basis- Gravimetric method

یادآوری- استاندارد ملی ایران شماره ۷۸۳۵: سال ۱۳۸۳، خاک- تعیین ماده خشک و آب همراه بر مبنای جرم پایه- روش وزن سنجی با استفاده از استاندارد ISO 11465:1993 تدوین شده است.

### ۳ اصطلاحات و تعاریف

این استاندارد اصطلاحات و تعاریف ندارد.<sup>۱</sup>

### ۴ اصول آزمون

کاتیون‌های جذب شده در نمونه خاک در اثر هم‌زدن به مدت  $\text{min} (60 \pm 5)$  در دمای  $20^\circ\text{C}$  با یون‌های هگزامین کبالت در محلول آبی مبادله می‌شوند. CEC از اختلاف بین مقدار اولیه هگزامین کبالت در محلول و مقدار باقی مانده در محلول استخراجی بعد از واکنش تبادل به دست می‌آید. اندازه‌گیری غلظت هگزامین کبالت در محلول استخراجی با تعیین نیتروژن آمونیاکی (به زیربند ۲-۳-۷ مراجعه شود)، اندازه‌گیری مستقیم اسپکتروفوتومتری (به زیربند ۳-۳-۷ مراجعه شود) یا با غلظت‌های کل کبالت (به زیربند ۴-۳-۷ مراجعه شود)، انجام می‌شود.

مقادیر کاتیون‌های مبادله شده در همان محلول استخراجی با استفاده از روش‌های اسپکترومتری مانند اسپکترومتری نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AES) تعیین می‌شود. در موردی که محلول هگزامین کبالت (III) کلرید اشباع شده با کلسیت استفاده می‌شود، غلظت اولیه کلسیم محلول تبادل خالص باید تعیین شده و مقدار آن از هر محلول تبادلی که در تماس با خاک یا خاک رس است، کم شود.

یادآوری ۱- اسیدیته قابل تبادل در محلول استخراجی هگزامین کبالت نیز می‌تواند اندازه‌گیری شود.

یادآوری ۲- زمانی که کاتیون‌های قابل تبادل در منفذهای ریزی قرار بگیرند که در آن فقط یون‌های آمونیم و نه یون‌های هگزامین کبالت می‌توانند وارد شوند، مقادیر CEC و کاتیون‌های قابل تبادل تعیین شده با این روش می‌توانند کمتر از مقادیری باشند که در روش آمونیم استات تعیین شده‌اند. این مورد در بعضی از خاک‌های حاوی آلوفن<sup>۲</sup> و ایموگلیت<sup>۳</sup> مانند خاک‌های تشکیل شده بر روی صخره‌های آتشفسانی، مشاهده شده است.

یادآوری ۳- در هنگام بررسی خاک‌های رسی یا خاک‌های گچی، گچ حتی در محلول هگزامین کبالت (III) کلرید اشباع شده با کلسیت در طی آزمون تبادل حل می‌شود که به نوبه خود باعث افزایش غلظت Ca قابل اندازه‌گیری می‌شود. از سوی دیگر، اتحلال دولومیت بسیار کمتر از محلول هگزامین کبالت (III) کلرید اشباع شده با کلسیت است و غلظت‌های کلسیم و منیزیم حاصل تقریباً عاری از خطأ هستند.

یادآوری ۴- ثابت شده است تغییرات شدت استخراج، به ویژه تغییر عامل زمان از  $15\text{ min}$  تا  $120\text{ min}$  با استفاده از روش‌های پخشی مختلف مانند تکانش با دست، میز تکانش، سکوی تکانش، سونیکیت<sup>۴</sup> و لرزاننده گهواره‌ای، برای بنتونیت‌های

۱- اصطلاحات و تعاریف به کار رفته در استانداردهای ISO و IEC در وبگاه‌های www.iso.org/obp و www.electropedia.org/ و www.ilo.org/ دسترس است.

2- Allophane

3- Imogolite

4- Sonicate

آزمون شده در مطالعه کاتیون قابل تبادل و CEC بین آزمایشگاهی معنی دار می باشد. این عامل برای مس-تری اتیلن تری آمین که مشابه با هگزامین کبات (III) کلرید است، تایید شده است.

## ۵ واکنشگرهای

باید تنها از واکنشگرهای شناخته شده ای استفاده کرد که دارای خلوص تجزیه ای می باشند.

۱-۵ آب مقطر یا آب املاح زدایی شده، بدون عناصر تحت آنالیز و دارای رسانایی کمتر از  $0.5 \mu\text{S}/\text{cm}$

۲-۵ محلول هگزامین کبات (III) کلرید  $\beta[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  با غلظت  $1/0.0166 \text{ mol/l}$

مراقب باشید که هگزامین کبات (III) کلرید قبل از استفاده عاری از آب جذب شده باشد. مقدار  $g 4/458$  هگزامین کبات (III) کلرید را در یک بالن حجم سنجی که حاوی  $ml 700$  آب مقطر (به زیربند ۱-۵ مراجعه شود) می باشد، حل کنید. تا خط نشانه به حجم رسانیده و هم بزنید.

تامین کننده هگزامین کبات (III) کلرید: برای مثال  $^1\text{STREM}$  CAS Number: 10534-89-1 با ۹۳-۲۷۰۸ مقدار  $g 50$  برای حدود  $l 10$  از محلول تبادل لازم است.

۳-۵ دانه های سنگ جوش (برای مثال سنگ پا به شکل ذرات ریز، دانه های شیشه ای)

۴-۵ محلول بوریک اسید  $\beta[\text{H}_3\text{BO}_3]$  (محلول با غلظت  $l 40 g/1$ )

۵-۵ شناساگر تاشیرو<sup>۲</sup>

مقدار  $g 2/0$  متیل رد و  $g 1/0$  متیلن بلو را در  $ml 1000$  اتانول  $\% 95$  حل کنید.

۶-۵ فنل فتالئین

$g 1$  فنل فتالئین را در  $ml 1000$  اتانول  $\% 95$  حل کنید.

۷-۵ محلول سدیم هیدروکسید،  $\% 33$  (نسبت جرمی - حجمی)

۸-۵ سولفوریک اسید ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )، با غلظت  $l 0.025 \text{ mol/l}$

۹-۵ آمونیوم سولفات، برای آنالیز

۱- STREM (strem.com) نمونه ای از محصول که به طور تجاری در بازار موجود است. این اطلاعات برای راحتی کاربران این استاندارد ارائه شده است و توسط ISO و سازمان استاندارد ملی ایران محصول تایید نمی شود. محصولات معادل در صورتی که نتایج مشابه نشان دهند می توانند مورد استفاده قرار گیرند.

### ۱۰-۵ محلول‌های ذخیره $\beta(\text{Me})\text{Al}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Na}$ با غلظت $1000 \text{ g l}^{-1}$

این محلول‌ها با یک ترکیب گواهی شده از یک منبع معترض تهیه و به‌طور منظم کنترل می‌شوند.

### ۱۱-۵ محلول هگزامین کبالت (III) کلرید اشباع شده با کلسیت

یک بشر ۲ لیتری را با محلول هگزامین کبالت (III) کلرید (به زیربنده ۲-۵ مراجعه شود) پر کنید. مقدار ۲ g کلسیت کاملاً آسیاب شده را اضافه کنید. این مخلوط به مدت ۳۰ min در حمام فراصوت قرار داده می‌شود. برای کاهش اثرات دما روی حلایت کلسیت، محلول به مدت ۳۰ min دیگر با استفاده از یک همزن مغناطیسی هم‌زده می‌شود. پس از خاموش کردن همزن، اجازه داده می‌شود که کلسیت نامحلول به مدت یک شب تهشین شود. بشر ۲ لیتری در طی فرایند اشباع کلسیت با یک فویل پلاستیکی در بالای آن پوشانده می‌شود. محلول ممکن است سریز یا صاف شود، با این حال بهتر است از افزودن کلسیت واکنش نداده (تهشین شده) به نمونه خاک ممانعت به عمل آید. حجم ۱ از محلول تبادلی می‌تواند برای تقریباً ۳۴ نمونه  $50 \text{ ml} \times 34$  به همراه دو شاهد ( $50 \text{ ml} \times 2$ ) مورد استفاده قرار گیرد.

یادآوری - واکنشگرهای زیربنده ۳-۵ تا ۹ تنها در مواردی تهیه می‌شوند که تعیین CEC توسط تعیین نیتروژن آمونیاکی به روش تقطیر انجام شود. به این واکنشگرهای هنگام استفاده از اندازه‌گیری اسپکتروفوتومتری نیازی نیست.

## ۶ وسایل

۱-۶ ترازوی تجزیه‌ای، که محدوده عدم قطعیت وزنی آن از  $1\% \pm$  جرم آزمونه فراتر نرود.

۲-۶ ظروف برای تکانش، ظروفی با درپوش محکم، دیواره‌های صلب یا غیر صلب و گنجایش حجم بین  $100 \text{ ml}$  و  $75 \text{ ml}$

۳-۶ توزیع‌کننده  $ml 50$ ، در  $ml 25 \pm 0.25$  حجم گرفته شده تنظیم شود.

لرزاننده گهواره‌ای، با قابلیت تعلیق دائمی مخلوط خاک/ محلول استخراج که در هوای محیط  $20^\circ \text{C}$  قرار می‌گیرد.

### ۴-۶ سانتریفیوژ و ظروف سانتریفیوژ مربوطه

زمان سانتریفیوژ و سرعت آن بستگی به نوع سانتریفیوژ دارد و با توجه به اطمینان از ایجاد ماده شفاف بالایی انتخاب می‌گردد. به‌طور کلی سرعت  $4000 \text{ r/min}$  به مدت  $20 \text{ min}$  کافی است، اما باید مراقبت ویژه به دلیل مقدار بالای یون‌های هگزامین کبالت ثابت شده بر روی ذرات کلوئیدی به عمل آید.

۵-۶ دستگاه تقطیر، اجزاء مختلف آن را با اطمینان از محکم بودن به یکدیگر نصب کنید تا از هرگونه اتلاف آمونیاک یا ورود سدیم هیدروکسید جلوگیری به عمل آید.

