

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...





INSO  
22513  
1st Edition  
2018

Identical with  
ISO 17319  
2015

جمهوری اسلامی ایران  
Islamic Republic of Iran  
سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران  
۲۲۵۱۳  
چاپ اول  
۱۳۹۶

- کودها و بهسازهای خاک -  
- تعیین مقدار پتاسیم محلول در آب -  
- روش وزن سنجی پتاسیم تترافنیل بُرات -  
روش آزمون

Fertilizers and soil conditioners-  
Determination of water-soluble  
potassium content - Potassium  
tetraphenylborate gravimetric method-  
Test method

ICS : 65.080

سازمان ملی استاندارد ایران

تهران- خیابان ولیعصر، ضلع جنوب غربی میدان ونک، پلاک ۱۲۹۴

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

رایانامه: [standard@isiri.org.ir](mailto:standard@isiri.org.ir)

وبگاه: [www.isiri.org](http://www.isiri.org)

**Iranian National Standardization Organization (INSO)**

No.1294 Valiaser 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

Tel: +98 (26) 32806031-8

Fax: +98 (26) 32808114

Email: standard @ isiri.org.ir

Website: [www.isiri.org](http://www.isiri.org)

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

سازمان ملی استاندارد ایران بهموجب بند 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 منصفانهً 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 فنی 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 علاقمند و ذی‌صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می‌کنند در کمیته ملی طرح و بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می‌شود که بر اساس مفاد نوشته شده در استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که مؤسسه استاندارد تشکیل می‌دهد به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین‌المللی استاندارد<sup>۱</sup> (ISO)، کمیسیون بین‌المللی الکترونیک<sup>۲</sup> (IEC) و سازمان بین‌المللی اندازه‌شناسی قانونی<sup>۳</sup> (OIML) است و به عنوان تنها رابط<sup>۴</sup> کمیسیون کدکس غذایی<sup>۵</sup> (CAC) 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 مصرف کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست محیطی 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 درجه بندی آن را اجباری کند. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست محیطی، آزمایشگاه‌ها و مراکز واسنجی (کالیبراسیون) وسایل 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 وسایل 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 (Organization Internationale de Métrologie Legale)

4 - Contact point

5 - Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد  
«کودها و بهسازهای خاک- تعیین مقدار پتاسیم محلول در آب- روش  
وزن سنجی پتاسیم تترافنیل برات - روش آزمون»

رئیس:

عضو هیات علمی و رئیس بخش آزمایشگاهها- موسسه تحقیقات  
خاک و آب

شهبازی، کریم  
(دکترای حاکشناسی)

دبیر:

عضو هیات علمی - موسسه تحقیقات خاک و آب

شارتی، حسین  
(دکترای حاکشناسی)

اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

مسئول آزمایشگاه کنترل کیفی کود - شرکت خدمات حمایتی  
کشاورزی

دادجو، فاطمه  
(کارشناسی ارشد شیمی)

کارشناس آزمایشگاه- موسسه تحقیقات خاک و آب

رجب‌پور، بهنام  
(کارشناسی ارشد حاکشناسی)

عضو هیات علمی و معاون بخش آزمایشگاهها- موسسه تحقیقات  
خاک و آب

فیض‌الهزاده اردبیلی، مهناز  
(کارشناسی ارشد حاکشناسی)

کارشناس سازمان استاندارد و مسئول امور کود - شرکت خدمات  
حمایتی کشاورزی

نهیری نیک نفس، بابک  
(کارشناسی ارشد شیمی)

عضو هیات علمی- موسسه تحقیقات خاک و آب

یگانه، مژگان  
(دکترای حاکشناسی)

کارشناس- اداره کل استاندارد استان همدان

ویراستار:

ردائی، احسان  
(کارشناسی ارشد شیمی تجزیه)

## فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
۹	پیش‌گفتار
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۱	۳ اصول
۱	۴ مواد و واکنشگرها
۲	۵ وسایل
۳	۶ محلول آزمایشی
۳	۷ روش آزمون
۵	۸ محاسبه و بیان نتایج
۶	۹ دقت
۶	۱۰ گزارش آزمون
۱۲	پیوست الف (اطلاعاتی) گزارش صحت روش
۱۸	پیوست ب (اطلاعاتی) آزمون بین‌آزمایشگاهی
۲۲	کتابنامه

## پیش‌گفتار

استاندارد «کودها و بهسازهای خاک-تعیین مقدار پتاسیم محلول در آب-روش وزن‌سنجدی پتابسیم تترافنیل برات-روش آزمون» که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط بر مبنای پذیرش استانداردهای بین‌المللی / منطقه‌ای به عنوان استاندارد ملی ایران به روشن اشاره شده در مورد الف، بند ۷، استاندارد ملی ایران شماره ۵ تهیه و تدوین شده، در هشتاد و دومین اجلاسیه کمیته ملی استاندارد کودها و سموم مورخ ۱۳۹۶/۱۱/۱۰ 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 کمیسیون‌های مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی ایران استفاده کرد.

این استاندارد ملی بر مبنای پذیرش استاندارد بین‌المللی زیر به روشن «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 17319:2015, Fertilizers and soil conditioners - Determination of water-soluble potassium content - Potassium tetraphenylborate gravimetric method

## کودها و بهسازهای خاک- تعیین مقدار پتاسیم محلول در آب- روش وزن‌سنجی پتاسیم تترافنیل بُرات- روش آزمون

### ۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، ارائه روشی برای تعیین مقدار پتاسیم محلول در آب در عصاره کود مورد آزمون، است. این استاندارد یک روش مرجع مناسب می‌باشد و برای کودهای حاوی بیش از ۱٪  $K_2O$  یا مقدار  $K$  معادل آن، کاربرد دارد.

### ۲ مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد ملی ایران به آن‌ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد ملی ایران محسوب می‌شود. در صورتی که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن موردنظر این استاندارد ملی ایران نیست. در مورد مدارکی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی آن‌ها مورد نظر است. استفاده از مراجع زیر برای این استاندارد الزامی است:

۱-۲ استاندارد ملی ۱۷۲۸- آب- مورد مصرف در آزمایشگاه تجزیه- ویژگی‌ها و روش‌های آزمون

2-2 ISO 5317, Fertilizers — Determination of water-soluble potassium content — Preparation of the test solution

### ۳ اصول آزمون

در این روش یون‌های پتاسیم موجود در حجم مشخصی از محلول آزمون (که در صورت وجود سیانامید/ یا مواد آلی از قبیل با آب بُرم و زغال فعال تیمار شده است) بوسیله سدیم تترافنیل بُرات در یک محیط قلیایی ضعیف در حضور دی سدیم اتیلن دی آمین تترا استات دو آبه (نمک دی سدیم EDTA) جهت حذف تداخل با یون‌های آمونیم و دیگر کاتیون‌های فلزی، رسوب می‌کنند. رسوب صاف شده، خشک و توزین می‌شود.

### ۴ مواد و/ یا واکنشگرها

هشدار- سدیم هیدروکسید خورنده، بُرم خورنده، اکسید کننده و سمی می‌باشند. عملیات مربوط به آن‌ها باید در زیر هود آزمایشگاهی صورت گیرد. این استاندارد به تمامی مشکلات و مخاطرات احتمالی ایمنی اشاره ننموده است، و کاربران باید مسئولیت اقدامات ایمنی و بهداشتی مناسب را بر عهده بگیرند و طبق ضوابط قانونی عمل کنند.

در طی تجزیه، فقط از مواد و یا واکنشگرهای با درجه خلوص آزمایشگاهی و آب درجه ۳ مطابق با استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۲۸ استفاده کنید.

۱-۴ سدیم تترافنیل بُرات، ( محلول در حدود  $15 \text{ g/l}$  )، مقدار  $g 7/5$  سدیم تترافنیل بُرات [NaB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] را در  $480 \text{ ml}$  آب حل کنید.  $2 \text{ ml}$  محلول سدیم هیدروواکساید (بند ۴-۴) و  $20 \text{ ml}$  محلول  $100 \text{ g/l}$  منیزیم کلراید  $6 \text{ آبه}$  (MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) را به آن اضافه کنید. به مدت  $15 \text{ min}$  آن را مخلوط کرده و سپس با استفاده از کاغذ صافی (بند ۲-۵) صاف کنید. این محلول در یک بطری پلاستیکی به مدت حداکثر یکماه قابل نگهداری می‌باشد. بلا فاصله قبل از استفاده این محلول را صاف کنید.

۲-۴ سدیم تترافنیل بُرات، محلول شستشو، یک حجم از محلول سدیم تترافنیل بُرات (بند ۱-۴) را با  $10 \text{ ml}$  آب رقیق کنید.

