

وزارت جهاد کشاورزی
سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی
موسسه تحقیقات خاک و آب کشور
بخش آزمایشگاه ها

روش عملیاتی استاندارد تجزیه خاک

اندازه گیری کربنات کلسیم معادل – روش تیتراسیون برگشتی

SWRI-S-111

شماره ثبت:

Rev-01-1403/10

ویرایش اول:

۱۴۰۳



روش عملیاتی استاندارد تجزیه خاک		موسسه تحقیقات خاک و آب	
SWRI-S- 111	شماره ثبت		
Rev-01-1403/10	ویرایش اول		
اندازه گیری کربنات کلسیم معادل- روش تیتراسیون برگشتی		بفس آزمایشگاهها	

روش عملیاتی استاندارد تجزیه خاک

اندازه گیری کربنات کلسیم معادل – روش تیتراسیون برگشتی

نقل مطالب با ذکر منبع بلامانع است.

نشانی: کرج، میدان استاندارد، جاده مشکین دشت، بلوار امام خمینی (ره)، موسسه تحقیقات خاک و آب کشور

صندوق پستی: ۳۱۷۸۵-۳۱۱

کد پستی: ۳۱۷۷۹۹۳۵۴۵

تلفن: ۰۲۶-۳۶۲۰۱۹۰۰

نمابر: ۰۲۶۳۶۲۱۰۱۲۱

پست الکترونیکی: info@swri.ir

وبسایت: <http://www.swri.ir>

مسئولیت صحت مطالب به عهده نگارندگان است.

روش عملیاتی استاندارد تمیزیه خاک		موسسه تحقیقات خاک و آب	 بخش آزمایشگاه‌ها
SWRI-S- 111	شماره ثبت		
Rev-01-1403/10	ویرایش اول		
		اندازه گیری کربنات کلسیم معادل- روش تیتراسیون برگشتی	

فهرست مطالب

- ۱- مقدمه ۱
- ۲- اصول ۲
- ۳- وسایل ۳
- ۴- مواد و/یا واکنشگرها ۳
- ۵- روش کار ۴
- ۵-۱- استاندارد کردن هیدروکلریک اسید (۱ نرمال): ۴
- ۵-۲- استاندارد کردن سدیم هیدروکسید (۱ نرمال): ۵
- ۵-۳- اندازه گیری کلسیم کربنات معادل در نمونه خاک ۵
- ۶- محاسبات و گزارش نتایج ۶

روش عملیاتی استاندارد تمیزیه خاک		موسسه تحقیقات خاک و آب	
SWRI-S- 111	شماره ثبت		
Rev-01-1403/10	ویرایش اول		
صفحه ۱ از ۱۳	اندازه گیری کربنات کلسیم معادل- روش تیتراسیون برگشتی	بخش آزمایشگاه‌ها	