## ۶-۶ میکروبورت

۷-۶ اسپکتروفوتومتر، با قابلیت اندازه‌گیری در طول موج‌های ۴۷۵ nm و ۳۸۰ nm به همراه سل اندازه‌گیری با طول مسیر ۱۰ mm

۸-۶ اسپکترومتر نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی (AES-ICP)

۹-۶ حمام فراصوت

۱۰-۶ همزن و مگنت مغناطیسی

## ۷ روش اجرای آزمون

۱-۷ آزمونه

آماده‌سازی اولیه خاک را مطابق با استاندارد ISO 11464 انجام دهید.

اگر  $Q$  عدد سانتی مول‌های بارهای مثبت فراهم شده توسط حجم مشخصی از محلول هگزامین کبالت (III) کلرید باشد، سانتی مول‌های بارهای مثبت حمل شونده توسط آزمونه باید بین  $10/Q$  و  $Q/3$  واقع شوند.

جدول ۱ مثال‌هایی از آزمونه‌های مناسب برای یک گستره از مقادیر CEC مورد انتظار ارائه می‌کند.

جدول ۱- آزمونه‌ها (در ۵۰ ml از محلول زیربند ۲-۵)

CEC اندازه‌گیری شده، cmol <sup>+</sup> /kg	<۲,۵	۵ تا ۲,۵	۱۰ تا ۵	۳۲ تا ۳۲	۶۴ تا ۳۲
آزمونه، g	۱۰	۱۰	۵	۲,۵	۱,۲۵

با دقت٪ ۰,۱ از جرم انتخاب شده آزمونه (به استاندارد ISO مراجعه شود) وزن کنید و آن را برای همزدن به داخل یک ظرف منتقل کنید (به زیربند ۲-۶ مراجعه شود). ارزشیابی CEC قابل اعتماد و مقادیر کاتیون قابل تبادل ممکن است با استفاده از نموداری به نام مدل میدانی کربنات و سولفات (مدل CSF) انجام شود [12]. دو جرم مختلف نمونه مورد استفاده قرار می‌گیرد و زمانی که هر دو مقدار حاصل (هر جفت کاتیون قابل تبادل یا CEC‌ها) روی خط  $y = mx + b$  مطابق پیوست ت قرار گرفتند، قابل اعتماد بودن نتایج ارائه می‌شود.

## ۲-۷ واکنش تبادل

۵۰ ml محلول هگزامین کبالت (III) کلرید (به زیربند ۲-۵ مراجعه شود) یا محلول هگزامین کبالت (III) کلرید اشبع شده با کلسیت (به زیربند ۱۱-۵ مراجعه شود) را اضافه کنید و آن را به وسیله یک لرزاننده (به زیربند ۴-۶ مراجعه شود) به مدت  $5 \times 60$  min تکان دهید. سپس سانتریفیوژ (به زیربند ۵-۶ مراجعه شود) کنید. مواد صاف شده شفاف یا محلول بالایی را جمع‌آوری کنید. اندازه‌گیری را حداقل طی ۲۴ h بعد از استخراج انجام دهید در غیر این صورت اطمینان حاصل کنید که شرایط ذخیره‌سازی بر نتیجه آزمون تاثیر نمی‌گذارد. چنانی ذخیره‌سازی ممکن است پس از رقیق کردن نمونه‌ها در محلول‌های اسیدی شده انجام شود.

محلول استخراج «شاهد» را تحت شرایط یکسان اما بدون آزمونه تهیه کنید.

## ۳-۷ تعیین CEC

### ۱-۳-۷ کلیات

اندازه‌گیری غلظت هگزامین کبالت در محلول استخراج شده می‌تواند با تعیین نیتروژن آمونیاکی کل (به زیربند ۷-۳-۲ مراجعه شود)، اندازه‌گیری اسپکتروفوتومتری بدون آماده‌سازی<sup>۱</sup> (به زیربند ۳-۳-۷ مراجعه شود) یا غلظت‌های کبالت کل (به زیربند ۴-۳-۷ مراجعه شود) انجام شود.

### ۲-۳-۷ اندازه‌گیری نیتروژن آمونیاک به روش نقطیر

#### ۱-۲-۳-۷ روش اجرای آزمون

۱۰ ml از محلول استخراج شده (به زیربند ۲-۷ مراجعه شود) را با پیپت به داخل بالن دستگاه نقطیر بربزید. حجم آن را با آب (به زیربند ۱-۵ مراجعه شود) به حدود ۲۰۰ ml برسانید. دانه‌های سنگ جوش را (به زیربند ۵-۳ مراجعه شود) اضافه کنید.

به ظرف بازیابی نقطیر، ۴۰ ml محلول بوریک اسید (به زیربند ۴-۵ مراجعه شود) و چند قطره شناساگر تاشیرو (به زیربند ۵-۵ مراجعه شود) اضافه کنید. انتهای دستگاه خنک کننده را تا عمق کمینه ۱ cm در مایع بازیابی فرو کنید. چند قطره فنل فتالئین (به زیربند ۶-۵ مراجعه شود) به درون بالن دستگاه نقطیر اضافه کنید.

دستگاه را نصب کرده، از محکم بودن آن اطمینان حاصل کنید.

تقریبا ۱۰ ml محلول سدیم هیدروکسید (به زیربند ۷-۵ مراجعه شود) اضافه کرده و بالن را به آرامی حرارت دهید تا این که ۱۵۰ ml مایع در مدت  $30$  min نقطیر شود. بعد از گذشت این مدت زمان، خنثی بودن

محصول تقطیر را که از انتهای دستگاه خنک کننده جریان می‌باید، بوسیله کاغذ فنل فتالئین بررسی کنید.  
اگر محلول واکنش، قلیائی است تقطیر را تکرار کنید.

آمونیاک را با محلول حجم سنجی استاندارد سولفوریک اسید (به زیربند ۸-۵ مراجعه شود) تیتر کنید.

آزمون تیتراسیون محلول شاهد را با استفاده از آب و همان شناساگرها انجام دهید. حجم اسید مصرفی در این حالت از  $1\text{ ml}$   $0\text{ ml}$  بیشتر نخواهد بود.

کارآیی دستگاه را به طور دوره‌ای با تقطیر یک نمونه سنتزی شامل  $5\text{ mg}$  نیتروژن آماده شده به شکل آمونیم سولفات (به زیربند ۹-۵ مراجعه شود) تصدیق کنید. حجم مصرفی که برای نمونه شاهد اصلاح شده است، باید بین  $6,95\text{ ml}$  و  $7,35\text{ ml}$  باشد (برای مقدار فرضی  $7,15\text{ ml}$  باشد).

سپس  $10\text{ ml}$  محلول شاهد استخراجی را برداشته و با روش مشابهی، آمونیاک را اندازه‌گیری کنید. در صورت جذب سطحی به ویژه توسط صافی، محلول توصیف شده در زیربند ۲-۵ باید برای این آزمون مورد استفاده قرار گیرد.

## ۲-۲-۳-۷ محاسبه CEC

ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) که بر حسب سانتی مول‌های بارهای مثبت بر کیلوگرم بیان شده، از فرمول زیر به دست می‌آید:

$$CEC = \frac{(V_1 - V_2) \times 2 \times C \times 50 \times 100}{2 \times V \times m} \cdot \frac{100 + w}{100} \quad (1)$$

که در آن:

$V_1$  حجم محلول سولفوریک اسید مورد استفاده برای آزمون، بر حسب میلی لیتر،  $\text{ml}$

$V_2$  حجم محلول سولفوریک اسید مورد استفاده برای آزمون نمونه شاهد، بر حسب میلی لیتر،  $\text{ml}$

$C$  غلظت محلول سولفوریک اسید بر حسب مول بر لیتر،  $\text{mol/l}$

$V$  حجم محلول استخراجی تقطیر شده و آزمون شاهد، بر حسب میلی لیتر،  $\text{ml}$

$m$  جرم آزمونه، بر حسب گرم،  $\text{g}$

$w$  درصد مقدار آب بر حسب جرم، بر اساس خاک خشک شده در آون که مطابق استاندارد ISO 11465 تعیین می‌شود.

کارآیی دستگاه را به طور دوره‌ای توسط تقطیر به شرح زیر تصدیق کنید:

-  $10\text{ ml}$  محلول هگزامین کبالت (III) کلرید (به زیربند ۲-۵ مراجعه شود)،

-  $5\text{ ml}$  از همان محلول.

تفاوت بین دو مقدار حجمی سولفوریک اسید (به زیربند ۸-۵ مراجعه شود) که در مرحله تیتراسیون اضافه شده باید بین  $9,7\text{ ml}$  و  $10,3\text{ ml}$  باشد (برای مقدار تئوری  $10,0\text{ ml}$ ).

## ۳-۳-۷ اندازه‌گیری اسپکتروفوتومتری

## ۱-۳-۷ کالیبراسیون و اندازه‌گیری

اندازه‌گیری اسپکتروفوتومتری هگزامین کبالت حل شده در طول موج ۴۷۵ nm بدون هرگونه پیش آمده‌سازی محلول آنالیز شده انجام می‌شود. تابع کالیبراسیون خصوصاً در بالاترین محدوده غلظت‌ها باید خطی باشد. این عمل را به‌طور منظم با استفاده از محلول‌های: آب، محلول زیربند ۲-۵، محلول زیربند ۵-۲ رقیق شده با آب به نسبت‌های ۱ به ۵، ۲ به ۵، ۳ به ۵ و ۴ به ۵ بررسی کنید.

در چنین موردی، برای هر سری از اندازه‌گیری‌ها ضرایب خط راست کالیبراسیون را با استفاده از دو محلول استاندارد آب (به زیربند ۱-۵ مراجعه شود) و محلول هگزامین کبالت (III) کلرید (به زیربند ۲-۵ مراجعه شود) محاسبه کنید.

محلول آزمون را به داخل اسپکتروفوتومتر منتقل کرده و جذب نور را در طول موج ۴۷۵ nm یادداشت کنید. مقدار جذب هگزامین کبالت محلول را از آن کم کنید. این غلظت را به منظور حصول مقدار جذب شده ( $q$ ) بر حسب مول بر لیتر (mol/l)، از غلظت موجود در محلول زیربند ۲-۵، کم کنید. تصحیح ماده آلی محلول را انجام دهید.

با رنگی کردن محلول استخراج شده، ماده آلی حل شده در طی استخراج، نور را در طول موج ۴۷۵ nm جذب می‌کند. وقتی که غلظت مقادیر حل شده زیاد است، اندازه‌گیری CEC توسط این پدیده تحت تاثیر قرار می‌گیرد. این مزاحمت با انجام یک اندازه‌گیری در طول موج ۴۷۵ nm و دیگری در ۳۸۰ nm تصحیح می‌شود.

