

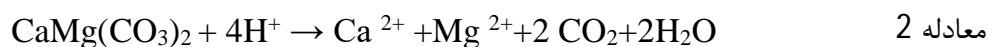
آزمایشگاه شیمی خاک		موسسه تحقیقات خاک و آب	
1 از 5	صفحه		
اندازه‌گیری کربنات کلسیم معادل خاک			

اندازه گیری کربنات کلسیم معادل

1- روش تیتراسیون برگشتی

1- اصول روش

این روش درصد کربنات کلسیم خاک را بر اساس انحلال کربنات‌ها در اسید (معادلات 1 و 2) و تعیین مقدار اسید مصرف شده در واکنش اندازه‌گیری می‌کند.



پس از اضافه شدن هیدروکلریک اسید به نمونه خاک و اتمام واکنش، مقدار اسید باقی مانده در محلول با استفاده از تیتراسیون برگشتی توسط قلیا تعیین می‌شود. از این روش برای اندازه‌گیری کربنات کلسیم در تمامی خاک‌ها می‌توان استفاده کرد. غالباً مقداری از اسید اضافه شده با سایر اجزای خاک واکنش داده و مصرف می‌شود. بنابراین مقدار اسید خنثی شده شاخصی تقریبی از میزان کربنات کلسیم موجود در نمونه می‌باشد.

2- وسایل

- ترازوی حساس با دقت $\pm 0/001$ گرم
- بورت $50 \pm 0/05$ میلی لیتری برای انجام تیتراسیون.
- پیپت حبابدار 10 و 20 میلی لیتری
- ارلن مایر 250 میلی لیتری
- بالن 1000 میلی لیتری
- شیشه ساعت
- هیتر

3- مواد و/یا واکنشگرها

- آب مقطر ($\text{EC} > 1.5 \times 10^{-3} \text{ dS m}^{-1}$)
- هیدروکلریک اسید (HCl) 1 نرمال: 98/33 میلی لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ (32%, sp. gr. 1.16) را به 400 میلی لیتر آب مقطر اضافه کرده و پس از سرد شدن به حجم 1 لیتر برسانید. نرمالیتته واقعی محلول را مطابق با آنچه که در قسمت 4 گفته شده تعیین کنید.

آزمایشگاه شیمی خاک		موسسه تحقیقات خاک و آب SWRI موسسه تحقیقات خاک و آب (۱۳۳۱) Soil & Water Research Institute 1982
2 از 5	صفحه	
اندازه‌گیری کربنات کلسیم معادل خاک		

- سدیم هیدرواکسید (NaOH) 1 نرمال: 40 گرم سدیم هیدرواکسید را در آب مقطر حل نموده و با دقت آنرا به بالن یک لیتری منتقل کرده و پس از سرد شدن به حجم یک لیتر برسانید. محلول ساخته شده را بر اساس روش گفته شده در بند 4 استاندارد کنید.
- کربنات سدیم (Na₂CO₃) 1 نرمال: 53 گرم از کربنات سدیم بی‌آب¹ را در آب مقطر حل کنید و با دقت به بالن 1 لیتری منتقل کرده و به حجم 1 لیتر برسانید (بصورت هفتگی تهیه شود).
- معرف فنل فتالین (C₆H₄COOC(C₆H₄-4-OH)₂) : 0/5 گرم از معرف فنل فتالین را در 100 میلی لیتر الکل (اتیل الکل) حل کنید.
- معرف متیل اورانژ [(CH₃)₂N-4-N(C₆H₄:NC₆H₄N:NaOSO₂)-4] : 0/1 گرم از معرف متیل اورانژ را در 100 میلی لیتر آب مقطر حل کنید.