۱- مقدمه

مقدار و توزیع کربنات ها دو عامل بسیار مهم بوده که ویژگی های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی خاک ها را تحت تأثیر قرار می دهند. وجود کربنات ها می تواند تأثیر بسزایی بر pH، فرایندهای جذب، رهاسازی، رسوب، انحلال و سیمانی شدن در خاک داشته باشد. محدوده pH در خاک های دارای کربنات، بین ۷/۱ تا ۸/۵ متغیر است. این کانی ها در منافذ و سطح ذرات خاک رسوب کرده و تشکیل لایه هایی را می دهند (برای مثال افق کلسیک یا افق پتروکلسیک) که از حرکت آب در نیم رخ خاک جلوگیری و باعث شود که آب به صورت جانبی در خاک حرکت کند [۱]. سطوح فعال کربنات ها ممکن است با جذب عناصر غذایی ضروری اثر عکس بر روی قابلیت جذب آن ها توسط گیاه بگذارد. جذب و آزاد سازی فلزهای سنگین (مانند سرب و کادمیم) از سطح کربنات ها، حرکت و زیست فراهمی این یون ها را تحت تأثیر قرار می دهد [۲]. وجود مقدار قابل توجه کانی های کربناتی قلیایی در اندازه ی سیلت بافت خاک را تحت تأثیر قرار می دهد. به دلیل این ویژگی ها، کربنات ها نقش مهمی در فرآیندهای پدوژنیک، شیمیایی و ریزوسفری خاک ایفا می کنند. وجود کانی های کربناتی در خاک و میزان آن ها در طبقه بندی خاک ها نیز کاربرد دارد. مقدار کلسیم کربنات معادل به عنوان یک شاخص برای طبقه بندی افق سطحی مالیک، افق زیر سطحی کلسیک و زیر رده رندول استفاده می شود. همچنین در صورت وجود کلسیم کربنات آزاد در خاک، برای تشخیص سری های خاک تعیین مقدار و عمق آن در نیم رخ خاک لازم و ضروری است. برای تشخیص و تفسیر فرآیندهای تشکیل خاک نیز از تجمع و شیوه انتقال کربنات ها در نیم رخ خاک استفاده می شود [۳]. میزان کلسیم کربنات در خاک های متأثر از کانی های کربناتی از مقادیر ناچیز تا ۸۰ درصد متغیر است [۴]. قسمت عمده کشور ایران در شرایط اقلیمی خشک تا نیمه خشک قرار دارد [۵]. در تقسیم بندی رژیم های رطوبتی، رژیم های رطوبتی اردیک^۱ و زیریک^۲ در کشور غالب بوده و مواد مادری بیشتر خاک های آن را سنگ های رسوبی مانند سنگ آهک، مارل، ماسه سنگ و دولومیت تشکیل می دهد. از این رو، اغلب خاک های ایران دارای کلسیم کربنات معادل قابل توجهی می باشند.

^۱ Aridic

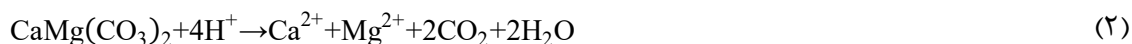
^۲ Xeric

روش عملیاتی استاندارد تجزیه خاک		موسسه تحقیقات خاک و آب	
SWRI-S- 111	شماره ثبت		
Rev-01-1403/10	ویرایش اول		
صفحه ۲ از ۱۳	اندازه گیری کربنات کلسیم معادل- روش تیتراسیون برگشتی		
		بخش آزمایشگاه‌ها	

تعیین کلسیم کربنات در خاک هنگامی صورت می‌گیرد که pH خاک بیشتر از ۷ بوده یا پس از اضافه کردن HCl یک مولار به خاک جوشش مشاهده شود. کربنات‌ها معمولاً در خاک‌های خنثی تا قلیا حضور دارند، اما در برخی موارد حضور کربنات‌ها به صورت ندول در محیط‌های اسیدی نیز گزارش شده است. روش‌های متفاوتی برای اندازه‌گیری کلسیم کربنات خاک‌ها ارائه گردیده است. انحلال کربنات‌ها در اسید مبنای بسیاری از روش‌های اندازه‌گیری کربنات‌ها در خاک است. تعیین میزان کربنات‌ها در خاک توسط انحلال آن‌ها در اسید (معادله‌های ۱ و ۲) و اندازه‌گیری میزان H^+ مصرف شده، CO_2 آزاد شده یا میزان Ca یا Mg تولید شده انجام می‌شود [۶، ۷]:



و



روش عیارسنجی (تیتراسیون) روشی است که اساس آن اندازه‌گیری میزان H^+ مصرف شده در اثر واکنش یک اسید غلیظ مانند HCl با کربنات‌های خاک می‌باشد. در این روش میزان اسید مصرف شده توسط عیارسنجی اسید باقیمانده در نمونه با استفاده از یک باز مانند NaOH تعیین می‌شود. سادگی، دقت و صحت قابل قبول از جمله مزایای این روش است که باعث شده در بسیاری از آزمایشگاه‌ها برای اندازه‌گیری میزان کربنات‌های خاک استفاده شود.