نسبت بین جذب نوری (DO) محلول‌های هگزامین کبالت (III) کلرید خالص، که در دو طول موج قبلی اندازه‌گیری می‌شوند برابر با  $DO(475)/DO(380) = 8.13$  است.

نسبت بین جذب‌های نوری محلول‌های حاوی ماده آلی محلول، که در دو طول موج قبلی اندازه‌گیری می‌شوند برابر است با  $DO(475)/DO(380) = 0.2$ . این مقدار با انجام استخراج‌های خاک‌های حاوی مقادیر متغیر ماده آلی در حضور محلول آمونیم کلرید  $0.5 \text{ mol/l}$  برآورد می‌شود.

با در نظر گرفتن  $X_1$  و  $X_2$  به عنوان جذب‌های نوری محلول آزمون که به ترتیب در طول موج‌های ۴۷۵ nm و ۳۸۰ nm اندازه‌گیری شده، چگالی نوری ویژه برای هگزامین کبالت در طول موج ۴۷۵ nm از فرمول زیر به دست می‌آید:

$$DO = (X_1 - R_2 X_2) R_1 / (R_1 - R_2) \quad (2)$$

که در آن:

DO جذب نوری محلول هگزامین کبالت (III) کلرید؛

$R_1$  نسبت بین جذب نوری (DO) محلول‌های هگزامین کبالت (III) کلرید خالص، اندازه‌گیری شده در دو طول موج ۴۷۵ nm و ۳۸۰ nm؛

$R_2$  نسبت بین جذب نوری (DO) محلول‌های حاوی ماده آلی محلول، اندازه‌گیری شده در دو طول موج ۴۷۵ nm و ۳۸۰ nm؛

جذب نوری محلول آزمون اندازه‌گیری شده در طول موج ۴۷۵ nm؛  $X_1$

جذب نوری محلول آزمون اندازه‌گیری شده در طول موج ۳۸۰ nm می‌باشد.  $X_2$

به محض به دست آمدن این مقدار، مقدار واقعی هگزامین کبالت باقیمانده را با مراجعه به ضریب تعیین شده توسط کالیبراسیون، استنتاج کنید. این غلظت را از غلظت به دست آمده در محلول زیربند ۲-۵ کم کنید تا مقدار مبادله شده ( $q'$ ) بر حسب مول بر لیتر (mol/l) به دست آید.

#### ۲-۳-۳-۷ محاسبه CEC

اگر  $m$  جرم آزمونه، بر حسب گرم باشد و  $V$  حجم محلول هگزامین کبالت (III) کلرید استفاده شده، بر حسب میلی لیتر، ml، باشد، CEC از طریق فرمول زیر به دست می‌آید:

$$CEC = \frac{300qV}{m, cmol^+ \cdot kg^{-1}} \cdot \frac{100 + w}{100} \quad (3)$$

که در آن:

مقدار تبادل شده بر حسب مول بر لیتر، mol/l  $q$

حجم محلول هگزامین کبالت (III) کلرید استفاده شده بر حسب میلی لیتر، ml  $V$

جرم آزمونه بر حسب گرم، g  $m$

درصد مقدار آب بر حسب جرم، بر اساس خاک خشک شده در آون که مطابق استاندارد ISO 11465 تعیین می‌شود.

اگر تصحیح ماده آلی محلول مورد نیاز باشد از فرمول زیر استفاده می‌شود:

$$CEC = \frac{300q'V}{m, cmol^+ \cdot kg^{-1}} \cdot \frac{100+w}{100} \quad (4)$$

که در آن:

مقدار تبادل شده پس از تصحیح ماده آلی محلول بر حسب مول بر لیتر، mol/l می‌باشد.  $q'$

#### ۴-۳-۷ اندازه‌گیری اسپکترومتری کبالت

##### ۱-۴-۳-۷ کلیات

فرض بر این است که غلظت‌های کبالت به طور کمی با غلظت‌های هگزامین کبالت مرتبط هستند. CEC به عنوان تفاوت بین مقدار هگزامین کبالت محلول استخراج کننده اصلی و مقدار هگزامین کبالت باقیمانده در محلول استخراج شده بعد از واکنش تبادل با خاک، در نظر گرفته می‌شود.

##### ۲-۴-۳-۷ شرایط آزمایشگاهی

به جزئیات ارائه شده در زیربند ۴-۷ مراجعه شود.

##### ۳-۴-۳-۷ محاسبه CEC

در مرحله اول، غلظت‌های  $c$ ، کبالت باید به واحد مول بر لیتر ( $\text{mol/l}$ ) هگزامین کبالت ( $c'$ ) تبدیل شوند، برای مثال اگر  $c$  بر حسب  $\text{mg/l}$  داده شود،  $c' = c / 58933$ .  
اگر  $c'_0$  غلظت هگزامین کبالت در محلول استخراج کننده اصلی بر حسب  $\text{mol/l}$  باشد، مقدار تبادل از فرمول زیر به دست می‌آید.

$$q = (c'_0 - c') \quad (5)$$

که در آن:

$c'_0$  غلظت هگزامین کبالت در محلول استخراج اصلی بر حسب مول بر لیتر،  $\text{mol/l}$

$c'$  غلظت هگزامین کبالت محلول آزمون بر حسب مول بر لیتر،  $\text{mol/l}$  می‌باشد.

اگر  $m$  جرم آزمونه بر حسب گرم و  $V$  حجم محلول هگزامین کبالت (III) کلرید مورد استفاده بر حسب میلی لیتر (ml) باشد، CEC از رابطه زیر به دست می‌آید.

$$CEC = \frac{300qV}{m, \text{cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1}} \cdot \frac{100 + w}{100} \quad (6)$$

که در آن:

$q$  مقدار تبادل شده بر حسب مول بر لیتر،  $\text{mol/l}$

$V$  حجم محلول هگزامین کبالت (III) کلرید استفاده شده بر حسب میلی لیتر،  $\text{ml}$

$m$  جرم آزمونه بر حسب گرم،  $\text{g}$

$w$  درصد مقدار آب بر حسب جرم، بر اساس خاک خشک شده در آون که مطابق استاندارد ISO 11465 تعیین می‌شود.

#### ۴-۷ اندازه‌گیری کبالت و کاتیون‌های قابل تبادل

##### ۱-۴-۷ کلیات

شرایط زیر برای اندازه‌گیری کاتیون‌های Al, Fe, Ca, Co, Mn, Mg و Na توسط اسپکترومتری نشر اتمی پلاسمای جفت شده القائی (AES-ICP) در محلول استخراج شده با هگزامین کبالت به عنوان یک مثال آمده است.

به دلیل تنوع زیاد ابزارهای در دسترس، حساسیت سیگنال‌های اندازه‌گیری به شرایط آزمون، هر گونه به روزرسانی این مثال باید در دستورالعمل‌های تهیه شده توسط سازندگان، گستره خطی بودن، احتمال تداخل‌های طیفی و غیر طیفی در نظر گرفته شود. مشخص شده است که مقادیر CEC محاسبه شده بر مبنای آنالیز اسپکتروسکوپی VIS در توافق با مقادیر CEC محاسبه شده از آنالیز کبالت توسط ICP OES در همان محلول‌ها است. این امر نشان می‌دهد که اتخاذ دقیق اندازه‌گیری‌ها ممکن است نتایج قابل مقایسه‌ای را در موارد ذکر شده در این مقیاس ارائه دهد. یک ماده استاندارد که در هر چرخه اندازه‌گیری مورد استفاده قرار می‌گیرد برای کنترل کیفیت توصیه می‌شود.

##### ۲-۴-۷ محلول‌های استاندارد برای کاتیون‌های قابل تبادل

محلول زیربند ۲-۵ یک محلول شاهد (استاندارد صفر) برای اندازه‌گیری کاتیون‌های قابل تبادل است. توجه داشته باشید که برای اندازه‌گیری CEC از طریق اندازه‌گیری مقدار کبالت، این محلول بالاترین نقطه کالیبراسیون را تشکیل می‌دهد (به زیربند ۴-۷-۳ مراجعه شود).

برای هر عنصر، حجم‌های محلول ذخیره (به زیربند ۱۰-۵ مراجعه شود) را مطابق جدول ۲ به یک بالن حجم‌سنجدی ml ۵۰۰ منتقل کنید. مقدار ۲,۲۲۹ g هگزامین کبالت (III) کلرید را به آن افزوده و حل کنید، آن را با آب (به زیربند ۱-۵ مراجعه شود) به حجم رسانده و همگن کنید. این محلول بالاترین نقطه کالیبراسیون را برای اندازه‌گیری کاتیون‌های قابل تبادل (به جدول ۲، استاندارد ۳ مراجعه کنید) تشکیل می‌دهد.

## جدول ۲ - محلول‌های استاندارد برای کاتیون‌های قابل تبادل (استاندارد ۳)

عنصر	حجم محلول ذخیره (به زیربند ۵-۱۰ مراجعه شود) ml	غلظت نهایی mg/l	غلظت نهایی cmol <sup>+</sup> /kg
Al <sup>3+</sup>	۲۰	۴۰	۸,۸۹۵
Ca <sup>2+</sup>	۲۰۰	۴۰۰	۳۹,۹۴
Fe <sup>2+</sup>	۱۰	۲۰	۱,۴۳۲
K <sup>+</sup>	۲۰	۴۰	۲,۰۴۶
Mg <sup>2+</sup>	۱۰	۲۰	۳,۲۹۲
Mn <sup>2+</sup>	۱۰	۲۰	۱,۴۵۶
Na <sup>+</sup>	۲۰	۴۰	۳,۴۸۰

یادآوری ۱ - غلظت‌های نهائی، بر حسب cmol<sup>+</sup>/kg، برای نسبت محلول استخراج کننده/خاک (V/m) برابر با ۲۰ محاسبه شده‌اند.

یادآوری ۲ - زمانی که هر دو خاک‌های اسیدی و آهکی آنالیز می‌شوند، محدوده وسیعی از غلظت‌ها برای کلسیم مفید است. زمانی که فقط خاک‌های اسیدی مورد نظر باشند، بالاترین سطح غلظت می‌تواند کاهش یابد.

