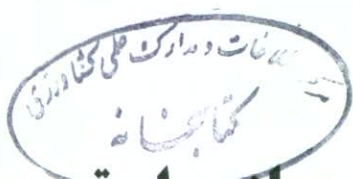


وزارت کشاورزی
سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی
معاونت ترویج

مؤسسه تحقیقات فنی و مهندسی کشاورزی



معرفی یک روش ساده برای تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک

تهیه و تدوین:
کوروش صادق زاده

دفتر تولید برنامه‌های ترویجی و انتشارات فنی
معاونت ترویج - ۱۳۷۹

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

مقدمه:

تبادل کاتیونی، مهم‌ترین ویژگی شیمیایی خاک است که نقش حیاتی در تنظیم غلظت عناصر غذایی در محلول خاک، جلوگیری از نوسانات شدید pH ، حفظ خاصیت تامپونی و حاصلخیزی خاک به عهده دارد. از نظر تاریخی مطالعه علمی واکنش‌های تبادل کاتیونی خاک به اواسط قرن نوزدهم برمی‌گردد، زمانی که تامپسون و همکاران (Thompson et al., 1850) محلول سولفات آمونیوم را از یک ستون خاک عبور داده و غلظت کاتیون را در محلول خروجی تعیین نمودند. برخلاف انتظار کاتیون موجود در عصاره خروجی به جای آمونیوم، کلسیم بود که نشان‌دهنده این است آمونیوم در حین عبور از ستون خاک جانشین کلسیم شده است [۲].

ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)^(۱) خاک به زیادی کاتیون‌های موجود در لایه دوگانه پخشیده^(۲) گفته می‌شود که قابل تبادل با کاتیون‌های دیگر باشد. به عبارت دیگر CEC مقدار کاتیون‌های جذب سطحی شده در واحد وزن خاک خشک می‌باشد. بایستی توجه داشت که کاتیون‌های جذب سطحی شده الزاماً کاتیون‌های قابل تبادل نیستند زیرا بعضی از آنها به نحو غیرقابل برگشتی جذب کلویدهای خاک شده و در واکنش‌های تبادل کاتیونی معمولی شرکت نمی‌کنند. با فرض اینکه فاز تبدالی و محلول خاک حاوی یون‌های یک و دو ظرفیتی باشد از نظر ریاضی می‌توان CEC را به صورت زیر تعریف کرد [۱]:

$$CEC = \sum_{i=1}^2 \int_0^d (C_i^{i+} - C_e^{i+}) dx \quad (۱)$$

$$\Gamma = CEC + \gamma \quad (۲)$$

که در آن:

CEC ظرفیت تبادل کاتیونی ($cmol^+ Kg^{-1}$)، γ دفع آنیونی^(۱) یا جذب منفی^(۲) ($cmol^+ Kg^{-1}$) و Γ بار کل ($cmol^+ Kg^{-1}$)، C_i^{i+} غلظت کاتیون i ظرفیتی در فاز تبدالی یا لایه دوگانه پخشیده (mol) و C_e^{i+} غلظت کاتیون i ظرفیتی در توده محلول خاک (mol) می‌باشند.

از عوامل مؤثر بر CEC خاک می‌توان به میزان و نوع رس، مقدار مواد آلی خاک، pH و غلظت محلول خاک اشاره کرد. در صورتی که بین افزایش CEC و افزایش مقدار رس، مواد آلی، pH و غلظت محلول خاک رابطه مستقیمی وجود دارد، نوع رس نیز تأثیر بسزایی در CEC خاک دارد. بدین معنی که رس‌های ۱:۱ به خاطر داشتن خالص بار منفی^(۳) کمتر در واحد سلولی نسبت به کانی‌های ۲:۱ و ۲:۴ از CEC کمتری برخوردارند.