۳-۴ نمک دیسدیم EDTA، محلول  $40 \text{ g/l}$  ، مقدار  $g 4/0$  ، نمک دیسدیم EDTA را در بالن حجمی  $100 \text{ ml}$  با مقداری آب حل کرده به حجم رسانده و مخلوط کنید.

۴-۴ محلول سدیم هیدروکسید  $1 \text{ g/l} 400$ .

۵-۴ فنل فتالئین، محلول اتانولی  $1 \text{ g/l} 5$  ، مقدار  $5 \text{ ml}$  فنل فتالئین را در  $100 \text{ ml}$  اتانول  $95\%$  (نسبت حجمی) حل کنید.

۶-۴ آب بُرم، محلول اشباع، تقریباً  $3/2 \text{ \% (W/V)}$  بُرم؛ تاریخ مصرف این محلول کمتر از  $6$  ماه می‌باشد.

۷-۴ زغال فعال<sup>۱</sup>، که یون‌های پتابسیم را جذب<sup>۲</sup> یا آزاد نمی‌کند.

## ۵ وسایل

در طی تجزیه، فقط از ظروف شیشه‌ای کلاس A و موارد زیر استفاده کنید.

۱-۵ کروزه گوج<sup>۳</sup> دارای صافی شیشه‌ای یا صفحه چینی با تخلخل درجه P10 یا P16 (شاخص اندازه منافذ  $4 \text{ to } 16 \mu\text{m}$ )

۲-۵ کاغذ صافی، با سرعت متوسط<sup>۴</sup>

۳-۵ آون خشک کن، با قابلیت تنظیم در دمای  $(120 \pm 5)^\circ\text{C}$

۴-۵ تجهیزات معمول آزمایشگاهی شامل پیپت‌ها، بشرهای ( $250 \text{ ml}$ ) و بالنهای حجم‌سنگی و غیره.

## ۶ محلول آزمون<sup>۵</sup>

از محلول شفاف آماده شده مطابق با استاندارد ISO 5317 به شرح زیر استفاده کنید:

1-Charcoal

2 - adsorb

3 -Gooch crucibles

4 -Quantitative filter paper (intermediate speed)

5- Test solution

مقدار ۵ g از نمونه آماده سازی شده را با دقت ۰.۰۰۱ g وزن کنید و آن را به بالن حاوی ۴۰۰ ml آب منتقل کنید. این محلول را بجوشانید و جوشش را برای مدت زمان ۳۰ min ادامه دهید. محتویات بالن را خنک کرده و به بالن حجمی منتقل کرده و به حجم برسانید. آن را به خوبی مخلوط کرده و درون بشر خشک صاف کنید. ۵۰ ml اولیه صاف شده را دور بریزید.

## ۷ روشن آزمون

### ۱-۷ بخشی از محلول آزمون

#### ۱-۱-۷ روشن آزمون در حضور سیانامید و/یا مواد آلی محلول آزمون را مطابق با ISO 5317 آماده کنید.

حجم ( $V_1$ ) از محلول آزمون (بند ۶) را که حاوی ۵۰ mg تا ۱۰۰ mg پتاسیم اکساید ( $K_2O$ ), به طور ترجیحی ۸۰ mg می‌باشد را با پیپت، به یک بشر ۲۵۰ ml آب بُرم (بند ۴-۶) را اضافه کرده و محلول را بجوشانده تا زمانی که تمام بُرم حذف شود. در صورت لزوم حجم محلول را به کمتر از ۱۰۰ ml برسانید. اجازه دهید محلول تا دمای محیط خنک شود و آن را به یک بالن حجمی ۱۰۰ ml منتقل کنید. حدود ۰.۵ g زغال فعال (بند ۴-۷) به آن اضافه کرده و به شدت تکان دهید. آن را با آب مقطر به حجم رسانده و خوب مخلوط کنید. محلول را صاف کرده و ۵۰ ml از محلول صاف شده را با پیپت، به یک بشر ۲۵۰ ml منتقل کنید.

#### ۲-۱-۷ روشن آزمون در غیاب سیانامید و/یا مواد آلی

حجم ( $V_1$ ) از محلول آزمون (بند ۶) را که حاوی ۲۵ mg تا ۵۰ mg پتاسیم اکساید ( $K_2O$ ), به طور ترجیحی ۴۰ mg می‌باشد را با استفاده از پیپت، به یک بشر ۲۵۰ ml منتقل کنید و با رقیق کردن یا تبخیر، حجم آن را به ۵۰ ml برسانید.

یادآوری - در صورتی که محتویات نمونه کود مشخص نباشد از روشن آزمون ارائه شده در بند ۱-۱-۷ استفاده کنید.

## ۲-۷ اندازه‌گیری

ادامه آزمون بر روی بخشی از محلول آزمون (بند ۱-۷) را به صورت زیر انجام دهید. به این محلول مقدار ۲۰ ml محلول EDTA (بند ۳-۴) و ۳ الی ۵ قطره محلول فنل فتالئین (بند ۴-۵) را اضافه کنید. محلول سدیم هیدروکسید (بند ۴-۴) را تا زمانی که رنگ صورتی ظاهر شود قطره قطره اضافه کنید و سپس یک میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید اضافی را به آن اضافه کنید. محلول را به مدت ۱۵ min به آرامی بجوشانید.

این محلول باید به رنگ صورتی باقی بماند. در غیر اینصورت ۱ الی ۳ قطره محلول فنل فتالئین (بند ۴-۶) اضافه کنید و در صورت نیاز با اضافه کردن قطره قطره سدیم هیدروکسید (بند ۴-۵)، رنگ صورتی را مجدد ایجاد کنید. بشر را از روی حمام بخار برداشته و بلا فاصله همزمان با هم زدن محلول، ۳۰ ml محلول سدیم تترافنیل بُرات (بند ۴-۱) را قطره قطره اضافه کنید.

عمل هم زدن را یک دقیقه دیگر ادامه دهید. سپس با جریان آب به سرعت تا دمای محیط خنک کرده و اجازه - دهید به مدت ۱۵ min باقی بماند.

کروزه صافی (بند ۱-۵) را که از قبل در آون (بند ۳-۵) در دمای  $120 \pm 5^\circ\text{C}$  خشک و در خشکانه خنک شده است را با دقت  $0.0001\text{ g}$  وزن کنید.

محلول رویی را درون کروزه صافی تخلیه کنید. با  $40\text{ ml}$  محلول شستشو (بند ۲-۴)، و به دنبال آن با  $5\text{ ml}$  آب بشر و رسوب داخل آن را ۳ الی ۵ مرتبه شستشو دهید.

کروزه حاوی رسوب را در آون (بند ۳-۵) بادمای  $120 \pm 5^\circ\text{C}$  به مدت ۹۰ min خشک کرده و در خشکانه خنک کرده و با دقت  $0.0001\text{ g}$  وزن کنید.

### ۳-۷ نمونه شاهد

آزمون شاهد<sup>۱</sup> را همزمان با اندازه‌گیری انجام دهید.

### ۴-۷ کنترل کیفی دوره‌ای

کنترل کیفی دوره‌ای را با استفاده از ماده استاندارد  $\text{K}_2\text{SO}_4$  انجام دهید.

### ۸ محاسبه و بیان نتایج

مقدار پتاسیم را به صورت درصد وزنی پتاسیم (K) یا پتاسیم اکسید ( $\text{K}_2\text{O}$ ) و با استفاده از معادله ۱ و ۲ محاسبه کنید:

الف) در حضور سیانامید و/یا مواد آلی:

$$\frac{[(m_2-m_1)-(m_4-m_3)] \times f \times V_0 \times 200}{m_0 \times V_1} \quad (1)$$

ب) در غیاب سیانامید و/یا مواد آلی:

$$\frac{[(m_2-m_1)-(m_4-m_3)] \times f \times V_0 \times 100}{m_0 \times V_1} \quad (2)$$

که در آن:

$m_0$  جرم آزمونه بر حسب گرم؛

$m_1$  جرم کروزه صافی بر حسب گرم؛

$m_2$  جرم کروزه صافی و رسوب بر حسب گرم؛

$m_3$  جرم کروزه صافی برای نمونه شاهد بر حسب گرم؛

$m_4$  جرم کروزه صافی و رسوب، برای نمونه شاهد بر حسب گرم؛

$V_0$  حجم محلول (حجمی که نمونه در آن حل شده) بر حسب میلی لیتر؛

$V_1$  حجمی از محلول که برای اندازه گیری استفاده شده است بر حسب میلی لیتر؛

f فاکتوری که اگر مقدار پتاسیم به صورت پتاسیم (K) بیان شود، برابر با  $10.91\%$  و اگر مقدار پتاسیم به صورت پتاسیم اکسید ( $K_2O$ ) بیان شود برابر با  $13.14\%$  می باشد.