۵۰ ml محلول استاندارد ۳ را به یک بالن حجم‌سنگی ۱۰۰ ml انتقال دهید. این محلول را با محلول استاندارد صفر به حجم برسانید و آن را برای بدست آوردن محلول استاندارد ۲ همگن کنید.

۲۵ ml محلول استاندارد ۳ را داخل یک بالن حجم‌سنگی ۱۰۰ ml انتقال دهید. این محلول را با محلول استاندارد صفر به حجم برسانید و برای بدست آوردن محلول استاندارد ۱ همگن کنید.

## ۳-۴-۷ محلول‌های استاندارد برای کبالت

اندازه‌گیری CEC بر پایه تفاوت غلظت‌های کبالت بین محلول استاندارد صفر و محلول آزمون می‌باشد. گستره غلظت مورد نظر می‌تواند فقط به نصف بالاترین بخش گستره کامل کاهش یابد. مقادیر ارائه شده در جدول ۳ را در آب (به زیربند ۵-۱۰ مراجعه شود) در بالن‌های حجم‌سنگی ۱۰۰۰ ml حل کنید.

## جدول ۳ - محلول‌های استاندارد برای کبالت

استاندارد	هگزامین کبالت (III) کلرید g	غلظت نهایی cmol <sup>+</sup> /kg
۰	۴,۴۵۸	۱۰۰,۰۰
۱	۳,۷۸۹	۸۵,۰۰
۲	۲,۸۹۸	۶۵,۰۰
۳	۲,۲۲۹	۵۰,۰۰

یادآوری - در اینجا غلظت‌های نهائی، بر حسب cmol<sup>+</sup>/kg، با عبارت CEC برای حالت تصوری جذب سطحی کامل توسط خاک، با در نظر گرفتن نسبت ۲۰ (۲,۵ g خاک در ۵۰ ml محلول‌های استخراجی) بیان شده‌اند.

#### ۴-۴-۷ اندازه‌گیری کاتیون‌های قابل تبادل به روش اسپکترومتری

استانداردهای کالیبراسیون (استاندارد های صفر تا ۳)، محلول شاهد استخراج و محلول استخراجی آزمایه را می‌توان بعد از یک مرحله رقیق‌سازی اولیه یا بدون رقیق‌سازی آن تزریق نمود. رقیق‌سازی، خطر اثرات غیر خطی بودن و مزاحمت‌های ناشی از تداخل‌های غیر طیفی را کاهش داده، اما حدود تشخیص و کمی بودن را افزایش می‌دهد. اثر اخیر ممکن است از اهمیت زیادی در اندازه‌گیری Fe، K، Mn و Na برخوردار باشد. هرچند در مواجهه با موارد اختیاری، خطی بودن و عدم وجود تداخل‌های طیفی و غیر طیفی باید بررسی شده و تصحیحات زمینه در صورت نیاز تنظیم شود.

جدول ۴ طول موج‌های برخی خطوط طیفی مناسب را نشان می‌دهد.

جدول ۴- اندازه‌گیری کاتیون‌های قابل تبادل به روش اسپکترومتری

عنصر	طول موج nm
Al	۳۹۶,۱۵۲
Ca	۴۲۲,۶۷۳ یا ۱۸۴,۰۰۶
Fe	۲۵۹,۹۴۰
K	۷۶۶,۴۹۰
Mg	۲۸۵,۲۱۳
Mn	۲۵۹,۳۷۳
Na	۵۸۸,۹۹۵

بعد از تنظیم دستگاه مطابق دستورالعمل‌های سازنده و فراهم آوردن شرایط کاربری جهت حصول پایداری، مرحله کالیبراسیون و تزریق محلول‌های استاندارد صفر تا ۳ را اجرا کنید.

محلول شاهد استخراج و محلول های استخراجی آزمایه را تزریق کنید. انحراف دستگاهی را بررسی و در صورت لزوم به وسیله یک استاندارد کالیبراسیون یا تزریق نمونه کنترل کیفی در فواصل زمانی منظم، تصحیح کنید.

#### ۵-۴-۷ اندازه‌گیری کبالت به روش اسپکترومتری

در مورد شرایط فعلی، برخلاف اندازه‌گیری‌های معمول، نقطه مرجع، محلول شاهد نیست بلکه غلیظترین محلول است. چون تفاوت بین غلظت‌ها ممکن است کم باشد رعایت چند احتیاط ضروری است:

- محدوده کاری می‌تواند تا نیمه دوم کل محدوده غلظت‌ها کاهش پیدا کند (استانداردهای صفر تا ۳). در نتیجه، ابتدا حالت خطی در قسمت بالای محدوده کنترل می‌شود.

- انحراف دستگاهی، اثرات تداخل‌های طیفی و غیر طیفی ممکن که توسط واکنش تبادل ایجاد شده، باید به دقیقیت کنترل شده یا تصحیح شوند.

استانداردهای کالیبراسیون (استانداردهای صفر تا ۳)، محلول شاهد استخراج و محلول استخراج شده از آزمونه می‌تواند بعد از یک مرحله رقیق‌سازی اولیه یا بدون آن تزریق شود. عمل رقیق‌سازی، خطر اثرات غیر خطی بودن و اثرات مزاحمت ناشی از تداخل‌های غیر طیفی را کاهش می‌دهد. هرچند در مواجهه با موارد اختیاری، در صورت نیاز خطی بودن و عدم وجود تداخل‌های طیفی و غیر طیفی باید بررسی شده و تصحیحات زمینه تنظیم شود. خط طیفی کمالت در  $241,765 \text{ nm}$  می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

#### ۷-۴-۶ محاسبه کاتیون‌های قابل تبادل

مقادیر سدیم، پتاسیم، کلسیم و منیزیم را در نمونه‌های خاک با استفاده از فرمول‌های ۷ تا ۱۰ محاسبه کنید.

$$c(Na, exch) = 2.1749(\rho_3 - \rho_{b1})/m \cdot \frac{100 + w}{100} \quad (7)$$

$$c(K, exch) = 1.2788(\rho_3 - \rho_{b1})/m \cdot \frac{100 + w}{100} \quad (8)$$

$$c(Ca, exch) = 4.9903(\rho_3 - \rho_{b1})/m \cdot \frac{100 + w}{100} \quad (9)$$

$$c(Mg, exch) = 8.2288(\rho_3 - \rho_{b1})/m \cdot \frac{100 + w}{100} \quad (10)$$

که در آن:

$c(Na, exch)$  مقدار سدیم قابل تبادل در خاک بر حسب سانتی مول بار مثبت در هر کیلوگرم،  $\text{cmol}^+/Kg$

$c(K, exch)$  مقدار پتاسیم قابل تبادل در خاک بر حسب سانتی مول بار مثبت در هر کیلوگرم،  $\text{cmol}^+/Kg$

$c(Ca, exch)$  مقدار کلسیم قابل تبادل در خاک بر حسب سانتی مول بار مثبت در هر کیلوگرم،  $\text{cmol}^+/Kg$

$c(Mg, exch)$  مقدار منیزیم قابل تبادل در خاک بر حسب سانتی مول بار مثبت در هر کیلوگرم،  $\text{cmol}^+/Kg$

$\rho_3$  غلظت سدیم، پتاسیم، کلسیم یا منیزیم در محلول استخراجی رقیق شده بر حسب میلی گرم بر لیتر،  $\text{mg/l}$

$\rho_{b1}$  غلظت سدیم، پتاسیم، کلسیم یا منیزیم در محلول شاهد رقیق شده بر حسب میلی گرم بر لیتر،  $\text{mg/l}$

$m$  جرم خاک هوا خشک بر حسب گرم،  $\text{g}$  می‌باشد.

## ۸ گزارش آزمون

گزارش آزمون باید شامل اطلاعات زیر باشد:

۱-۸ ارجاع به این استاندارد، یعنی IISO 10963: 2019

۲-۸ مشخصات کامل نمونه؛

۳-۸ اگر محلول هگزامین کبالت (III) کلرید اشباع شده با کلسیت به عنوان محلول استخراج شده استفاده شود؛

۴-۸ نتایج اندازه‌گیری؛

۵-۸ هر نوع جزئیاتی که در این استاندارد مشخص نشده، یا هر عاملی که اختیاری بوده و ممکن است روی نتایج به دست آمده تاثیر داشته باشد.

## ۹ صحه‌گذاری

به پیوستهای ب و پ مراجعه شود.

## پیوست الف

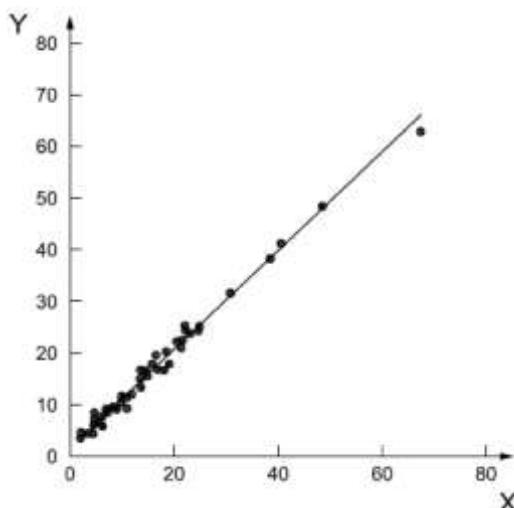
### (آگاهی دهنده)

#### مقایسه روش‌های مختلف برای اندازه‌گیری CEC موثر

نتایج حاصل از مقایسه روش‌های مختلف اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی موثر (CEC) و کاتیون‌های قابل تبادل در مرجع [7] کتابنامه موجود است.

این مرجع نشان می‌دهد که در روش استفاده از هگزامین کبالت (III) کلرید (به استاندارد ISO 23470 مراجعه شود)، نتایجی خیلی نزدیک به نتایج به دست آمده با باریم کلرید (به استاندارد ISO 11260 مراجعه شود) برای CEC موثر (به شکل الف-۱ مراجعه شود) و کاتیون‌های قابل تبادل به دست می‌آید. برای خاک‌های حاوی مقادیر آلومینیم سیلیکات‌های غیرکریستالی و میکرومخلخل مانند آلوفن و ایموگولیت، روش هگزامین کبالت (III) کلرید ممکن است مقادیر کمتری را بدهد (به جدول الف-۱ و شکل الف-۴ مراجعه شود). این امر ممکن است به این دلیل باشد که یون هگزامین کبالت توده، بزرگ بوده و نمی‌تواند به دلیل ممانعت فضایی، جایگزین کاتیون‌های قابل تبادل موجود در محل‌های میکرومخلخل کانی‌ها شود. برای هر دو روش، مجموع کاتیون‌های تبادل شده کمتر از CEC است که این امر حاکی از تبادل ناقص کاتیون‌ها در این نوع خاک، به طور همزمان، تثبیت آمونیم و هگزامین کبالت است.