ظرفیت تبادل کاتیونی خاک از دو جزء ظرفیت تبادل کاتیونی ثابت^(۴) (CEC_p) و ظرفیت تبادل کاتیونی متغیر یا وابسته به pH ^(۵) (CEC_v) مرکب است. خاک‌هایی با کانی‌های ۱:۱ و مواد آلی کم و خاک‌هایی با مواد آلی کم و رس‌های مونت موریلونیت و ورمیکولایت به ترتیب دارای کمترین و بیشترین CEC_p می‌باشند. در صورتی که CEC خاک‌های غنی از رس‌های ۱:۱ و مواد آلی به شدت وابسته به pH بوده و با افزایش آن افزایش می‌یابد. دلیل این امر پروتئین‌دهی^(۶) گروه‌های عامل موجود در ترکیبات آلی و گوشه‌های

1 - Anion Exclusion

2 - Negative Adsorption

3 - Negative Net Charge

4 - Permanent- CEC

5 - Variable - CEC

6 - Deprotonation

معرفی یک روش ساده برای تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک

شکسته^(۱) کانی‌های ۱:۱ می‌باشد که باعث افزایش بار کل و به تبع آن CEC می‌گردد.

روش‌های تعیین CEC:

هرچند که با استفاده از نظریه‌های لایه دوگانه پخشیده می‌توان ظرفیت تبادل کاتیونی رس‌های خالص را محاسبه کرد ولی برای تعیین CEC خاک هیچ راهی جز توسل جستن به روش‌های آزمایشگاهی وجود ندارد. اصولاً بسیاری از روش‌های تعیین CEC خاک بر اساس اشباع‌سازی مکان‌های تبدالی با کاتیون شاخص، شستشو با حلال، استخلاف کاتیون شاخص با کاتیون‌های دیگر، کنترل pH و نیروی یونی و عصاره‌گیری پایه‌ریزی شده‌اند. نکته مهمی که بایستی به آن توجه داشت این است که CEC خاک خاصیتی نیست که تنها وابسته به خواص فیزیکی-شیمیایی خاک باشد نتایج و مقادیر مختلفی که برای CEC یک نوع خاک با به کار بردن محلول‌ها و مواد شیمیایی مختلف بدست آمده به روشنی نشان می‌دهد که CEC علاوه بر خواص خاک به نوع محلول‌های اشباع‌ساز و جایگزین‌کننده، نوع حلال لازم برای شستشوی نمک اضافی و همچنین به نوع روش کار^(۲) نیز وابسته است. مطلوب‌ترین روش تعیین CEC خاک تعیین ظرفیت جذب آن از محلولی است که pH ثابت دی‌الکتریک، نیروی یونی و ترکیب شیمیایی آن مشابه با مقادیر موجود در خاک مورد نظر در حالت ظرفیت مزرعه‌ای باشد [۸]. ولی تعیین CEC خاک‌های مختلف با یک روش خاص امکان‌پذیر نبوده و به همین خاطر روش‌های مختلفی برای انواع خاک‌ها پیشنهاد و توصیه گردیده‌است. در تعیین CEC هر خاک همراه با نتایج واستنتاج بایستی روش به کار رفته نیز گزارش گردد. جدیدترین طبقه‌بندی روش‌های تعیین CEC خاک از آن رودز (Roades, 1986)

بوده که به صورت ذیل می باشد [۸]:

۱- در بعضی از روش های تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک که به روش جمع زنی^(۱) موسوم اند، تمامی مکان های تبدالی کلوییدها را با یک کاتیون اشباع ساخته و در عصاره حاصل از آن مقادیر کاتیون های قابل تبادل را تعیین می کنند. CEC از مجموع میلی اکی والان های کاتیون های بازی و اسیدپته قابل تبادل حاصل می گردد.