## ۹ دقت

تکرارپذیری و تجدیدپذیری روش آزمون در پیوست الف ارائه شده است.

### ۱-۹ آزمون بین آزمایشگاهی<sup>۱</sup>

جزئیات آزمون بین آزمایشگاهی برای دقت روش آزمون در پیوست الف ارائه شده است.

### ۲-۹ تکرارپذیری، r

حد تکرارپذیری  $r = 0.19\%$ :

### ۳-۹ تجدیدپذیری، R

حد تجدیدپذیری  $R = 0.3052 \text{ m} + 0.0062 \text{ m}$ ، که  $m$  نمایانگر غلظت  $K_2O$  می باشد.

## ۱۰ گزارش آزمون

گزارش آزمون باید حداقل دارای اطلاعات زیر باشد:

۱-۹ روش آزمون طبق این استاندارد ملی ایران؛

۲-۹ مشخصات کامل نمونه؛

۳-۹ بیان نتایج؛

۴-۹ تاریخ و روش نمونه برداری؛

۵-۹ تاریخ اتمام تجزیه‌ها؛

۶-۹ جزئیات هر گونه عملیاتی که در این استاندارد به آن اشاره نشده یا از آن به عنوان اختیاری یاد شده باشد، همراه با هرگونه رخدادی که به هنگام اجرای روش رخداده و بر روی نتایج آزمون مؤثر بوده است.

پیوست الف  
(آگاهی دهنده)  
گزارش درستی روش

الف-۱ مرور اجمالی

بازبینی استاندارد ISO در تعیین مقدار پتاسیم در کود استاندارد مؤثر و رایج در تعیین مقدار پتاسیم کودها، ISO 5310:1986 می‌باشد. در این استاندارد روش تیتراسیون (روش حجم‌سنجی) برای اندازه‌گیری مقدار پتاسیم کودها مشخص شده است.

اصول استاندارد ISO 5310:1986 به صورت زیر می‌باشد:

- محلول آزمون را مطابق با استاندارد ISO 5317 ISO 7407 آماده کنید؛  
- یون‌های پتاسیم موجود در حجم مشخصی از محلول آزمون را (در صورت حضور سیانامید و/یا مواد آلی از قبل با آب بُرم و زغال فعال تیمار شده است) توسط مقدار اضافی سدیم تترافنیل برات (NaTPB) در محیط قلیایی ضعیف رسوب دهید.

- محلول را صاف نموده و NaTPB واکنش نداده را با روش تیتراسیون برگشتی<sup>۱</sup> با استفاده از محلول ستیل‌تری‌متیل‌آمونیوم بروماید<sup>۲</sup> (CTAB) و در حضور معرف تیازول زرد (تیتان زرد)<sup>۳</sup> اندازه‌گیری کنید. به عنوان یک روش حجم‌سنجی، احتمال انحراف این روش به‌ویژه در نمونه‌های با غلظت‌های بالای پتاسیم به دلیل رقت به نسبت بالا، افزایش می‌یابد.

در نسخه قدیمی استاندارد ایزو 5318 ISO از روش وزن‌سنجی برای اندازه‌گیری مقدار پتاسیم محلول‌های آزمون کودها استفاده شده است.

این استاندارد به عنوان یک روش مرجع مناسب می‌باشد.

اصول استاندارد ISO 5318:1983 به صورت زیر می‌باشد:

- محلول آزمون را مطابق با استاندارد ISO 5317 ISO 7407 آماده کنید؛  
- یون‌های پتاسیم موجود در حجم مشخصی از محلول آزمون را (که در صورت حضور سیانامید و/یا مواد آلی قبلاً با آب بُرم و ذغال فعال تیمار شده است) توسط مقدار اضافی سدیم تترافنیل برات (NaTPB) در محیط قلیایی ضعیف و در حضور نمک دی‌سدیم اتیلن دی‌آمین‌تتراستیک اسید (EDTA) و فرمالدئید (HCHO) رسوب دهید، تا تداخل احتمالی توسط یون‌های آمونیوم از بین رود؛  
- رسوب را صاف کرده، خشک و توزین کنید.

روش مذکور در استاندارد ISO 5318:1983 توسط فورد در سال ۱۹۵۶ پیشنهاد شده است که در واقع یکی از روش‌های قدیمی برای اندازه‌گیری مقدار پتاسیم می‌باشد. این روش به عنوان یک روش رسمی جهت اندازه‌گیری

1- Back-titration

2 -Cetyltrimethylammonium bromide

3 -Thiazol yellow (Titan yellow)

مقدار پتاسیم توسط AOAC (انجمن شیمیدانان ایالات متحده)<sup>۱</sup>، CEN (کمیته استاندارد اروپا<sup>۲</sup>) و SAC (اداره استاندارد جمهوری خلق چین<sup>۳</sup>) شناخته شده می‌باشد.

این روش مستلزم کنترل دقیق غلظت محلول قلیایی (NaOH) می‌باشد، زیرا در صورت کنترل نامطلوب غلظت محلول قلیایی، احتمال انحراف افزایش می‌یابد.  
از آنجاکه واکنش بین فرمالدئید با یون آمونیوم ( $\text{NH}_4^+$ ) برگشت‌پذیر است؛



این واکنش هگزامتیلن‌ترامین، (اوروتروبین)<sup>۴</sup> را تشکیل خواهد داد.

در این واکنش برگشت‌پذیر، در غلظت‌های بالاتر از  $0.05\text{ mol/l}$  NaOH، یون آمونیوم ( $\text{NH}_4^+$ ) به خوبی مصرف می‌شود. بالعکس، زمانی که غلظت سدیم هیدروکسید کمتر از  $0.05\text{ mol/l}$  باشد، واکنش الف-۱ به سمت چپ در جهت تشکیل بیشتر یون‌های آمونیوم برمی‌گردد، به طوری که ممکن است ترکیب سدیم تترافنیل‌برات (NaTPB) با یون‌های آمونیوم ( $\text{NH}_4^+$ ، منجر به تشکیل رسوب غیرقابل انتظار آمونیوم تترافنیل‌برات ( $\text{NH}_4\text{TPB}$ ) در محلول شود.

به عبارت دیگر، برای مصرف تمامی یون‌های آمونیوم تحت شرایط قلیایی، برخی دیگر از کاتیون‌ها مانند کلسیم، منیزیم، آهن سه ظرفیتی، رسوب هیدروکسید و یا فسفات را تشکیل خواهند داد. از این رو اتیلن دی آمین تراستیک اسید (EDTA) جهت حذف تمامی کاتیون‌های دیگر موجود در محلول مورد نیاز می‌باشد. داده‌ها نشان می‌دهند که در غلظت‌های بالاتر از  $0.16\text{ mol/l}$  NaOH از Fe(III) در محلول به شکل آهن هیدروکسید رسوب می‌کند.

با توجه به تمامی محدودیت‌های ذکر شده در بالا، استاندارد ۱۹۸۳: ISO 5318 دارای الزامات تاکیدی بر غلظت قلیا (NaOH) می‌باشد که باید بین  $0.05\text{ mol/l}$  تا  $0.16\text{ mol/l}$  کنترل شود، در غیر این صورت، انحراف معنی داری در نتایج آزمون وجود خواهد داشت.

به عبارت دیگر، از نقطه نظر EH&S، این دیدگاه وجود دارد که فرمالدئید (HCHO) به طور قطع ماده دوست‌دار محیط زیست نمی‌باشد. فرمالدئید طی دوره طولانی نگهداری، دستخوش فرآیند پلیمریزاسیون می‌شود، به همین دلیل قبل از استفاده به عنوان یک واکنش‌گر باید صاف شود، این فرآیندها سبب سوزش چشم کاربران می‌شود. به عنوان ماده سرطان‌زا گروه یک (به برگه مشخصات و اطلاعات ایمنی ماده شیمیایی فرمالدئید از سیگما-آلدریچ مراجعه کنید) فرمالدئید، موجب ایجاد حساسیت در چشم‌ها، پوست و نیز دستگاه تنفسی

1 -Association of Official Analytical Chemists

2- Committee Europeans de Normalization, EU

3- Standardization Administration of the People's Republic of China

4- Urotropin

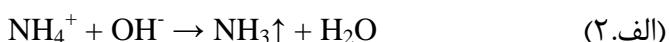
می‌شود. تمامی این عوارض به طور قطع برای سلامت کاربران مضر بوده و کاربرد دشوار این روش را نشان می‌دهد.