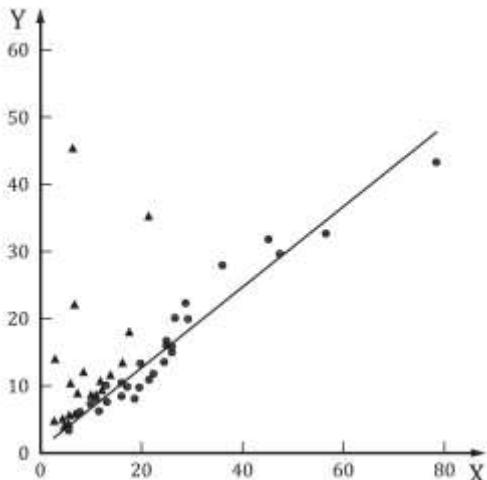
CEC به دست آمده با آمونیم استات، مطابق با استاندارد NF X31-130 می‌تواند با استفاده از pH خاک در آب و مقدار کربن آلی به CEC موثر تبدیل شود (به شکل‌های الف-۲ و الف-۳ مراجعه شود).



راهنمای:

CEC X با استفاده از هگزامین کبات (III) کلرید (مطابق استاندارد ISO 23470)، بر حسب  $\text{cmol}^+/\text{kg}$   
 CEC Y با استفاده از باریم کلرید (مطابق استاندارد ISO 23470)، بر حسب  $\text{cmol}^+/\text{kg}$   
 یادآوری:  $r^2 = 0,989$ ,  $y = 0,997x$

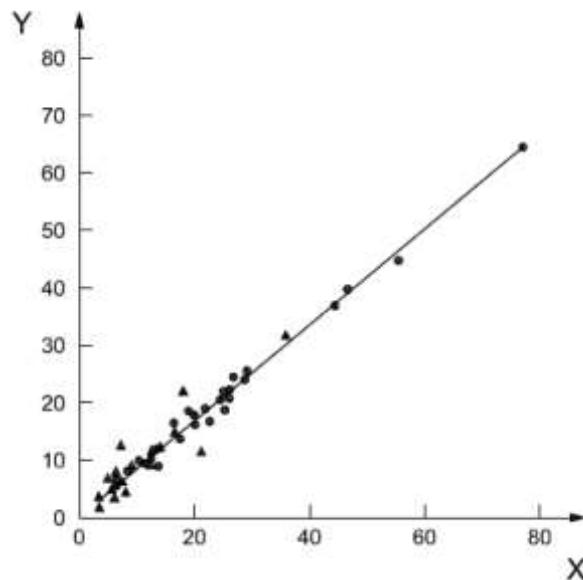
شکل الف-۱- مقایسه اندازه‌گیری CEC موثر با استفاده از هگزامین کبات (III) کلرید (به استاندارد ISO 23470 مراجعه شود) و باریم کلرید (به استاندارد ISO 11260 مراجعه شود) در ۴۸ نمونه خاک زیرکشت از فرانسه



راهنمای:

CEC X با استفاده از هگزامین کبات (III) کلرید (مطابق استاندارد ISO 23470)، بر حسب  $\text{cmol}^+/\text{kg}$   
 CEC Y با استفاده از باریم کلرید (مطابق استاندارد ISO 11260)، بر حسب  $\text{cmol}^+/\text{kg}$   
 ▲ مقدار pH کمتر از 7  
 ● مقدار pH بیشتر از 7  
 یادآوری:  $r^2 = 0,963$ ,  $y = 0,763x$

شکل الف-۲- مقایسه اندازه‌گیری CEC موثر با استفاده از هگزامین کبات (III) کلرید (به استاندارد ISO 23470 مراجعه شود) و آمونیم استات (مطابق NF X31-130) در ۴۸ نمونه خاک زیرکشت از فرانسه



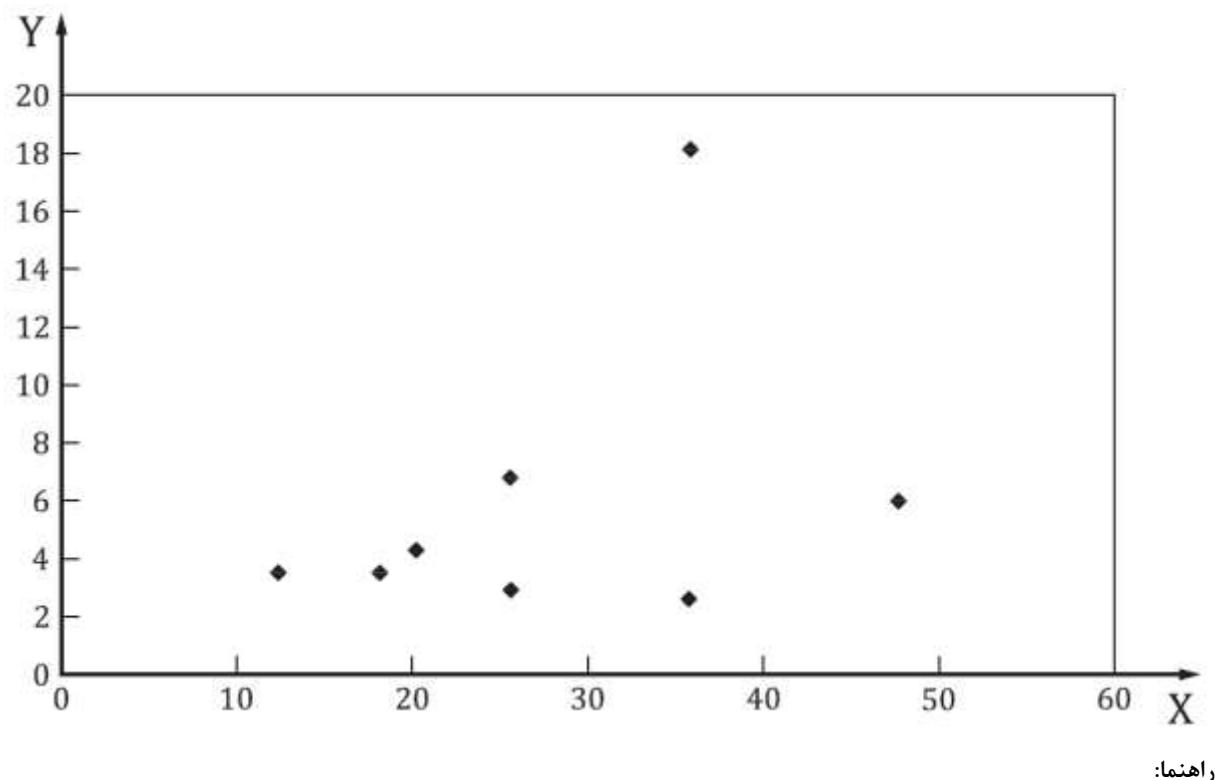
راهنمای:

CEC با استفاده از هگزامین کبالت (III) کلرید (مطابق استاندارد ISO 23470)، بر حسب  $\text{cmol}^+/\text{kg}$   
 CEC با استفاده از آمونیوم استات (مطابق استاندارد ISO 11260)، بر حسب  $\text{cmol}^+/\text{kg}$   
 ▲ مقدار pH کمتر از ۷  
 ● مقدار pH بیشتر از ۷  
 $r^2 = 0.989$ ,  $y = 0.989x$

شکل الف-۳- مقایسه اندازه‌گیری CEC موثر با استفاده از هگزامین کبالت (III) کلرید (مطابق استاندارد ISO 23470) و CEC محاسبه شده از اندازه‌گیری CEC با استفاده از آمونیوم استات (مطابق NF X31-130)، مقدار pH در آب (مطابق استاندارد ISO 10390) و مقدار کربن (مطابق استاندارد ISO 14235) در ۴۸ نمونه خاک زیرکشت از فرانسه

جدول الف-۱- مقایسه روش هگزامین کبالت (III) کلرید (Cohex) مطابق این استاندارد با روش آمونیم استات کاتیون های قابل تبادل برای بعضی خاک های آتشفسانی از ژاپن (AmAc) برای اندازه گیری CEC