4- روش کار

❖ استاندارد کردن هیدروکلریک اسید (1نرمال):

- با استفاده از پیپت حبابدار 10 میلی لیتر از محلول کربنات سدیم را به یک ارلن مایر 250 میلی لیتری منتقل کرده و 2 قطره معرف متیل اورانژ به آن اضافه کنید.
- هیدروکلریک اسید 1 نرمال را درون بورت ریخته و با استفاده از آن محلول فوق را تیترا نمایید. نقطه پایانی تیتراسیون تغییر رنگ محلول از نارنجی کم‌رنگ به نارنجی پررنگ می‌باشد.
- نرمالیت HCl با استفاده از معادله 3 زیر محاسبه می‌گردد:

$$N_{HCl} = \left(\frac{10 \times N_{Na_2CO_3}}{V_{HCl}} \right) \quad \text{معادله 3}$$

که در آن :

N_{HCl} : نرمالیت محلول هیدروکلریک اسید

$N_{Na_2CO_3}$: نرمالیت محلول کربنات سدیم

V_{HCl} : حجم هیدروکلریک مصرفی (بر حسب میلی لیتر) می‌باشد.

¹ Anhydrous

آزمایشگاه شیمی خاک		موسسه تحقیقات خاک و آب SWRI Soil & Water Research Institute 1952
3 از 5	صفحه	
اندازه‌گیری کربنات کلسیم معادل خاک		

توجه: به منظور تعیین نرمالیته اسید می‌توان از استانداردهای تجاری به‌عنوان جایگزین کربنات سدیم استفاده کرد و همانند مراحل انجام شده برای کربنات سدیم، نرمالیته اسید را بوسیله آن تعیین کرد

❖ استاندارد کردن سدیم هیدرواکسید (1 نرمال)

- 10 میلی‌لیتر از محلول هیدروکلریک اسید استاندارد شده در مرحله قبل را با استفاده از پیپت حبابدار به یک ارلن‌مایر 250 میلی‌لیتری منتقل کرده و 2 قطره معرف فنل‌فتالین به آن اضافه کنید.
- سدیم هیدرواکسید 1 نرمال را درون بورت ریخته و با استفاده از آن محلول فوق را تیترا کنید. تغییر رنگ محلول از بی‌رنگ به صورتی نشان‌دهنده نقطه پایان تیتراسیون است.

نرمالیته NaOH با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌گردد:

$$N_{NaOH} = \left(\frac{10 \times N_{HCl}}{V_{NaOH}} \right) \quad \text{معادله 4}$$

که در آن :

N_{HCl} : نرمالیته محلول هیدروکلریک اسید

N_{NaOH} : نرمالیته محلول سدیم هیدرواکسید

V_{NaOH} : حجم سدیم هیدرواکسید (بر حسب میلی‌لیتر) مصرفی می‌باشد.

❖ اندازه‌گیری کربنات کلسیم معادل در نمونه خاک

- نمونه خاک هوا خشک شده را کوبیده و از الک 10 مش (< 2 mm) عبور دهید. به منظور اطمینان از یکنواختی نمونه، خاک عبور داده شده از الک را بوسیله هاون بصورت پودر کاملاً یکدست و نرم شده درآورید.
- 5 گرم ($\pm 0/001$ گرم) از نمونه خاک را توزین و به یک ارلن‌مایر 250 میلی‌لیتری منتقل کنید.
- 20 میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید (HCl) 1 نرمال را بوسیله پیپت حبابدار به نمونه اضافه کنید. با یک شیشه ساعت درب آن را پوشانده و مخلوط مورد نظر را به مدت 5 دقیقه بر روی هیتر بجوشانید. پس از سرد شدن نمونه 100-50 میلی‌لیتر آب مقطر به مخلوط اضافه کنید. سپس 3-2 قطره معرف فنل‌فتالین اضافه کرده و با سود (NaOH) 1 نرمال تیترا کنید. تغییر رنگ از بی‌رنگ به صورتی کمرنگ نشان‌دهنده نقطه پایان تیتراسیون می‌باشد.