### تلاش چین در جهت حل مشکلات موجود

برای حل مشکلات مذکور روشنی که می‌توان بدون افزودن فرمالدئید، تداخل یون آمونیوم  $[NH_4^+]$  را از بین برد، پایه‌گذاری شده است. نتایج آزمون بین آزمایشگاهی برای اندازه‌گیری دقیق و صحت این روش جدید در پیوست آورده شده است.

با انجام آزمون‌های بلند مدت، تأیید شده است که مقدار پتاسیم اندازه‌گیری شده بدون افزودن فرمالدئید پس از حرارت‌دهی در شرایط قلیایی به طور تقریبی برابر با حالتی است که فرمالدئید اضافه شده است، حتی اگر مقادیر بالایی از یون آمونیوم در نمونه وجود داشته باشد، بر اساس احتمال اولیه ممکن است یون آمونیوم در محلول قلیایی تشکیل آمونیاک ( $NH_3$ ) داده و سپس تحت حرارت ثابت، بطور کلی تبخیر شود.

حرارت دهنده



### الف-۲ جزئیات آزمون صحت

#### الف-۲-۱ روش‌های آزمون ISO 17319

##### الف-۲-۱-۱ اصول آزمون

حرارت‌دهی محلول آزمون در محیط قلیایی (NaOH) جهت حذف تداخل یون آمونیوم، افزودن دی‌سدیم اتیلن دی‌آمین تترالستات بدون آب (نمک دی‌سدیم EDTA) جهت حذف تداخل سایر کاتیون‌های فلزی، سپس ترسیب یون‌های پتاسیم در محلول آزمون توسط سدیم تترافنیل برات در محیط قلیایی جهت به‌دست آوردن رسوب پتاسیم تترافنیل برات انجام می‌شود. رسوب پتاسیم تترافنیل برات صاف شده سپس خشک و توزین می‌شود.

##### الف-۲-۱-۲ روش‌های آزمون

این روش‌ها همان روش‌های مشخص شده در ISO 5318 می‌باشند و تفاوت روش‌ها در عدم افزودن فرمالدئید به محلول آزمون می‌باشد.

### الف-۲-۲ نتایج و بحث

#### الف-۲-۲-۱ آزمایشهای آزمون

تعداد ۱۶ نمونه سولفات پتاسیم رایج از کشور چین، ایالات متحده و آلمان، با ۵ فرمول متفاوت کودی، یک کود ترکیبی آلی-معدنی، دو ماده استاندارد مرجع، پتاسیم کلرید و پتاسیم سولفات که به عنوان آزمایشهای انتخاب

شده‌اند و از نظر مشخصات متفاوت می‌باشند و با فنون متنوعی آماده سازی شده‌اند به نحوی که نماینده طیف گسترده‌ای از نمونه‌ها باشند.

**الف - ۲-۲ آزمون مقایسه‌ای دو روش تجزیه نمونه سولفات پتاسیم ( $K_2SO_4$ ) (با و بدون فرمالدئید)**  
به منظور اعتبارسنجی عملی بودن روش‌های آزمون بدون فرمالدئید، آزمون مقایسه‌ای دو روش تجزیه نمونه سولفات پتاسیم (با و بدون فرمالدئید) انجام شده است که نتایج این آزمون به صورت زیر می‌باشد (جدول الف ۱).

**جدول الف ۱- نتایج غلظت‌های  $K_2O$  با و بدون فرمالدئید، بر حسب درصد**

تفاوت بین دو روش	بدون فرمالدھید	با فرمالدھید	شماره نمونه	تفاوت بین دو روش	بدون فرمالدھید	با فرمالدھید	شماره نمونه
۰,۰۱	۵۲,۱۵	۵۲,۱۶	۰۰۹	-۰,۱۳	۵۱,۴۰	۵۱,۵۳	۰۰۱
-۰,۲۰	۴۹,۷۲	۴۹,۵۲	۰۱۰	-۰,۲۴	۵۱,۰۷	۵۰,۸۳	۰۰۲
-۰,۲۷	۲۸,۹۲	۲۸,۶۵	۰۱۱	-۰,۱۶	۵۱,۸۵	۵۱,۶۹	۰۰۳
-۰,۱۲	۵۱,۰۴	۵۰,۹۲	۰۱۲	-۰,۱۹	۴۸,۷۹	۴۸,۶۰	۰۰۴
۰,۲۴	۵۱,۴۶	۵۱,۷۰	۰۱۳	۰,۲۷	۵۱,۱۹	۵۱,۴۶	۰۰۵
-۰,۰۴	۵۰,۹۸	۵۰,۹۴	۰۱۴	-۰,۰۷	۵۰,۹۹	۵۰,۹۲	۰۰۶
-۰,۲۲	۳۷,۵۰	۳۷,۲۸	۰۱۵	۰,۰۰	۴۸,۲۰	۴۸,۲۰	۰۰۷
۰,۱۴	۲۶,۲۸	۲۶,۴۲	۰۱۶	۰,۰۰	۴۶,۲۴	۴۶,۲۴	۰۰۸

همان گونه که در جدول الف ۱ نشان داده شده است، تفاوت مطلق بین دو روش، بین ۰,۰۰٪ و به طور تقریبی ۰,۲۷٪ می‌باشد، به طوری که در دامنه تفاوت مطلق بین آزمون‌های موازی بیان شده در استاندارد ISO 5318 (کمتر از ۰,۳۹٪) قرار می‌گیرد که نشان می‌دهد نتایج آزمون دو روش (با و بدون کاربرد فرمالدئید) به طور کامل منطبق می‌باشند.

برای اعتبارسنجی بیشتر عدم وجود اختلاف معنی‌دار بین دو روش (با و بدون فرمالدئید) نمونه شماره ۰۰۱ را برای انجام ۵ آزمون موازی با استفاده از دو روش انتخاب شده است که نتایج آن به صورت زیر است (جدول الف ۲).

جدول الف-۲- نتایج آزمون غلظت‌های  $K_2O$  تست با ۵ تکرار نمونه ۰۰۱: روش‌های با و بدون فرمالدئید بر حسب درصد

بدون فرمالدھید										همراه فرمالدھید			شماره نمونه
۵۲/۰۸	۵۲/۲۲	۵۲/۳۱	۵۲/۳۷	۵۲/۴۱	۵۲/۲۸	۵۲/۰۴	۵۲/۲۴	۵۲/۴۰	۵۲/۴۵	۰۰۱			

$$n_1=5 \quad f_1=4 \quad S_1=0/160$$

$$n_2=5 \quad f_2=4 \quad S_2=0/132$$

$$F = S_1^2 / S_2^2 = 1.47$$

انحراف معیار ترکیبی  $S$ ، می‌تواند به صورت زیر محاسبه شود:

$$S = \sqrt{\frac{\sum(x_{i1}-\bar{x}_1)^2 + (x_{i2}-\bar{x}_2)^2}{n_1+n_2-2}} = 0/206 \quad (\text{الف.} ۴)$$

سپس بر روی دو سری از داده‌های حاصل از دو روش استفاده شده (همراه و بدون فرمالدئید) از آزمون- $t$  استفاده شده است درصورتی که هیچ تفاوت سیستمیکی بین دو سری از داده‌ها وجود نداشته باشد، به منظور بررسی آن‌ها:

$$t_{\text{calculation}} = \frac{|x_1-x_2|}{s} \cdot \sqrt{\frac{n_1+n_2}{n_1+n_2-2}} = 0/03, \quad p = 0/90, f = 8: \quad (\text{الف.} ۵)$$

تمامی محاسبات آماری نشان می‌دهد که هر دو روش فوق به طور یکسان برای تعیین و اندازه‌گیری مقدار پتانسیم نمونه حاوی سولفات پتانسیم مؤثر بوده‌اند.