گوشی	W-۱۳۶	W-۲۱۱	W-۲۲۲	۵۱۰	۵۷۶	VA	PA	نمونه خاک
۶۴,۶۷	۱۸۸,۶۴	۶۰,۶۱	۱۲۰,۴۸	۲۹,۳۹	۱۳,۰۶	۱,۹۲	۱,۳۸	گربن، g/kg
۶,۳	۵	۴,۸	۴,۸	۵,۷	۵,۹	۶,۸	۶,۷	مقدار pH (آب)
۳۶,۱	۴۷,۸	۲۵,۶	۳۵,۸	۲۰,۲	۱۸,۱	۱۲,۳	۲۵,۶	آمونیوم استات، cmol <sup>+</sup> /kg CEC
۱۴,۱۵	۱	۴,۶۵	۰,۴۵	۱,۴	۰,۲	۲,۶۵	۳,۷	قابل تبادل (AmAc), cmol <sup>+</sup> /kg Ca
۰,۰۵	۰,۲۳	۰,۱۶	۰,۰۹	۰,۰۹	۰,۳۱	۰,۳۵	۰,۲۴	قابل تبادل (AmAc), cmol <sup>+</sup> /kg Na
۳,۲۲	۰,۷۱	۰,۴۱	۰,۳۸	۰,۳۸	۰,۰۶	۰,۹۶	۲,۴	قابل تبادل (AmAc), cmol <sup>+</sup> /kg Mg
۰,۹	۰,۵۴	۰,۸۵	۰,۴۹	۰,۶	۰,۲۶	۰,۱۴	۰,۳۲	قابل تبادل (AmAc), cmol <sup>+</sup> /kg K
۱۸,۳۲	۲,۴۸	۶,۰۷	۱,۴۱	۲,۴۷	۰,۸۳	۴,۱	۶,۶۶	مجموع cmol <sup>+</sup> /kg.(Ca+Na+Mg+K)
۰,۵۱	۰,۰۵	۰,۲۴	۰,۰۴	۰,۱۲	۰,۰۵	۰,۳۳	۰,۲۶	R = مجموع CEC (AmAc)
۱۸,۱	۶	۲,۹	۲,۶	۴,۳	۳,۵	۳,۵	۶,۸	هگزامین کبالت، cmol <sup>+</sup> /kg CEC
۱۲,۸۹	۰,۹۲	۲,۲۹	۰,۳۶	۰,۸۸	۰,۱۲	۱,۶۳	۲,۳۶	قابل تبادل (Cohex), cmol <sup>+</sup> /kg Ca
۲,۸۹	۰,۶۳	۰,۲۶	۰,۲۹	۰,۲۴	۰,۰۳	۰,۶۴	۱,۷۴	قابل تبادل (Cohex), cmol <sup>+</sup> /kg Mg
۰,۵۵	۰,۳۷	۰,۴۵	۰,۲۷	۰,۴۶	۰,۱۵	۰,۰۸	۰,۲۱	قابل تبادل (Cohex), cmol <sup>+</sup> /kg K
۰,۰۵	۰,۲۲	۰,۱۴	۰,۰۸	۰,۰۹	۰,۲۸	۰,۳۲	۰,۲۵	قابل تبادل (Cohex), cmol <sup>+</sup> /kg Na
۰,۰۷	۳,۳۷	۰,۵۸	۱,۶۳	۰,۱۱	۰,۴۱	۰,۱۲	۰,۱۴	قابل تبادل (Cohex), cmol <sup>+</sup> /kg Al
<۰,۰۵	۰,۲	۰,۲۴	۰,۳۶	<۰,۰۵	<۰,۰۵	<۰,۰۵	<۰,۰۵	قابل تبادل (Cohex), cmol <sup>+</sup> /kg H
۱۶,۴۵	۵,۷۱	۳,۹۶	۲,۹۹	۱,۶۷	۰,۹۹	۲,۷۹	۴,۷	مجموع cmol <sup>+</sup> /kg.(Ca+Na+Mg+K+Al+H)
۰,۹۱	۰,۹۵	۱,۳۷	۱,۱۵	۰,۳۹	۰,۲۸	۰,۸۰	۰,۶۹	R= مجموع CEC (Cohex)



شکل الف-۴- مقایسه روش هگزامین کبالت (III) کلرید (Cohex) با روش آمونیم استات (AmAc) برای اندازه‌گیری CEC بعضی از خاک‌های آتشفشانی از ژاپن

## پیوست ب

### (آگاهی دهنده)

#### نتایج مقایسه بین آزمایشگاهی برای استخراج با هگزامین کبالت (III) کلرید

آزمون بین آزمایشگاهی برای آزمون روش کارهای مشخص شده در این استاندارد سازماندهی شده است.

برای این آزمون بین آزمایشگاهی، اندازه‌گیری CEC و Mg قابل تبادل چهار خاک توسط ۱۳ آزمایشگاه از اتریش، جمهوری چک، آلمان، فرانسه، کره، هلند، لهستان، اسپانیا، سوئد و انگلستان انجام شد.

خلاصه نتایج آزمون‌های بین آزمایشگاهی در جدول‌های ۱ تا ۵ نشان داده شده است.

نمونه ۱ از جمهوری چک، از یک خاک لوم رسی-شنی زیرکشت (کامبیسول)<sup>۱</sup> تهیه شده بود. نمونه‌های ۲، ۳ و ۴ از فرانسه تهیه شده بود. نمونه ۲ از افق خاک شخم زده شده یک ورتیک کامبیسول<sup>۲</sup> (حدود g/kg خاک رس) برداشته شده، در حالی که نمونه ۳ از خاک سطحی لویسول استیگنیت<sup>۳</sup> ایجاد شده یک خاک جنگلی لوم رسی<sup>۴</sup> برداشته شده است. نمونه ۴ از افق خاک شخم زده شده یک ورتیک کامبیسول که در خاک لوم رسی ایجاد شده، برداشته شده است.

حد تکرارپذیری، <sup>۱</sup> و حد تجدیدپذیری، R، که در این جدول‌ها فهرست شده‌اند، مطابق با استاندارد ISO 5725-2 محاسبه شده است.

---

1- Cambisol

2- Vertic Cambisol

3- Stagnics Luvisol

4- Clayey loam, under forest

**جدول ب-۱- نتایج آزمون بین آزمایشگاهی برای اندازه‌گیری CEC**

۴	۳	۲	۱	تعداد نمونه
۱۳	۱۳	۱۳	۱۳	تعداد آزمایشگاه‌های حفظ شده پس از حذف نقاط پرت
.	.	.	.	تعداد نقاط پرت (آزمایشگاه‌ها)
۲۶	۲۶	۲۶	۲۶	تعداد نتایج قابل قبول
۱۶,۶۲۷	۷,۱۱۹	۲۳,۵۹۴	۹,۸۲۴	مقدار میانگین، $\text{cmol}^+/\text{kg}$
۰,۴۹۲	۰,۲۸۵	۰,۳۰۵	۰,۴۷۶	حد تکرارپذیری ( $r = ۲/۸ S_R$ )
۲,۹۶	۴,۰۱	۱,۲۹	۴,۸۵	ضریب تغییرات تکرارپذیری ( $r = ۲/۸ S_R$ )
۱,۶۸۷	۰,۹۶۹	۱,۹۷۷	۰,۸۵۶	حد تجدیدپذیری ( $R = ۲/۸ S_R$ )
۱۰,۱۴	۱۳,۶۲	۸,۳۸	۸,۷۲	ضریب تغییرات تجدیدپذیری ( $R = ۲/۸ S_R$ )

**جدول ب-۲- نتایج آزمون بین آزمایشگاهی برای اندازه‌گیری کلسیم قابل تبادل**

۴	۳	۲	۱	تعداد نمونه
۱۱	۱۲	۱۱	۱۰	تعداد آزمایشگاه‌های حفظ شده پس از حذف نقاط پرت
۱	.	۱	۲	تعداد نقاط پرت (آزمایشگاه‌ها)
۲۲	۲۴	۲۲	۲۰	تعداد نتایج قابل قبول
۱۶,۷۰۱	۴,۲۳۵	۲۲,۴۹۵	۸,۵۶۲	مقدار میانگین، $\text{cmol}^+/\text{kg}$
۰,۲۵۹	۰,۰۸۶	۰,۴۹۹	۰,۱۶۰	حد تکرارپذیری ( $r = ۲/۸ S_R$ )
۱,۵۵	۲,۰۲	۲,۲۲	۱,۸۷	ضریب تغییرات تکرارپذیری ( $r = ۲/۸ S_R$ )
۱,۴۲۱	۰,۳۴۳	۱,۸۳۸	۰,۲۶۷	حد تجدیدپذیری ( $R = ۲/۸ S_R$ )
۸,۵۱	۸,۰۹	۸,۱۷	۳,۱۱	ضریب تغییرات تجدیدپذیری ( $R = ۲/۸ S_R$ )

**جدول ب-۳- نتایج آزمون بین آزمایشگاهی برای اندازه‌گیری منیزیم قابل تبادل**

۴	۳	۲	۱	تعداد نمونه
۱۱	۱۱	۱۱	۱۲	تعداد آزمایشگاه‌های حفظ شده پس از حذف نقاط پرت
۱	۱	۱	۰	تعداد نقاط پرت (آزمایشگاه‌ها)
۲۲	۲۲	۲۲	۲۴	تعداد نتایج قابل قبول
۰,۴۶۴	۱,۲۴۴	۱,۴۹۲	۱,۱۱۰	مقدار میانگین، $\text{cmol}^+/\text{kg}$
۰,۰۰۴	۰,۰۱۹	۰,۰۲۲	۰,۰۲۵	حد تکرارپذیری ( $r = ۲/۸ S_R$ )
۰,۷۸	۱,۵۵	۱,۵۰	۲,۲۳	ضریب تغییرات تکرارپذیری ( $r = ۲/۸ S_R$ )
۰,۰۴۴	۰,۰۵۸	۰,۰۷۴	۰,۰۸۲	حد تجدیدپذیری ( $R = ۲/۸ S_R$ )
۹,۴۳	۴,۶۳	۴,۹۵	۷,۳۹	ضریب تغییرات تجدیدپذیری ( $R = ۲/۸ S_R$ )

جدول ب-۴- نتایج آزمون بین آزمایشگاهی برای اندازه‌گیری پتابسیم قابل تبادل

۴	۳	۲	۱	تعداد نمونه
۱۱	۱۲	۱۲	۱۱	تعداد آزمایشگاه های حفظ شده پس از حذف نقاط پرت
۱	۰	۰	۱	تعداد نقاط پرت (آزمایشگاه ها)
۲۲	۲۴	۲۴	۲۲	تعداد نتایج قابل قبول
۱,۹۴۰	۰,۶۰۹	۱,۱۰۵	۰,۳۳۳	مقدار میانگین، $\text{cmol}^+/\text{kg}$
۰,۰۱۵	۰,۰۱۸	۰,۰۴۲	۰,۰۰۶	حد تکرارپذیری ( $r = ۲/۸ S_R$ )
۰,۷۶	۲,۹۵	۳,۸۵	۱,۷۹	ضریب تغییرات تکرارپذیری ( $r = ۲/۸ S_R$ )
۰,۲۷۶	۰,۰۹۳	۰,۱۷۷	۰,۰۶۰	حد تجدیدپذیری ( $R = ۲/۸ S_R$ )
۱۴,۲۱	۱۵,۲۶	۱۶,۰۰	۱۷,۹۶	ضریب تغییرات تجدیدپذیری ( $R = ۲/۸ S_R$ )