۲- در روش جایگزینی مستقیم^(۲) ابتدا با یک کاتیون شاخص مکان های تبدالی کلوییدها را اشباع می سازند. سپس با یک محلول نمکی دیگر کاتیون شاخص را استخلاف نموده و غلظت کاتیون شاخص و آنیون همراه آن را در عصاره نهایی تعیین می کنند. تفاوت بین آن دو معادل با CEC خاک خواهد بود.

۳- در روش جایگزینی بعد از شستشو پس از اشباع ساختن مکان های تبدالی کلوییدها با یک کاتیون شاخص، مقادیر اضافی را با یک حلال مناسب شستشو می دهند. سپس با یک نمک دیگر کاتیون شاخص را استخلاف نموده و مقدار آن را در عصاره نهایی برآورد می نمایند که معادل با CEC می باشد.

۴- در روش ردیاب رادیواکتیو^(۳) ابتدا مکان های تبدالی خاک با یک کاتیون شاخص اشباع شده سپس با یک محلول رقیق و نشاندار شده از ایزوتوپ همان کاتیون به حالت تعادل درمی آید. غلظت کاتیون شاخص در محلول خاک تعیین می گردد. توزیع ایزوتوپ بین دوفاز از تشعشع سنجی محلول خاک و "محلول + خاک" مشخص می شود که برابر با CEC خاک است.

منابع خطا در روش های مرسوم تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک:

در انتخاب روش مناسب جهت تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک

1 - Summation Method

2 - Direct Displacement Method

3 - Radioactive Tracer Method

بایستی منابع بالقوه خطا را در روش‌ها و خاک‌های مختلف در نظر داشت. مشکل اصلی در تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاکهای مناطق خشک و نیمه‌خشک انحلال گچ، آهک و وجود نمک زیاد در پروفیل خاک می‌باشد. در این قبیل خاک‌ها یون Ca^{2+} حاصل از انحلال گچ و آهک جهت اشغال مکان‌های تبدلی کلویدها با کاتیون شاخص رقابت کرده و باعث می‌گردد تا CEC کمتر از میزان واقعی خود بدست آید. در خاکهای شور که دارای املاح محلول زیادی می‌باشند، نمک زیادی بعداً در مرحله عصاره‌گیری به عنوان کاتیون قابل تبادل استخراج شده و باعث ایجاد خطا در تعیین CEC می‌گردد.

مشکل عمده در تعیین CEC خاکهای اسیدی وجود بارهای وابسته به pH و مقادیر قابل ملاحظه هیدروکسی اکسیدهای آلومینیوم می‌باشد که به سختی قابل تبادل بوده و با کاتیون‌های یک ظرفیتی تعویض نمی‌گردند. به علت وجود بارهای وابسته به pH زیاد در این گونه خاکها اندازه‌گیری CEC در هر pH و نیروی یونی غیر از pH و نیروی یونی واقعی خاک نتایج اشتباهی را به بار خواهد آورد. به خاطر اهمیت منابع بالقوه خطا در هر مرحله از روش‌های تعیین CEC آنها را با تفصیل بیشتری مورد بحث قرار می‌دهیم.

منابع خطا در مرحله اشباع سازی:

خطاهای عمده در این مرحله عبارتند از:

۱- کاتیون شاخص یک ظرفیتی قدرت اشباع ساختن تمامی مکان‌های تبدلی کلویدها را ندارد مثلاً NH_4^+ یا Na^+ نمی‌تواند گونه‌های پلیمری آلومینیوم را از مکان‌های تبدلی بیرون کشیده و به جای آنها بنشیند.

۲- در اثر انحلال گچ، کربنات کلسیم و سایر کانی‌های سیلیکاتی کاتیون‌های دیگری وارد محلول خاک شده و برای اشباع مکان‌های تبدلی با کاتیون شاخص رقابت می‌کنند.

معرفی یک روش ساده برای تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک

۳- اگر محلول اشباع ساز^(۱) حاوی کاتیون‌های K^+ یا NH_4^+ باشد به دلیل انرژی آبدهی^(۲) کمتر و اندازه مناسب در حفره‌های کانی‌های ورمیکولایت و ایلایت تثبیت شده و با روش‌های معمولی تبادلی کاتیونی نمی‌توان آنها را تعویض نمود [۵].