**الف-۲-۳- آزمون دقت روش جدید (بدون فرمالدئید) نمونه سولفات پتانسیم ( $K_2SO_4$ ) به منظور معتبرسازی دقت این روش جدید (بدون فرمالدئید)، ۳ نمونه نماینده انتخاب شده‌اند (جدول الف-۳).**

جدول الف-۳- نتایج تست دقت روش جدید (بدون فرمالدئید)

انحراف معیار (%)	داده‌ها برای آزمون Dixon	محدوده (%)	میانگین حسابی (%)	نتایج آزمون (%)	شماره نمونه
۰/۱۱	$Q_1=0/۳۷۹$ $Q_5=0/۲۷۶$ $Q(0/۰۵/۵)=0/۶۴۲$	۰/۲۹	۴۶/۲۵	۴۶/۲۴ ۴۶/۱۰	۴۶/۲۱ ۴۶/۳۱ ۴۶/۳۹ ۰۰۸
۰/۱۳	$Q_1=0/۴۲۴$ $Q_5=0/۱۲۱$ $Q(0/۰۵/۵)=0/۶۴۲$	۰/۳۳	۵۲/۲۸	۵۲/۳۷ ۵۲/۲۲	۵۲/۴۱ ۵۲/۳۱ ۵۲/۰۸ ۰۰۹
۰/۱۶	$Q_1=0/۱۵۱$ $Q_5=0/۰۷۷$ $Q(0/۰۵/۵)=0/۶۴۲$	۰/۳۳	۳۷/۴۵	۳۷/۶۲ ۳۷/۳۷	۳۷/۲۹ ۳۷/۳۴ ۳۷/۶۲ ۰۱۵

**الف-۲-۲-۴** مقدار پتاسیم اکسید نمونه سولفات پتاسیم ( $K_2SO_4$ ) توسط روش تست جدید (بدون فرمالدئید) (جدول ۵)

جدول الف-۴- مقدار  $K_2O$  نمونه بر حسب درصد

تفاوت موازی	میانگین	نتایج تکرارها	شماره نمونه	تفاوت موازی	میانگین	نتایج تکرارها	شماره نمونه		
۰/۱۴	۵۲/۱۵	۵۲/۰۸	۵۲/۲۲	۰/۰۹	۰/۱۵	۵۱/۴۰	۵۱/۳۲	۵۱/۴۷	۰/۰۱
۰/۰۳	۴۹/۷۲	۴۹/۷۴	۴۹/۷۱	۰/۱۰	۰/۱۲	۵۱/۰۷	۵۱/۱۳	۵۱/۰۱	۰/۰۲
۰/۱۱	۲۸/۹۲	۲۸/۹۷	۲۸/۸۶	۰/۱۱	۰/۱۶	۵۱/۸۵	۵۱/۷۲	۵۱/۹۸	۰/۰۳
۰/۱۳	۵۱/۰۴	۵۰/۹۸	۵۱/۱۱	۰/۱۲	۰/۰۲	۴۸/۷۹	۴۸/۸۰	۴۸/۷۸	۰/۰۴
۰/۰۵	۵۱/۴۶	۵۱/۴۸	۵۱/۴۳	۰/۱۳	۰/۱۸	۵۱/۱۹	۵۱/۲۸	۵۱/۱۰	۰/۰۵
۰/۲۰	۵۰/۹۸	۵۱/۰۸	۵۰/۸۸	۰/۱۴	۰/۱۶	۵۰/۹۹	۵۰/۹۱	۵۱/۰۷	۰/۰۶
۰/۲۵	۳۷/۵۰	۳۷/۶۲	۳۷/۳۷	۰/۱۵	۰/۱۸	۴۸/۲۰	۴۸/۳۹	۴۸/۰۱	۰/۰۷
۰/۲۳	۲۶/۲۸	۲۶/۱۶	۲۶/۳۹	۰/۱۶	۰/۲۹	۴۶/۲۴	۴۶/۳۹	۴۶/۱۰	۰/۰۸

**الف-۲-۲-۵ آزمایه‌ها**

شش ترکیب متفاوت از کود پتاسیم با شکل‌های متفاوت از نیتروژن به صورت زیر فهرست شده است:

جدول الف-۵- شش ترکیب متفاوت کودی پتاسیم

کودهای پایه	N:P:K	شماره نمونه
آمونیوم نیترات، تیامین، آمونیوم فسفات، کلسیم پتاسیم سولفات، پتاسیم نیترات، سوپرفسفات	۶-۱۰-۲۰	۱
اوره، تیامین، آمونیوم فسفات، پتاسیم کلراید	۷-۴-۹	۲
اوره، کلسیم منیزیم فسفات، آمونیوم فسفات، منیزیم پتاسیم سولفات، مواد آلی (٪/۲۵)	۱۲-۷-۶	۳
آمونیوم کلراید، آمونیوم فسفات، کلسیم سوپرفسفات، پتاسیم کلراید	۱۷-۴-۵	۴
اوره، آمونیوم کربنات، آمونیوم کلراید، تیامین، آمونیوم فسفات، کلسیم سوپرفسفات، پتاسیم کلراید	۱۲-۸-۸	۵
اوره، آمونیوم کلراید، کلسیم سوپرفسفات، پتاسیم کلراید	۸-۸-۹	۶

## الف-۲-۲-۱ آزمون بازیابی

جهت انجام آزمون آزمون بازیابی معرف کلراید پتابسیم GR و ماده استاندارد مرجع پتابسیم سولفات  $K_2SO_4$ , GBW06503 (با فرمالدئید در مقابل بدون فرمالدئید) انتخاب و مطالعه سرعت بازیابی کلراید پتابسیم (KCl) در حضور یون آمونیوم صورت گرفته است.

جدول الف-۶-آزمون بازیابی -  $K_2SO_4$  و KCl

بدون فرمالدھید			با فرمالدھید			وزن $NH_4Cl$ (گرم)	وزن نمونه	نمونه
بازیابی	شاهد	رسوب	بازیابی	شاهد	رسوب			
۹۹,۹۴	۰,۰۰۱۵	۰,۲۲۸۵	۱۰۰,۳۰	۰,۰۰۱۶	۰,۲۲۹۴	/	۰,۵۵۳۲	$K_2SO_4$
۱۰۰,۵۲	۰,۰۰۱۵	۰,۲۰۷۴	۹۹,۷۸	۰,۰۰۱۶	۰,۲۰۶۰	/	۰,۴۹۸۹	
۱۰۱,۶۷	۰,۰۰۲۵	۰,۲۴۱۴	۱۰۴,۵۲	۰,۰۰۴۶	۰,۲۵۰۲	۱,۱۱۸۶	۰,۴۸۹۴	KCl
۱۰۰,۶۶	۰,۰۰۲۵	۰,۲۴۷۹	۱۰۴,۹۶	۰,۰۰۴۶	۰,۲۶۰۵	۱,۱۱۸۶	۰,۵۰۷۸	

درصد  $K_2O$  ماده مرجع استاندارد  $K_2SO_4$ 

بدون فرمالدھید	با فرمالدھید	مقدار تأیید شده	مرجع استاندارد
۵۴,۰۸	۵۳,۹۷	۵۳,۹۵ + ۰,۱۴	$K_2SO_4$ (GBW 06503)

از آنالیز داده‌های آزمایشگاهی معرف خالص KCl و ماده استاندارد مرجع سولفات پتابسیم نرخ‌های رضایت‌بخشی از بازیابی با روش‌های با و بدون فرمالدئید به دست آمده است.

با وجود یون آمونیوم، داده‌های آزمایشگاهی برای معرف خالص KCl توسط روش با فرمالدئید، نتایج به نسبت بالاتری را نشان خواهند داد، و سرعت بازیابی تا حدود ۳٪ افزایش خواهد یافت. این پدیده همچنین در آزمایش ترکیب کودی ظاهر شده که در زیر نشان داده شده است.

جهت معتبرسازی دقت این روش جدید (با فرمالدئید) برای کود ترکیبی و کود آلی-غیرآلی، دو کود ترکیبی و یک کود آلی-غیرآلی برای آزمون بازیابی انتخاب شده است.

## جدول الف-۷- آزمون بازیابی- کود ترکیبی و کود آلی-غیرآلی با جدید (همراه با فرمالدئید)

درصد بازیابی درصد بازیابی	بازیابی ماده استاندارد گرم	رسوب واقعی گرم	رسوب گرم	رسوب محاسبه شده از ماده استاندارد اضافه شده، گرم	ماده استاندارد اضافه شده، گرم	وزن گرم	نمونه
۱۰۱,۸۷	۰,۴۱۰۱	۰,۱۶۸۵	۰,۲۶۱۵	۰,۱۶۵۴	۰,۴۰۲۶	۱,۹۹۹۰	ترکیب کودی N-P-K = 20-8-14 اوره، آمونیوم فسفات، پتاسیم کلراید
۱۰۱,۶۳	۰,۴۰۹۹	۰,۱۶۸۴	۰,۲۶۳۲	۰,۱۶۵۷	۰,۴۰۳۳	۲,۰۳۸۷	
۱۰۱,۳۹	۰,۴۰۸۲	۰,۱۶۷۷	۰,۲۶۴۹	۰,۱۶۵۴	۰,۴۰۲۶	۲,۰۲۳۹	ترکیب کودی N-P-K = 16-16-16 آمونیوم فسفات- نیترات، آمونیوم فسفات، پتاسیم نیترات
۱۰۱,۲۱	۰,۴۰۸۲	۰,۱۶۷۷	۰,۲۶۷۰	۰,۱۶۵۷	۰,۴۰۳۳	۲,۰۶۹۳	
۹۸,۱۴	۰,۳۴۵۹	۰,۱۴۲۱	۰,۲۵۶۴	۰,۱۴۴۸	۰,۳۵۲۵	۲,۳۲۱۳	ترکیب کودی آلی- غیرآلی N-P-K = 12-7-6 اوره، فسفات، کلسیم منیزیم، آمونیوم فسفات، سولفات پتاسیم منیزیم با ماده آلی (درصد ۲۵)
۱۰۰,۸۳	۰,۳۵۶۱	۰,۱۴۶۳	۰,۲۶۷۳	۰,۱۴۵۱	۰,۳۵۳۲	۲,۴۶۰۴	

یادآوری ۱: مقدار ترسیب نمونه‌های شاهد g / ۰۰۱۲ می‌باشد.