جدول ب-۵- نتایج آزمون بین آزمایشگاهی برای اندازه‌گیری سدیم قابل تبادل

۴	۳	۲	۱	تعداد نمونه
۱۱	۱۱	۱۱	۱۲	تعداد آزمایشگاه های حفظ شده پس از حذف نقاط پرت
۱	۱	۱	۰	تعداد نقاط پرت (آزمایشگاه ها)
۲۲	۲۲	۲۲	۲۴	تعداد نتایج قابل قبول
۰,۱۱۲	۰,۰۵۹	۰,۱۰۶	۰,۰۳۲	مقدار میانگین، $\text{cmol}^+/\text{kg}$
۰,۰۰۲	۰,۰۰۲	۰,۰۰۴	۰,۰۰۲	حد تکرارپذیری ( $r = ۲/۸ S_R$ )
۱,۷۲	۲,۶۵	۳,۸۳	۷,۴۷	ضریب تغییرات تکرارپذیری ( $r = ۲/۸ S_R$ )
۰,۰۱۷	۰,۰۱۶	۰,۰۱۵	۰,۰۱۱	حد تجدیدپذیری ( $R = ۲/۸ S_R$ )
۱۵,۶۰	۲۷,۰۲	۱۴,۵۲	۳۴,۶۰	ضریب تغییرات تجدیدپذیری ( $R = ۲/۸ S_R$ )

## پیوست پ

### (آگاهی دهنده)

#### نتایج مقایسه بین آزمایشگاهی برای استخراج با محلول هگزامین کبالت (III) کلرید اشباع شده با کلسیت

روش کار آزمون با استفاده از محلول هگزامین کبالت (III) کلرید اشباع شده با کلسیت (به زیر بند ۱۱-۵ مراجعه شود) با دو خاک حاوی کربنات‌ها در یک آزمون حلقه<sup>۱</sup> گروه کاری VDLUFA، «آزمون خاک» در سال ۲۰۱۰ مورد آزمون قرار گرفت. خاک ۱ خاک لوم سیلتی با مقدار pH برابر ۷,۵, خاک ۲ لوم رس با مقدار pH برابر ۷,۳ است. نتایج به صورت شرح داده شده در استاندارد ۴۵-۳۸۴۰۲ DIN با برنامه ارزشیابی آزمون حلقه «ProLab» مورد ارزشیابی قرار گرفته است.

نتایج برای سدیم قابل تبادل (bNa) ارائه نشده است، زیرا چندین آزمایشگاه شرکت‌کننده مقادیری کمتر از حد تشخیص گزارش داده‌اند، هرچند که به ندرت در فاصله بین  $0,01\text{ cmol}^+/\text{kg}$  و  $0,2\text{ cmol}^+/\text{kg}$  متغیر است. مقادیر میانگین برای نتایج باقی‌مانده خاک ۱ و خاک ۲، برای bNa به ترتیب  $0,013\text{ cmol}^+/\text{kg}$  و  $0,035\text{ cmol}^+/\text{kg}$  گزارش شده است. بنابراین مقادیر واقعی در هر دو خاک قطعاً به مراتب کمتر از  $0,1\text{ cmol}^+/\text{kg}$  در نظر گرفته شده است و سهم Na به ظرفیت قابل تبادل کاتیون در هر دو خاک قابل چشم‌پوشی است.

---

#### 1-Ring test

آزمون حلقه (همچنین به عنوان آرمون مهارت شناخته می‌شود) یک آزمون بین آزمایشگاهی است که اجازه می‌دهد تا عملکرد آزمایشگاه‌های آزمون را ارزیابی کند. هدف این است که آزمایشگاه‌ها قادر به ارزیابی و بهبود عملکرد آنالیزی خود باشند.

جدول پ-۱- نتایج آزمون‌های مقایسه‌ای بین آزمایشگاهی برای روش ۲

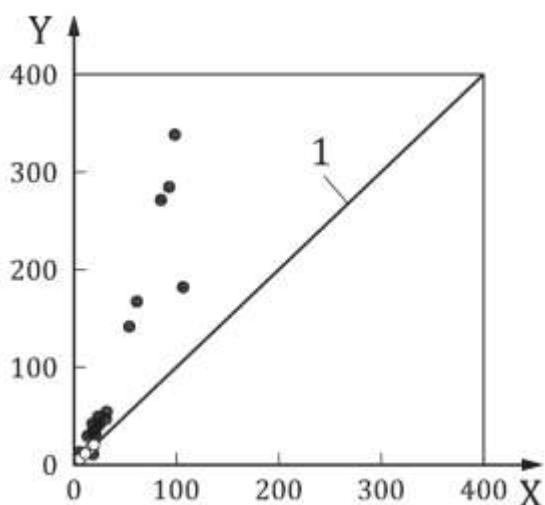
$C_{V,r}$	$C_{V,R}$	$S_r$	$S_R$	$=\bar{X}$	$n_o$	$n$	$l$	
%		cmol <sup>+</sup> /kg						
خاک ۱								
۱,۵	۷,۶	۰,۱۱۵	۰,۵۹۳	۷,۸۱۰	۱	۲۷	۹	$bCa$
۱,۹	۹,۱	۰,۰۱۰	۰,۰۵۰	۰,۵۴۳	۰	۲۷	۹	$bMg$
۲,۶	۸,۶	۰,۰۰۱۳	۰,۰۴۲	۰,۴۹۵	۱	۲۷	۹	$bK$
۱,۳	۷,۶	۰,۱۱۵	۰,۶۴۴	۸,۸۶۰	۰	۲۷	۹	$SB$
۳,۱	۱۷,۱	۰,۳۰۸	۱,۷۰۱	۹,۹۳۰	۱	۲۷	۹	$CEC$
خاک ۲								
۱,۱	۴,۳	۰,۲۰۶	۰,۷۹۱	۱۸,۵۲۱	۱	۲۷	۹	$bCa$
۱,۳	۵,۲	۰,۰۱۶	۰,۰۶۲	۱,۱۸۹	۰	۲۷	۹	$bMg$
۲,۳	۹,۲	۰,۰۱۳	۰,۰۵۱	۰,۵۵۸	۰	۲۷	۹	$bK$
۱,۰	۳,۷	۰,۲۰۱	۰,۷۵۶	۲۰,۲۹۵	۱	۲۷	۹	$SB$
۱,۳	۸,۷	۰,۲۸۱	۱,۸۷۵	۲۱,۵۱۲	۰	۲۷	۹	$CEC$
تعداد آزمایشگاه های شرکت‌کننده در آزمون حلقه								
$l$								
تعداد نتایج گزارش شده								
$n$								
تعداد نتایج فراتر از حدود رواداری								
$n_o$								
مقدار میانگین، بر حسب cmol <sup>+</sup> /kg								
$\bar{X}$								
انحراف استاندارد تجدیدپذیری، بر حسب cmol <sup>+</sup> /kg								
$s_R$								
انحراف استاندارد تکرارپذیری، بر حسب cmol <sup>+</sup> /kg								
$s_r$								
ضریب تغییرات تجدیدپذیری، %								
$C_{V,R}$								
ضریب تغییرات تکرارپذیری، %								
$C_{V,r}$								
مجموع کاتیون های قابل تبادل بازی								
$SB$								

## پیوست ت

## (آگاهی دهنده)

## مدل میدانی کربنات و سولفات

ارزیابی CEC معقول و مقادیر کاتیون قابل تبادل ممکن است با استفاده از نموداری به نام مدل میدانی کربنات و سولفات (مدل CSF) انجام شود [12]. دو جرم نمونه مختلف مورد استفاده قرار گرفته و زمانی که هر دو مقادیر حاصل (هر جفت کاتیونی قابل تبادل یا CECها) روی خط  $y = x$  مطابق شکل‌های ت-۱ و ت-۲ قرار می‌گیرند، نتایج به طور معقولی ارائه می‌شوند. برای این مثال‌ها از محلول باریم کلرید قابل تبادل استفاده شده است. با این حال مدل نیز برای هر کاتیون شاخص دیگر معتبر است. مقادیر در واحد قدیمی بر حسب  $g\text{ meq}/100\text{ g}$  گزارش شده‌اند که معادل با  $\text{cmol}^+/\text{kg}$  است. مقادیر را نمی‌توان در زیر ناحیه خط  $y = x$  تحلیل کرد. ناحیه بالای خط  $y = x$  مقادیر خطا را نشان می‌دهد. این ناحیه میدانی کربنات و سولفات نامیده می‌شود.



راهنمای:

X غلظت Ca بر حسب  $\text{g meq}/100\text{ g}$  جرمیY غلظت Ca بر حسب  $\text{g meq}/100\text{ g}$  جرمی

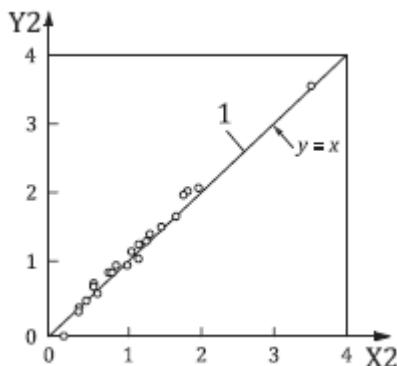
$$y = x \quad 1$$

● نمونه‌های آهکی

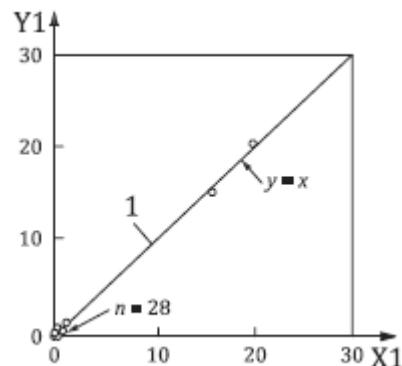
○ نمونه‌های غیرآهکی

شکل ت-۱- کاربرد نمودار کربنات و سولفات برای مجموعه‌ای از نمونه‌های طبیعی

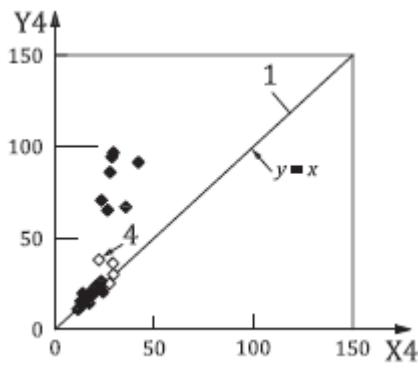
ارزشیابی نادرستی داده‌های کلسیم قابل تبادل با کنترل دیداری امکان پذیر است: نقاط داده‌ای که درون کربنات و سولفات میدانی واقع شده‌اند نادرست هستند. نقاطی که رس‌های غیرآهکی دارند روی خط قرار می‌گیرند و درست هستند.