۲- اصول

این روش محتوای کلسیم کربنات خاک را بر اساس انحلال کربنات‌ها در اسید (معادله‌های ۱ و ۲) و تعیین مقدار اسید مصرف شده در واکنش اندازه‌گیری می‌کند. پس از اضافه شدن اسید هیدروکلریک به نمونه خاک و اتمام واکنش، مقدار اسید باقی‌مانده در محلول با استفاده از تیتراسیون برگشتی با باز تعیین می‌شود. در این روش ۲ اکی‌والان اسید، ۱ مول کلسیم کربنات را خنثی می‌کند. به عبارت دیگر ۰/۵ مول کربنات کلسیم توسط ۱ اکی‌والان اسید خنثی می‌شود [۸]. از این روش برای اندازه‌گیری کلسیم کربنات در تمامی خاک‌ها می‌توان استفاده کرد.

روش عملیاتی استاندارد تمیزیه خاک		موسسه تحقیقات خاک و آب	
SWRI-S- 111	شماره ثبت		
Rev-01-1403/10	ویرایش اول		
صفحه ۳ از ۱۳	اندازه گیری کربنات کلسیم معادل- روش تیتراسیون برگشتی	بخش آزمایشگاه‌ها	

۳- وسایل

(۱) ترازوی حساس با دقت ± 0.001 گرم.

(۲) بورت ± 0.05 میلی لیتری برای انجام تیتراسیون.

(۳) پیپت حباب دار ۱۰ و ۲۰ میلی لیتری.

(۴) ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری.

(۵) بالن ۱۰۰۰ میلی لیتری.

(۶) شیشه ساعت.

(۷) هیتر^۱.

(۸) بشر شیشه‌ای

۴- مواد و/یا واکنشگرها

(۱) آب مقطر (با EC کمتر از $1/5 \times 10^{-3}$ دسی زیمنس بر متر).

(۲) هیدروکلریک اسید (HCl) ۱ نرمال: ۹۸/۳۳ میلی لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ را به ۴۰۰ میلی لیتر آب

مقطر اضافه کرده و پس از سرد شدن به حجم ۱ لیتر برسانید. نرمالیت ه واقعی محلول را همانند با آنچه که

در قسمت روش کار گفته شده تعیین کنید.

(۳) سدیم هیدروکسید (NaOH) ۱ نرمال: ۴۰ گرم سدیم هیدروکسید را در آب مقطر حل نموده و با دقت آن

را 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 قسمت روش کار استاندارد کنید.

(۴) سدیم کربنات (Na_2CO_3) ۱ نرمال: ۵۳ گرم از سدیم کربنات بدون آب را در آب مقطر حل کنید و با دقت

به بالن ۱ لیتری منتقل کرده و به حجم ۱ لیتر برسانید (به صورت هفتگی تهیه شود).

^۱ Heater

روش عملیاتی استاندارد تمیزیه خاک		موسسه تحقیقات خاک و آب	 بخش آزمایشگاه‌ها
SWRI-S- 111	شماره ثبت		
Rev-01-1403/10	ویرایش اول		
صفحه ۴ از ۱۳		اندازه گیری کربنات کلسیم معادل- روش تیتراسیون برگشتی	

۵) معرف فنل فتالئین $(C_6H_4COOC(C_6H_4-4-OH)_2)$: ۰/۵ گرم از معرف فنل فتالئین را در ۱۰۰ میلی لیتر الکل (اتیل الکل) حل کنید.

۶) معرف متیل اورانژ $(4-NaOSO_2C_6H_4N:NC_6H_4/-4-N(CH_3)_2)$: ۰/۱ گرم از معرف متیل اورانژ را در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل کنید.

۵- روش کار

۵-۱- استاندارد کردن هیدروکلریک اسید (۱ نرمال):

۱) با استفاده از پیپت حباب دار ۱۰ میلی لیتر از محلول سدیم کربنات را به یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری منتقل کرده و ۲ قطره معرف متیل اورانژ به آن اضافه کنید.

۲) هیدروکلریک اسید ۱ نرمال را درون بورت موردنظر ریخته و با استفاده از آن محلول فوق را عیارسنجی نمایید. نقطه پایانی عیارسنجی تغییر رنگ محلول از نارنجی کم رنگ به نارنجی پررنگ است.