یادآوری ۲: ماده مرجع استاندارد اضافه شده از واکنشگر سولفات پتاسیم درجه خالص محتوی  $K_2O$  ۵۳,۹۸٪ می‌باشد.

از جدول ۷ دریافت شد که نرخ‌ها (سرعت‌های بازیابی) (روش بدون فرمالدئید) کودهای ترکیبی از مواد خام حاوی شکل‌های مختلف پتاسیم و کود ترکیبی آلی-غیرآلی بین ۹۸,۱۴٪ و ۱۰۱,۸۷٪ واقع شده به‌طوری‌که کیفیت بالای دقت را نشان می‌دهد.

**الف-۲-۵-۲ مقایسه بین دو روش: با فرمالدئید در مقابل بدون فرمالدئید توسط ۶ نمونه با فرمهای متفاوت نیتروژن**

تعداد ۶ نمونه از فرمهای متفاوت نیتروژن توسط دو روش فوق مورد آزمون قرار گرفته است که نتایج آن‌ها به صورت زیر می‌باشد:

جدول الف-۸- مقایسه بین دو روش آزمون: با و بدون فرمالدئید.

شماره نمونه	روش با فرمالدھید		روش بدون فرمالدھید	
	میانگین	مقدار اندازه‌گیری	میانگین	مقدار اندازه‌گیری
۱	۱۹,۴۸	۱۹,۳۸ ۱۹,۵۹	۱۹,۶۲	۱۹,۵۲ ۱۹,۷۱
۲	۹,۱۴	۹,۰۹ ۹,۱۸	۹,۵۲	۹,۴۴ ۹,۶۰
۳	۵,۲۸	۵,۲۳ ۵,۳۲	۵,۴۶	۵,۵ ۵,۴۸
۴	۴,۹۰	۴,۹۰ ۴,۹۰	۵,۱۴	۵,۰۹ ۵,۱۸
۵	۸,۲۲	۸,۳۰ ۸,۱۵	۸,۵۰	۸,۵۲ ۸,۴۷
۶	۹,۴۷	۹,۴۵ ۹,۴۹	۹,۸۰	۹,۷۹ ۹,۸۱

از جدول ۸ دریافت شده است که به طور کلی ارزش محتوای پتاسیم (با فرمالدئید) مقدار اندکی بالاتر از داده‌های بدست آمده از روش جدید (بدون فرمالدئید) می‌باشد، این پدیده با سرعت بازیابی واکنش‌گر KCl سازگار می‌باشد.

**الف-۲-۶ کاربرد حد پایینی روش جدید (بدون فرمالدئید)**

اصول تعیین حد پایین روش جدید (بدون فرمالدئید) به صورت زیر می‌باشد:  
آزمون شاهد را برای ۱۰ مرتبه تحت شرایط مشابه آزمون نمونه‌های مورد آزمون قرار دهید.  
انحراف معیار این ۱۰ داده شاهد را محاسبه کنید.

حد پایین روش جدید (بدون فرمالدئید) از ۱۰ مرتبه انحراف معیار محاسبه می‌شود.

توزین ۱۰ نمونه رسوب شاهد آزمون:

g      ۰,۰۰۰۵ g      ۰,۰۰۰۴ g      ۰,۰۰۰۳ g      ۰,۰۰۰۲ g      ۰,۰۰۰۱ g      ۰,۰۰۰۰۵ g      ۰,۰۰۰۰۴ g      ۰,۰۰۰۰۳ g      ۰,۰۰۰۰۲ g      ۰,۰۰۰۰۱ g      ۰,۰۰۰۰۰۳ g

انحراف معیار این ده داده شاهد برابر است با  $g = 152 \pm 0.000152$  با استناد به این استاندارد، حد تکرارپذیری  $\% 193$ ، حد تجدیدپذیری  $2.8$  ( $m + 0.022 m + 0.0109$ ) می‌باشد که پارامتر  $m$  نمایانگر غلظت  $K_2O$  می‌باشد.

کاربرد حد پایینی تجزیه شیمیایی را می‌توان از  $10$  مرتبه حد تشخیص محاسبه کرد.

محاسبه کاربرد حد پایینی به صورت زیر می‌باشد:

$$0.0152 \times 0.1314 \times 500 \times 100 / (2.0 \times 50) = 1.0\%$$

بنابراین، روش جدید (بدون فرمالدئید) برای کودهایی که حاوی بیش از  $10$  درصد  $K_2O$  یا معادل آن پتابسیم هستند، کاربردی می‌باشد.

### الف-۳ نتیجه‌گیری

براساس تمامی داده‌های آزمون بالا، روش بدون افزودن فرمالدئید می‌تواند این روش آزمون را تسهیل نموده و از مضرات آن اجتناب نموده و اثرات نامطلوب زیستمحیطی را کاهش می‌دهد. دقیق، صحت و تکرارپذیری وغیره همگی با روش اصلی سازگار می‌باشند (همچنین به گزارش آزمون حلقه برای دقت ارجاع داده شود). این می‌تواند برای تعیین الزامات پتابسیم تمامی انواع کودها برآورد گردد. همچنین به عنوان یک گزینه سازگار با یک استاندارد ایزو مناسب می‌باشد.

## پیوست ب

### (اطلاعاتی)

#### آزمون بین آزمایشگاهی

##### ب-۱ مرور اجمالی

در انجام آزمون بین آزمایشگاهی ۱۴ آزمایشگاه در دو آزمون موازی بر روی هر یک از سه نمونه شرکت نموده‌اند، آزمایشگاه‌های مشارکت کننده شامل یک آزمایشگاه از ایران، یکی از اندونزی و یکی کانادا و ۱۱ آزمایشگاه دیگر از چین می‌باشند. این آزمون بین آزمایشگاهی توسط مؤسسه تحقیقات صنایع شیمیایی شانگ‌های در چین انجام و آنالیز آماری و گزارش نهایی نیز توسط همین مؤسسه تهیه شده است.

۱۴ آزمایشگاه شرکت کننده در دو آزمون موازی بر روی هر یک از سه نمونه شامل زیر می‌باشند:

- Shanghai Research Institute of Chemical Industry, Testing Center, China
- Potash Corp of Saskatchewan, Canada
- Laboratory of PT. Hanampi Sejahtera Kahuripan, Indonesia
- Soil and water research institute of Iran, Iran
- Jiangsu Province Products Quality Supervising and Testing Institute, China
- Hunan Province Products Quality Supervising and Testing Institute, China
- Shandong Province Products Quality Supervising and Testing Institute, China
- Guizhou Province Products Quality Supervising and Testing Institute, China
- Heilongjiang Province Products Quality Supervising and Testing Institute, China
- Xingjiang Uygur Autonomous Region Products Quality Supervising and Testing Institute, China
- Shandong Kingenta Ecological Engineering Co. Ltd, Quality Supervising Center, China
- Yunnan Province Chemical Products Quality Supervising and Testing Center, China
- Shanghai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, China
- China-Arab Fertilizer Co. Ltd, Quality Supervising Center, China

یادآوری - ترتیب آزمایشگاه‌های فهرست شده در بالا ارتباطی با ترتیب داده‌های اشاره شده در زیر ندارد.

روش آزمون تشریح شده در این استاندارد برای تعیین مقدار پتاسیم در نمونه‌های کود انطباق دارد. سه نوع متفاوت نمونه کود با سطوح مختلف پتاسیم در آزمون بین آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

نمونه الف - کود ترکیبی NPK (فرمول: ۲۰-۶-۱۶)، کودهای پایه شامل اسید نیتریک؛ سنگ معدن فسفر؛ آمونیاک مایع بدون آب؛ منواامونیوم فسفات و سولفات پتاسیم).