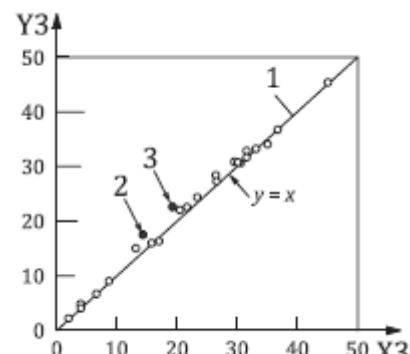
شکل ب



شکل الف



شکل ت



شکل پ

راهنمای:

- y=x ۱
- ۲ دولومیت ۷ دصد وزنی
- ۳ دولومیت ۱ دصد وزنی
- ۴، D ۶۸ مقدار pH برابر ۱/۶
- بنتونیت‌های عاری از دولومیت
- بنتونیت‌های دارای دولومیت
- ◊ خاک‌های رسی غیرآهکی
- ◆ خاک‌های رسی آهکی

- X1 غلظت  $\text{Na}^+$  بر حسب g/100g, meq ۲ جرمی
- Y1 غلظت  $\text{Na}^+$  بر حسب g/100g, meq ۰.۵ جرمی
- X2 غلظت  $\text{K}^+$  بر حسب g/100g, meq ۲ جرمی
- Y2 غلظت  $\text{K}^+$  بر حسب g/100g, meq ۰.۵ جرمی
- X3 غلظت  $\text{Mg}^{2+}$  بر حسب g/100g, meq ۲ جرمی
- Y3 غلظت  $\text{Mg}^{2+}$  بر حسب g/100g, meq ۰.۵ جرمی
- X4 CEC بر حسب g/100g, meq ۲ جرمی
- Y4 CEC بر حسب g/100g, meq ۰.۵ جرمی

شکل ت-۲- کاربرد مدل میدانی کربنات و سولفات برای کاتیون‌های قابل تبادل مختلف و CEC

مقادیر سدیم (A) و پتاسیم (B) قابل تبادل درست هستند. برای منیزیم قابل تبادل دو نمونه دارای دولومیت(C) نشان دار شده، مقادیر با نادرستی اندک را نشان می‌دهد. بسته به مقدار کربنات، مقادیر CEC (D) به شدت تحت تاثیر قرار می‌گیرند. تمام آنالیزها با استفاده از روش کلرید باریم انجام شده است.

### پیوست ث

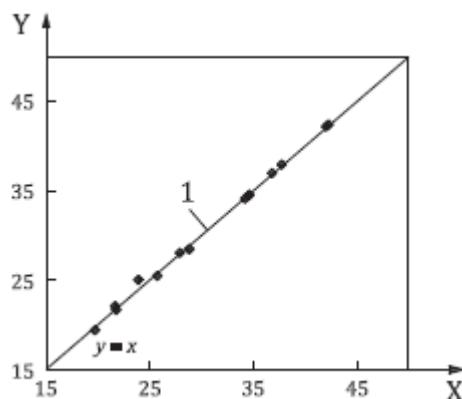
#### (آگاهی دهنده)

اثر کمینه‌سازی خطاهای کلسیم توسط محلول هگزامین کبالت (III) کلرید اشباع شده با کلسیت دورمن<sup>۱</sup> و کافولد<sup>۲</sup> در سال ۲۰۰۹ به طور خلاصه توضیحات و راه حل‌های موجود در مورد مشکلات تجزیه‌ای مقادیر کلسیم متورم شده را که در نتیجه انحلال کربنات ایجاد می‌شود، ارائه کردند [۹]. آن‌ها از محلول‌های تبادلی که در تعادل با کلسیت بودند، قبل از این‌که در معرض خاک‌های آهکی یا رسی قرار بگیرند، استفاده کردند. در طی استخراج، انحلال کربنات‌های موجود در نمونه‌ها عمدتاً کاهش یافت و مقادیر کلسیم قابل تبادل حاصل تقریباً عاری از خطا بوده که در مقایسه با روش‌های مورد استفاده در گذشته مطابق شکل ث-۱ آن مقاله، موفق بوده است. مقادیر در مقیاس قدیمی بر حسب گزارش شده‌اند که معادل با  $100 \text{ g meq/kg cmol}^+$  است.

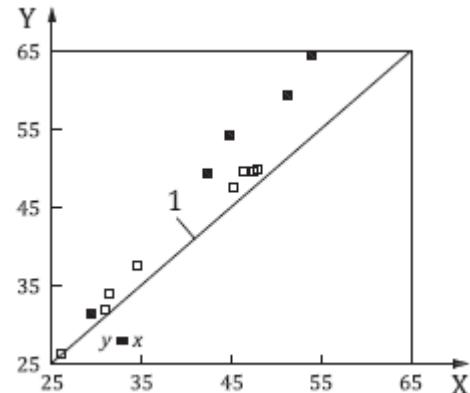
---

1- Dohrmann

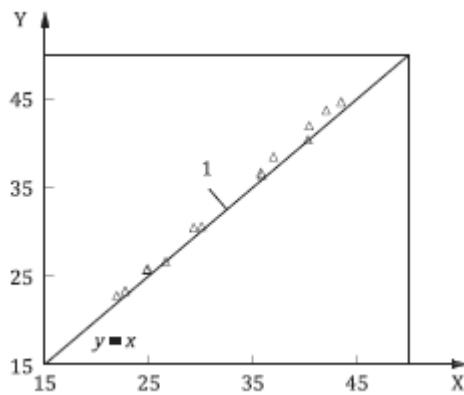
2- Kaufhold



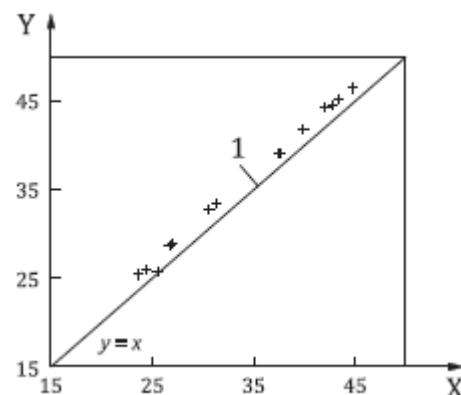
شکل ب



شکل الف



شکل ت



شکل پ

راهنمای:

X غلظت Ca بر حسب g/meq/100 g، جرم زیاد

Y غلظت Ca بر حسب g/meq/100 g، جرم کم

$$y = x - 1$$

شکل ث-۱- داده‌های یون کلسیم قابل تبادل (با استفاده از دو جرم مختلف نمونه) از ۱۴ بنتونیت آهکی (بدون گج)

نتایج برای روش‌های رایج مبتنی بر (A) CoHex (c) و (D) Cu-trien (a) از یک سو و برای روش‌های پیشنهادی کمپلکس فلز-آلی جدید با پیش اشباع کلسیت از سوی دیگر، الماس: (C) Cu-trien5xcalcite (b)، مثلثی: (E) (d) CoHexcalcite (میانگین دو جرم مختلف نمونه) مقایسه می‌شوند.

## کتابنامه

- [1] ISO 10390, Soil quality — Determination of pH

یادآوری - استاندارد ملی ایران شماره ۷۸۳۴: سال ۱۳۸۹، کیفیت خاک- اندازه‌گیری pH با استفاده از استاندارد ISO 10390:2005 تدوین شده است.

- [2] ISO 11260, Soil quality — Determination of effective cation exchange capacity and base saturation level using barium chloride solution

یادآوری - استاندارد ملی ایران شماره ۱۰۱۷۴: سال ۱۳۸۶، کیفیت خاک - تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی موثر و سطح پایه اشباع با استفاده از محلول کلرید باریم با استفاده از استاندارد ISO 11260:1996 تدوین شده است.

- [3] ISO 13536, Soil quality — Determination of the potential cation exchange capacity and exchangeable cations using barium chloride solution buffered at pH = 8,1

یادآوری - استاندارد ملی ایران شماره ۸۷۳۹: سال ۱۳۸۶، خاک - تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی بالقوه و کاتیون های قابل تبادل با اسفاتاده از محلول بافری باریم کلرید در  $\text{PH} = 8/1$  - روش آزمون با استفاده از استاندارد ISO 13536:1995 تدوین شده است.

- [4] ISO 14235, Soil quality — Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation

یادآوری - استاندارد ملی ایران شماره ۸۶۷۱: سال ۱۳۸۵، خاک - سنجش کربن آلی در خاک از طریق اکسایس با سولوکرومیک - روش آزمون با استفاده از استاندارد ISO 14235:1998 تدوین شده است.

- [5] ISO 5725-2, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method

یادآوری - استاندارد ملی ایران شماره ۷۴۴۲-۲: سال ۱۳۸۴، درستی (صحت و دقت) روشها و نتایج اندازه گیری - قسمت دوم: روش پایه برای تعیین تکرارپذیری و تجدیدپذیری با استفاده از استاندارد ISO 5725-2:1994 تدوین شده است.

- [6] NF X31-130, Qualité du sol — Méthodes chimiques — Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et des cations extractibles

- [7] Ciesielski H., & Sterckeman T. (1997). A comparison between three methods for the determination of cation exchange capacity and exchangeable soils. agronomie, 25, 9-16

- [8] Vdlufa, (2011) Methodenbuch Band I Bodenuntersuchung, A 9.1.1.1, Bestimmung der Kationenaustauschkapazität und der austauschbaren Kationen mit Calcit-gesättigter Hexammincobalt-Trichlorid-Lösung

- [9] Dohrmann R., & Kaufhold S. (2009): Three new, quick CEC methods for determining the amounts of exchangeable calcium cations in calcareous clays. Clays and Clay Minerals, 57(3), 251-265

- [10] DIN 38402-45, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Teil 45: Ringversuche zur externen Qualitätskontrolle von Laboratorien (A 45). Beuth Verlag, Berlin

- [11] Morel R. (1958) Observation sur la capacité d'échange et les phénomène d'échange dans les argiles. Bulletin de la Groupe Francais des Argiles, 10

- [12] Dohrmann R. (2006) . Cation Exchange Capacity Methodology I: An Efficient Model for the Detection of Incorrect Cation Exchange Capacity and Exchangeable Cation Results. *Applied Clay Science*, 34, 31-37
- [13] Dohrmann R., Genske D., Karnland O., Kaufhold S., Kiviranta L., Olsson S., Plötze M., Sandén T., Sellin P., Svensson D., Valter M. 2012. Interlaboratory CEC and exchangeable cation study of bentonite buffer materials: I. Cu(II) -triethylenetetramine method. *Clays and Clay Minerals*, 60, 162–175