۳) نرمالیت HCl (با N_{HCl}) با استفاده از معادله زیر محاسبه می شود:

$$N_{HCl} = \frac{(10 \times N_{Na_2CO_3})}{V_{HCl}} \quad (1)$$

که در آن:

N_{HCl} : نرمالیت محلول هیدروکلریک اسید

$N_{Na_2CO_3}$: نرمالیت محلول سدیم کربنات

V_{HCl} : حجم هیدروکلریک اسید مصرفی است.

توجه: برای تعیین نرمالیت اسید می توان از استانداردهای تجاری (تیترازول) به عنوان جایگزین سدیم کربنات

استفاده کرد و همانند مراحل انجام شده برای سدیم کربنات، نرمالیت اسید را بوسیله آن تعیین کرد.

روش عملیاتی استاندارد تمیزیه خاک		موسسه تحقیقات خاک و آب	
SWRI-S- 111	شماره ثبت		
Rev-01-1403/10	ویرایش اول		
صفحه ۵ از ۱۳		اندازه گیری کربنات کلسیم معادل- روش تیتراسیون برگشتی	

۵-۲- استاندارد کردن سدیم هیدروکسید (۱ نرمال):

(۱) ۱۰ میلی لیتر از محلول اسید هیدروکلریک استاندارد شده در مرحله قبل را با استفاده از پیپت حبابدار به یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری منتقل کرده و ۲ قطره معرف فنل فتالین به آن اضافه کنید.

(۲) هیدروکسید سدیم ۱ نرمال را درون بورت ریخته و با استفاده از آن محلول فوق را عیارسنجی نمایید. تغییر رنگ محلول از بی رنگ به صورتی نشان دهنده نقطه پایان عیارسنجی است.

(۳) نرمالیت N_{NaOH} با استفاده از معادله زیر محاسبه می شود:

$$N_{NaOH} = \frac{(10 \times N_{HCl})}{V_{NaOH}} \quad (۲)$$

که در آن :

N_{HCl} : نرمالیت محلول هیدروکلریک اسید

N_{NaOH} : نرمالیت محلول سدیم هیدروکسید

V_{NaOH} : حجم سدیم هیدروکسید مصرفی است

۵-۳- اندازه گیری کلسیم کربنات معادل در نمونه خاک

(۱) نمونه خاک هواخشک شده را کوبیده و از الک ۱۰ مش (ریزتر از ۲ میلی متر) عبور دهید. برای اطمینان از

یکنواختی نمونه، خاک عبور داده شده از الک را بوسیله هاون به صورت پودر کاملاً یکدست و نرم شده در

آورید.

(۲) ۱ تا ۱۰ گرم (± 0.01 گرم) از نمونه خاک را بر اساس جدول ۱ توزین و به یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری

منتقل کنید.

جدول ۱ - جدول تخمین وزن نمونه خاک بر اساس آزمون جوشش

شدت جوشش پس از اضافه کردن HCl یک نرمال	کلسیم کربنات معادل (درصد)	وزن نمونه (گرم) [†]
بدون جوشش، بسیار کم، کم با مدت زمان کوتاه	> 8	۱۰
جوشش نسبتاً شدید، تشکیل حباب با میزان کف کم	۸-۱۶	۵

روش عملیاتی استاندارد تمیزیه خاک		موسسه تحقیقات خاک و آب	
SWRI-S- 111	شماره ثبت		
Rev-01-1403/10	ویرایش اول		
صفحه ۶ از ۱۳		اندازه گیری کربنات کلسیم معادل- روش تیتراسیون برگشتی	

جوشش شدید، تشکیل کف با ضخامت زیاد و سریع >16 $2/5$

† در صورتی که نمونه حاوی ۳۲ درصد یا بیشتر کلسیم کربنات باشد وزن نمونه ۱ گرم خواهد بود.

توجه

همانطور که در جدول مشخص گردیده است، در صورتی که مقدار کربنات کلسیم معادل در خاک بیشتر از ۳۲ درصد باشد، برای حصول به نتیجه صحیح و واقعی، لازم تجزیه با ۱ گرم خاک انجام شود.