نمونه ب - پتاسیم کلرید٪ ۶۲

نمونه پ - کود ترکیبی آلی - معدنی (فرمول: ۸-۷-۱۰)، کود با پایه ماده آلی ۲۰٪ شامل اوره؛ فسفات آمونیوم؛ پتاسیم سولفات؛ هومیک اسیدها و تفاله کلزا<sup>۱</sup>). مقدار پتاسیم اکسید در نمونه‌های کود در محدوده ۱۰٪ تا ۶۰٪ قرار دارد.

دقیق نتایج این آزمون‌ها براساس استاندارد ISO 5725-2: ۱۹۹۴ ارزیابی شده است.

## ب-۲ آنالیز آماری نتایج آزمون مقدار پتانسیم

### ب-۲-۱ نتایج آزمون اصلی

۱۴ آزمایشگاه در تعیین مقدار پتانسیم موجود در کودها مشارکت داشته‌اند. در جدول ب-۱ نتایج این آزمون بر حسب درصد فهرست شده است.

جدول ب-۱- نتایج آزمون اصلی تعیین مقدار پتانسیم

سطح ج						آزمایشگاه
C		B		A		
۱۰,۷۰	۱۰,۵۸	۶۲,۷۰	۶۲,۸۶	۱۹,۹۸	۱۹,۹۰	۱
۱۰,۵۱	۱۰,۴۲	۶۲,۴۰	۶۲,۴۴	۱۹,۶۲	۱۹,۵۱	۲
۱۰,۱۸	۱۰,۱۹	۶۲,۵۸	۶۲,۵۴	۱۹,۶۴	۱۹,۶۳	۳
۱۰,۳۳	۱۰,۴۸	۶۲,۵۴	۶۲,۳۹	۱۹,۵۷	۱۹,۵۱	۴
۱۰,۴۸	۱۰,۴۸	۶۲,۱۸	۶۲,۲۶	۱۹,۵۳	۱۹,۵۱	۵
۱۰,۳۴	۱۰,۳۵	۶۲,۴۳	۶۲,۴۰	۱۹,۸۵	۱۹,۸۳	۶
۱۰,۳۶	۱۰,۲۴	۶۲,۱۲	۶۲,۹۸	۱۹,۸۸	۱۹,۷۲	۷
۱۰,۴۶	۱۰,۴۱	۶۲,۳۹	۶۲,۳۲	۱۹,۷۳	۱۹,۷۲	۸
۱۰,۵۴	۱۰,۴۴	۶۲,۲۹	۶۲,۴۴	۱۹,۷۹	۱۹,۷۸	۹
۱۰,۳۵	۱۰,۲۴	۶۲,۸۷	۶۲,۷۷	۱۹,۵۵	۱۹,۵۳	۱۰
۱۰,۵۱	۱۰,۵۳	۶۲,۱۲	۶۲,۰۸	۱۹,۷۴	۱۹,۹۳	۱۱
۱۰,۴۳	۱۰,۴۴	۶۲,۴۳	۶۲,۶۱	۱۹,۸۰	۱۹,۷۶	۱۲
۱۰,۶۰	۱۰,۴۵	۶۲,۲۵	۶۲,۳۰	۱۹,۶۶	۱۹,۶۹	۱۳
۱۰,۰۸	۱۰,۲۳	۶۲,۰۵	۶۲,۲۵	۱۹,۶۵	۱۹,۶۷	۱۴

## ب-۲-۲ میانگین

میانگین دو تکرار مقدار پتاسیم در جدول ب ۲ بر حسب درصد فهرست شده است.

جدول ب-۲-۲- میانگین دو تکرار مقدار پتاسیم

سطح جزء			آزمایشگاه i
C	B	A	
۱۰,۶۴	۶۲,۷۸	۱۹,۹۴	۱
۱۰,۴۶۵	۶۲,۴۲	۱۹,۵۶۵	۲
۱۰,۱۸۵	۶۲,۵۶	۱۹,۶۳۵	۳
۱۰,۴۰۵	۶۲,۴۶۵	۱۹,۵۴	۴
۱۰,۴۸	۶۲,۲۲	۱۹,۵۲	۵
۱۰,۳۴۵	۶۲,۴۱۵	۱۹,۸۴	۶
۱۰,۳	۶۲,۰۵	۱۹,۸	۷
۱۰,۴۳۵	۶۲,۳۵۵	۱۹,۷۲۵	۸
۱۰,۴۹	۶۲,۳۶۵	۱۹,۷۸۵	۹
۱۰,۲۹۵	۶۱,۸۲	۱۹,۵۴	۱۰
۱۰,۰۵۲	۶۲,۱	۱۹,۸۳۵	۱۱
۱۰,۴۳۵	۶۲,۵۲	۱۹,۷۸	۱۲
۱۰,۰۵۵	۶۲,۲۷۵	۱۹,۶۷۵	۱۳
۱۰,۱۵۵	۶۲,۱۵	۱۹,۶۶	۱۴

**ب-۲-۲ تفاوت مطلق دو تکرار**

تفاوت مطلق دو تکرار تعیین مقدار پتاسیم در جدول ب ۳ بر حسب درصد فهرست شده است.

جدول ب-۳ - تفاوت مطلق دو تکرار تعیین مقدار پتاسیم.

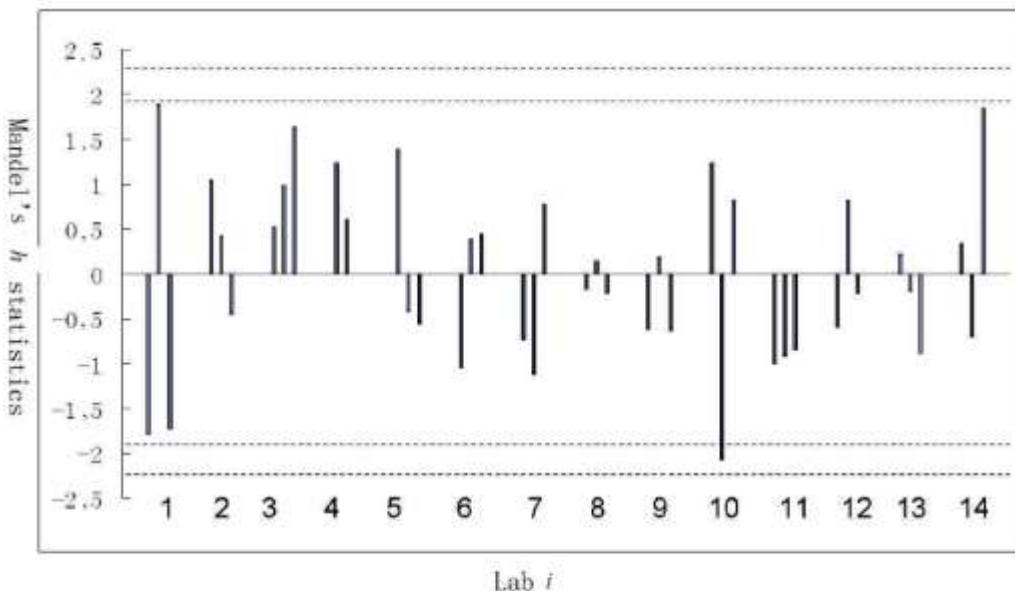
سطح ز			آزمایشگاه i
C	B	A	
۰,۱۲	۰,۱۶	۰,۰۸	۱
۰,۰۹	۰,۰۴	۰,۱۱	۲
۰,۰۱	۰,۰۴	۰,۰۱	۳
۰,۱۵	۰,۱۵	۰,۰۶	۴
.	۰,۰۸	۰,۰۲	۵
۰,۰۱	۰,۰۳	۰,۰۲	۶
۰,۱۲	۰,۱۴	۰,۱۶	۷
۰,۰۵	۰,۰۷	۰,۰۱	۸
۰,۱	۰,۱۵	۰,۰۱	۹
۰,۱۱	۰,۱	۰,۰۲	۱۰
۰,۰۲	۰,۰۴	۰,۱۹	۱۱
۰,۰۱	۰,۱۸	۰,۰۴	۱۲
۰,۱۵	۰,۰۵	۰,۰۳	۱۳
۰,۱۵	۰,۰۲	۰,۰۲	۱۴