آزمایشگاه شیمی خاک		موسسه تحقیقات خاک و آب SWRI Soil & Water Research Institute 1952
صفحه	4 از 5	
اندازه‌گیری کربنات کلسیم معادل خاک		

5- محاسبات

$$\% \text{CaCO}_3 = \left(\frac{V_{\text{HCl}} N_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}} N_{\text{NaOH}}}{\text{وزن خاک (گرم)}} \right) \times 0.05 \times 100$$

معادله 5

که در آن :

V_{HCl} = حجم HCl بر حسب میلی لیتر


N_{HCl} = نرمالیت HCl.

V_{NaOH} = حجم NaOH بر حسب میلی لیتر

N_{NaOH} = نرمالیت NaOH.

6- نکات

- محاسبات، مقدار کربنات کلسیم معادل را بدست می‌دهد که نماینده کربنات کلسیمی می‌باشد که با اسید وارد واکنش می‌شود.
- مقدار بدست آمده برای کربنات کلسیم غالباً بیشتر از مقدار واقعی آن در نمونه خاک است زیرا ممکن است مقداری از اسید اضافه شده با سایر اجزای خاک واکنش داده و مصرف شود.
- در خاک‌های با درصد کربنات کلسیم بالا برای جلوگیری از کف کردن بیش از اندازه نمونه در زمان واکنش، می‌توان به مخلوط مورد نظر چند قطره الکل اضافه کرد.
- 20 میلی لیتر اسید کلریدریک (HCl) 1 نرمال برای انحلال 1 گرم کربنات کلسیم کافیسست. از این رو اضافه کردن 20 میلی لیتر اسید برای خنثی سازی کل کربنات کلسیم موجود در 1 گرم نمونه خاک مناسب می‌باشد.
- از آنجایی که یکی از منابع خطا در این روش مصرف شدن اسید توسط اجزایی غیر از کانی‌های کربناتی در خاک می‌باشد لذا صاف کردن مخلوط و جدا کردن جزء جامد آن توصیه نمی‌گردد. زیرا برخی از این واکنش‌ها برگشت پذیر بوده و در هنگام تیتراسیون، اسید مصرف شده مجدداً آزاد و وارد فرآیند تیتراسیون می‌شود. اگرچه تشخیص تغییر رنگ در فرآیند تیتراسیون محلول شفاف آسانتر است اما مقادیر کربنات کلسیم تخمین زده شده توسط این روش دارای مقداری خطای مثبت بوده و بیشتر از مقدار واقعی آن می‌باشد.
- لازم به ذکر است که تمامی واکنش‌های انجام شده توسط سایر اجزای خاک با اسید برگشت پذیر نمی‌باشند از اینرو احتمال وجود خطای مثبت در نتایج بدست آمده وجود دارد. برای اطمینان از صحت نتایج بدست آمده می‌توان از مقایسه این روش با روش کلسیمتر استفاده کرد

آزمایشگاه شیمی خاک		موسسه تحقیقات خاک و آب	
5 از 5	صفحه		
اندازه‌گیری کربنات کلسیم معادل خاک			

– تنها محل مصرف شدن یون H^+ در خاک انحلال کانی‌های کربناته نیست. برای مثال کمپلکس تبادلی خاک می‌تواند محل ذخیره‌کننده‌ی یون H^+ باشد. بطور کلی روش‌هایی که در آنها از اسید قوی مانند HCl استفاده می‌شود به دلیل معایبی از جمله مصرف شدن یون H^+ توسط سایر اجزاء خاک، اسید تولید شده در حین هیدرولیز کانی‌های خاک، فشار جزئی بالای CO_2 و تبخیر اسید مناسب نمی‌باشند. لازم به ذکر است روش‌هایی که در آنها از اسید ضعیف استفاده شده نتایج قابل قبولی بدست داده اند. از جمله این موارد می‌توان به استفاده از استیک اسید برای اندازه‌گیری کربنات کل و سدیم استات با $pH=4$ برای تعیین میزان جزء کربنات در اندازه رس، اشاره کرد.

7- منابع مورد استفاده

1- Shahbazi, K., 2020b. Standard operating procedure for soil calcium carbonate equivalent-Titrimetric method. Food and Agriculture Organization of the United Nations 1, 12