۳) ۲۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید (HCl) ۱ نرمال را بوسیله پی پت حباب دار به نمونه اضافه کنید. با یک شیشه ساعت درب آن را پوشانده و مخلوط مورد نظر را به مدت ۵ دقیقه بر روی هیتز بجوشانید. پس از سرد شدن نمونه ها ۵۰-۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر به مخلوط اضافه کنید. سپس ۲-۳ قطره معرف فنل فتالئین اضافه کرده و با هیدروکسید سدیم (NaOH) ۱ نرمال عیارسنجی (تیترا) کنید. ظاهر شدن رنگ صورتی کمرنگ نشان دهنده نقطه پایان تیتراسیون است.

۴) برای بررسی دقت روش می توان از یک ماده مرجع گواهی شده یا نمونه کنترل کیفی به عنوان نمونه استفاده کرد [۹].

۶- محاسبات و گزارش نتایج

مقدار کربنات موجود در نمونه مورد تجزیه از رابطه زیر محاسبه می شود.

$$\text{کربنات کلسیم معادل (درصد)} = \left(\frac{V_{\text{HCl}} N_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}} N_{\text{NaOH}}}{\text{وزن خاک (گرم)}} \right) \times 0.05 \times 100 \quad (1)$$

که در آن :

V_{HCl} : حجم HCl بر حسب میلی لیتر

N_{HCl} : نرمالیه HCl.

V_{NaOH} : حجم NaOH بر حسب میلی لیتر

N_{NaOH} : نرمالیه NaOH.

غلظت کلسیم کربنات موجود در نمونه را بر حسب درصد و با دقت یک رقم اعشار محاسبه نمائید.

روش عملیاتی استاندارد تمیزیه خاک		موسسه تحقیقات خاک و آب		
SWRI-S- 111	شماره ثبت			
Rev-01-1403/10	ویرایش اول			
صفحه ۷ از ۱۳		اندازه گیری کربنات کلسیم معادل- روش تیتراسیون برگشتی		بفش آزمایشگاه‌ها

نکات

- (۱) محاسبات، مقدار کلسیم کربنات معادل را بدست می‌دهد که نماینده کلسیم کربناتی است که با اسید وارد واکنش می‌شود.
- (۲) مقدار بدست آمده برای کلسیم کربنات 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.
- (۳) در خاک‌های با درصد کلسیم کربنات بالا برای جلوگیری از کف کردن بیش از اندازه نمونه در زمان واکنش، می‌توان به مخلوط موردنظر چند قطره الکل اضافه کرد.
- (۴) ۲۰ میلی‌لیتر هیدروکلریدریک اسید (HCl) ۱ نرمال برای انحلال ۱ گرم کلسیم کربنات کافی است. از این رو اضافه کردن ۲۰ میلی‌لیتر اسید برای خنثی‌سازی کل کلسیم کربنات موجود در ۱ گرم نمونه خاک مناسب است.
- (۵) از آنجایی که یکی از منابع خطا در این روش مصرف شدن اسید توسط اجزایی غیر از کانی‌های کربناتی در خاک است لذا صاف کردن مخلوط و جدا کردن جزء جامد آن توصیه نمی‌شود. زیرا برخی از این واکنش‌ها برگشت پذیر بوده و در هنگام تیتراسیون، اسید مصرف شده دوباره آزاد و وارد فرآیند عیارسنجی می‌شود. اگرچه تشخیص تغییر رنگ در فرآیند عیارسنجی محلول شفاف آسان‌تر است ولی مقادیر کلسیم کربنات برآورد شده با این روش دارای مقداری خطای مثبت بوده و بیشتر از مقدار واقعی آن است.
- (۶) لازم به یادآوری است که تمامی واکنش‌های انجام شده توسط دیگر اجزای خاک با اسید برگشت پذیر نیستند از این رو 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.