**ب-۲-۴ بررسی دقیق نتایج برای سازگاری و داده‌های پرت**

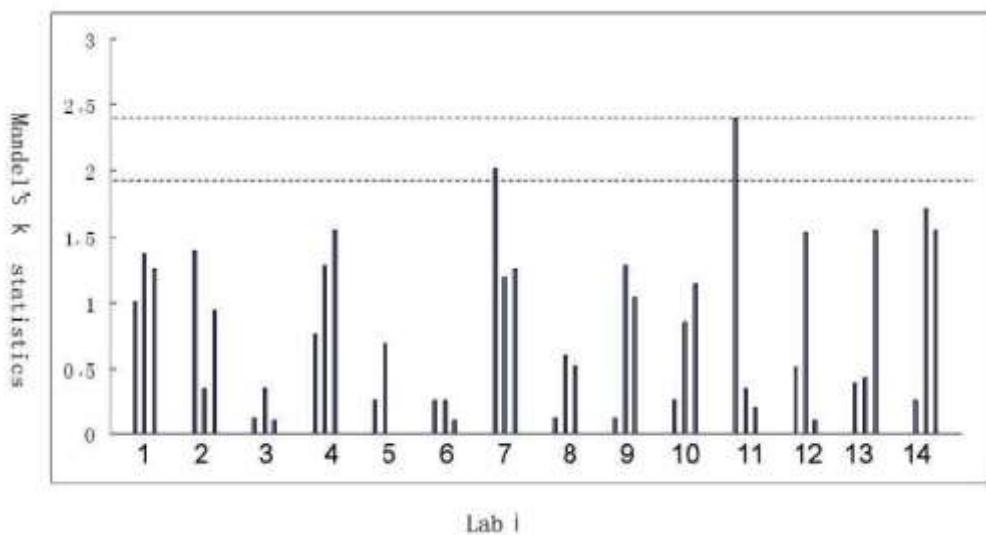
روش سازگاری گرافیکی با آماره  $h$  و  $k$  مندل:

سازگاری آماره  $h$  بین آزمایشگاهی را مانند سازگاری آماره  $K$  درون-آزمایشگاهی برای هر سطح از هر آزمایشگاه محاسبه کنید.

مقادیر  $h$  و  $k$  را برای هر دو تکرار بر اساس هر آزمایشگاه به ترتیب رسم کرده تا نمودارهای  $h$  و  $k$  مندل به دست آید.



شکل ۱- آماره سازگاری بین آزمایشگاهی مندل،  $h$  گروه‌بندی شده براساس آزمایشگاهها



شکل ۲- آماره سازگاری درون آزمایشگاهی مندل،  $K$  گروه‌بندی شده براساس آزمایشگاهها

خطوط نقطه چین افقی در شکل‌های بالا حد بحرانی ۱٪ و ۵٪ را به ترتیب برای آماره های  $h$  و  $k$  مندل نشان می‌دهد. نمودار  $h$  نشان می‌دهد که آزمایشگاه ۱۰ در سطح B دارای یک انحراف می‌باشد در حالیکه هیچ داده پرتوی در اینجا یافت نگردید.

نمودار  $k$  تغییرپذیری به نسبت بزرگی را بین نتایج آزمون تکرار در آزمایشگاه ۷ و ۱۱ برای نمونه الف نشان می‌دهد، در حالیکه هیچ داده پرتوی در اینجا یافت نشده است.

### آزمون کچران<sup>۱</sup>:

کاربرد آزمون کچران منجر به ارائه مقادیر آزمون آماره C در جدول ب ۴ شده است.

جدول ب-۴- مقادیر آماره آزمون کچران، C

نوع آزمون	C	B	A	سطح ز
آزمون آماری کچران	.۱۷۳	.۱۶۹	.۴۰۹	C
مقادیر بحرانی کچران	.۴۹۲ ۰.۵۹۹	.۴۹۲ ۰.۵۹۹	.۴۹۲ ۰.۵۹۹	داده های دورافتاده ( $P = 14$ ) داده های پرت ( $P = 14$ )

درصورتی که آماره آزمون بزرگتر از مقدار بحرانی ۵٪ آن و کمتر یا برابر مقدار بحرانی ۱٪ آن باشد، پارامتر آزمون شده به عنوان یک پارامتر دور افتاده در نظر گرفته می‌شود؛ درصورتی که آماره آزمون بزرگتر از مقدار بحرانی ۱٪ آن باشد، پارامتر آزمون شده به عنوان یک پارامتر پرت در نظر گرفته می‌شود؛ اطمینان حاصل شد که هیچ داده دور افتاده‌ای به واسطه آزمون کچران در اینجا (و البته هیچ داده پرتوی) وجود ندارد.

### آزمون گراب<sup>۲</sup>

کاربرد آزمون گراب برای میانگین دو تکرار منجر به ارائه مقادیر آماره G در جدول ب ۵ شده است.

1- Cochran

2 -Grubb

## جدول ب-۵- کاربرد آزمون گراب برای میانگین‌های دو تکرار

نوع آزمون	دوتایی بالا	دوتایی پایین	منفرد بالا	منفرد پایین	سطح ز: p
آزمون آماری گرابز	۰,۶۱۹۴	۰,۶۹۳۱	۱,۷۹۱	۱,۳۸۱	A
	۰,۵۹۶۹	۰,۵۱۰۶	۱,۸۹۲	۲,۰۶۶	B
	۰,۶۶۵۶	۰,۴۵۶۷	۱,۷۳۲	۱,۸۴۷	C
مقدادیر بحرانی گرابز	۰,۳۱۱۲	۰,۳۱۱۲	۲,۵۰۷	۲,۵۰۷	داده های دورافتاده ( $P = 14$ )
	۰,۲۲۸۰	۰,۲۲۸۰	۲,۷۵۵	۲,۷۵۵	داده های پرت ( $P = 14$ )

برای آزمون گراب یک نمونه پرت، مقدادیر پرت و نوسان دار به ترتیب به مقدادیر بزرگتر از ۱٪ و ۰.۵٪ بحرانی می‌رسند. برای آزمون گراب برای دو مشاهده نمونه دور افتاده، مقدادیر پرت و نوسان دار به ترتیب به مقدادیر کمتر از ۱٪ و ۰.۵٪ بحرانی می‌رسند. کاربرد آزمون گراب برای میانگین‌های سیل نشان می‌دهد که هیچ نوسانی ندارد.

## ب-۲-۵ محاسبه میانگین کل و انحراف معیارها

محاسبه میانگین کل،  $s_R$  مقدادیر پتاسیم در هر نمونه بر حسب درصد در جدول ب-۶ نشان داده شده است.

جدول ب-۶- محاسبه نتایج میانگین کل،  $S_r$  مقدادیر پتاسیم

C	B	A	نمونه / سطح
۱۴	۱۴	۱۴	تعداد آزمایشگاهها
.	.	.	پرت‌ها
۶۲,۳۲	۱۹,۷۰	۱۰,۴۱	میانگین کل m
۰,۰۸۳	۰,۰۵۶	۰,۰۶۸	انحراف معیار تکرارپذیری $s_r$
۰,۲۵۰	۰,۱۳۸	۰,۱۴۴	انحراف معیار تجدیدپذیری $s_R$

## ب-۲-۶ وابستگی دقیق به میانگین کل، m

از جدول ب-۶ چنین به نظر می‌رسد که وابستگی مشهودی بین انحراف معیار تکرارپذیری  $s_r$  و m وجود ندارد، بنابراین می‌توان میانگین کل را به عنوان میانگین نهایی در نظر گرفت؛ انحراف معیار تجدیدپذیری  $s_R$  تمایل به

افزایش با مقادیر بالاتر m دارد، محاسبه برازش واقعی به خوبی نشان می‌دهد که همبستگی خطی بین Sr و m برقرار می‌باشد، که فرمول آن به صورت زیر می‌باشد:

$$SR = 0/0022 m + 0/109 R^2 = 0.9552$$

دقت روش اندازه‌گیری مقادیر پتابسیم باید به صورت زیر بیان شود:

$$sr = 0.069$$

انحراف معیار تکرارپذیری:  $sR = 0.0022 m + 0.109$

نتیجه‌گیری بالا از یک آزمون در سطح یکنواخت شامل ۱۴ آزمایشگاه بدون هیچ داده دور افتاده به دست آمده است.

مقدار دقตنهایی توسط کار آماری انجام شده در جهت تعیین انحراف معیار تکرارپذیری و تجدیدپذیری روش آزمون نمایان شده است.

در همین حال، مقدار دقتنهایی نشان می‌دهد که استفاده از این روش استاندارد، برای سازگاری مطلوب بین مقادیر گزارش شده از تمامی آزمایشگاه‌های شرکت‌کننده، قابل اعتماد می‌باشد.

## کتابنامه

[1] ISO 7407, Fertilizers - Determination of acid-soluble potassium content -- Preparation of the test solution