روش عملیاتی استاندارد تجزیه خاک		موسسه تحقیقات خاک و آب		
SWRI-S- 111	شماره ثبت			
Rev-01-1403/10	ویرایش اول			
صفحه ۸ از ۱۳		اندازه گیری کربنات کلسیم معادل- روش تیتراسیون برگشتی		دفتر آزمایشگاه‌ها

۷- منابع مورد استفاده

۱. شهبازی، ک.، مارزی، م.، محمدی، م.، ح.، اسدی، ح.، فتحی گردلیدانی، ا.، هاشمی نسب زواره، ک.، طلوعی، ر.، بهشتی، م.، آویژگان، ا.، چراغی، م. ۱۴۰۳. روش‌های تجزیه خاک: نمونه برداری، روش‌های شیمیایی و فیزیکی. موسسه تحقیقات خاک و آب. ۱، ۱۰۷۴-۱.

2. Moody, L.E. and R. Lal, *Leaching and illuviation*. Encyclopedia of soil science. 2nd ed. CRC Press, Boca Raton, FL, 2006: p. 1022-1025.
3. USDA, *Keys to soil taxonomy*. Soil Survey Staff. 2014.
4. Loeppert, R.H. and D.L. Suarez, *Carbonate and gypsum*. 1996.
5. De Pauw, E., A. Ghaffari, and V. Ghasemi, *Agroclimatic zones map of Iran, explanatory notes*. ICARDA, Aleppo, 2004.
6. Nelson, D.W. and L.E. Sommers, *Methods of soil analysis*. Part, 1982. 2: p. 539-579.
7. Allison, L. and C. Moodie, *Carbonates*, P 1379-1396. Methods of soil analysis. American society of agronomy, Madison, WI, 1965.
8. Estefan, G., *Methods of soil, plant, and water analysis: a manual for the West Asia and North Africa region*. 2013, International Center for Agricultural Research in the Dry Areas (ICARDA).
9. Shahbazi, K., *Standard operating procedure for soil calcium carbonate equivalent-Titrimetric method*. Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2020. 1: p. 12.

روش عملیاتی استاندارد تمیزیه خاک		موسسه تحقیقات خاک و آب	
SWRI-S- 111	شماره ثبت		
Rev-01-1403/10	ویرایش اول		
اندازه گیری کربنات کلسیم معادل- روش تیتراسیون برگشتی		بخش آزمایشگاه‌ها	

تهیه و تدوین:

مصطفی مارزی

عضو هیات علمی بخش آزمایشگاه‌ها (بخش تحقیقات شیمی و فیزیک خاک و فناوری کود)، موسسه تحقیقات خاک و آب، سازمان تحقیقات ترویج و آموزش کشاورزی، کرج، ایران.

کریم شهبازی

رئیس بخش آزمایشگاه‌ها (بخش تحقیقات شیمی و فیزیک خاک و فناوری کود)، موسسه تحقیقات خاک و آب، سازمان تحقیقات ترویج و آموزش کشاورزی، کرج، ایران.

مهدی بهشتی

دانش آموخته دکتری دانشگاه تهران، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکدگان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران.

سپاس‌گزاری

بدینوسیله از کلیه کارشناسان محترم بخش آزمایشگاه‌ها (بخش تحقیقات شیمی و فیزیک خاک و فناوری کود) بویژه آقایان دکتر میثم چراغی و دکتر سجاد بیات که تجربیات سالیان متمادی کار در آزمایشگاه را سخاوتمندانه در اختیار مولفان قرار دادند، تشکر و قدردانی می‌گردد. این روش عملیاتی استاندارد تجزیه خاک با حمایت مالی سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی و محل موسسه تحقیقات خاک و آب کشور تهیه شده است و بدین وسیله نویسندگان از آن مجموعه محترم تقدیر می‌نمایند.



MINISTRY OF AGRICULTURE - JAHAD
Agricultural Research, Education and Extension Organization
Soil and Water Research Institute of Iran
Laboratories Division

Standard Operation Procedure for Soil Analysis

Determination of Calcium Carbonate Equivalent- Back Titration Method

Record No: SWRI-S-111

Version: Rev-01-1403/10

2025