مجموعه خطاهای فوق باعث می‌گردد تا CEC کمتر از میزان واقعی خود بدست آید.

منابع خطا در مرحله شستشو:

۱- کاتیون جذب سطحی شده ممکن است در طی فرآیند شستشو و در اثر هیدرولیز از مکان‌های تبادلی آزاد و وارد محلول خاک شده و از آنجا هم با شستشو خارج گردد. در این صورت H^+ جایگزین کاتیون شاخص شده و در برآورد نهایی CEC کمتر از میزان واقعی خود بدست می‌آید:



ترکیب $H-X$ ناپایدار بوده و به صورت گونه‌های پلیمره آلومینیوم درمی‌آید [۲]:



۲- کاتیون جذب سطحی شده ممکن است توسط کاتیون‌های دیگر (مخصوصاً Ca^{2+}) که از انحلال کربنات کلسیم، گچ و بعضی از کانی‌های سیلیکاتی حاصل شده‌اند تعویض گردد. این واکنش‌ها منجر به برآورد کمتر CEC نسبت به مقدار واقعی خود می‌گردد.

۳- در اثر شستشو به خاطر پایین آمدن سطح الکترولیت محلول خاک تمایل تبادلی‌کننده‌های کاتیونی (مخصوصاً ذرات رس‌ریز و کلویدهای آلی) به پراکنده شدن بیشتر شده، در نتیجه احتمال از دست دادن کلویدها در تخلیه

نهایی عصاره بیشتر می‌گردد. چنین خطایی باعث می‌گردد تا CEC کمتر از میزان واقعی خود بدست آید.

۴- ممکن است محلول اشباع ساز حاوی رسوب باشد یا شستشو کافی نباشد یا در خاک‌هایی که حاوی اکسید هیدروکسیدها و کانی‌های بی‌شکل^(۱) زیادی می‌باشند نمک در منافذ ریز آنها باقی مانده و در اثر شستشو از بین نروند. این رسوبات در هنگام عصاره‌گیری در عصاره نهایی باقی مانده و کاتیون آن به عنوان کاتیون شاخص استخراج می‌گردد که نتیجه آن بیشتر شدن CEC نسبت به مقدار حقیقی خود می‌باشد.

منابع خطا در مرحله عصاره‌گیری و استخراج:

۱- کاتیون جذب سطحی شده ممکن است در فضای بین لایه‌ای بعضی از کانی‌های سیلیکاتی ۱:۲ نظیر ورمیکولایت و ایلایت تثبیت شده به طوری که با روش‌ها و تیمارهای معمولی نمی‌توان آنها را تعویض کرد. این اتفاق زمانی که کاتیون اشباع‌ساز از نوع K^+ یا NH_4^+ باشد شدت می‌یابد. چنین خطاهایی در خاکهای مناطق خشک و نیمه خشک عمومیت دارد.

۲- ممکن است کاتیون‌های غیرقابل تعویض از زئولیت‌ها، فلدسپارها، فلدسپاتوئیدها و کانی‌های مافیک (کانی‌های تیره و غنی از Fe و Mg) توسط محلول استخراج‌کننده استخراج شده و جزو کاتیون‌های قابل تبادل محسوب گردند. در شرایطی که کاتیون‌های اشباع‌کننده از نوع Mg^{2+} و Ca^{2+} و محلول استخراج‌کننده دارای NH_4^+ بوده و خاک نیز آهکی و گچی تخریب نشده باشد چنین خطایی شدت پیدا می‌کند [۹]. خطاهای مرحله استخراج باعث می‌گردند تا CEC بیشتر از میزان واقعی خود بدست آید.

انتخاب روش مناسب برای تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک:

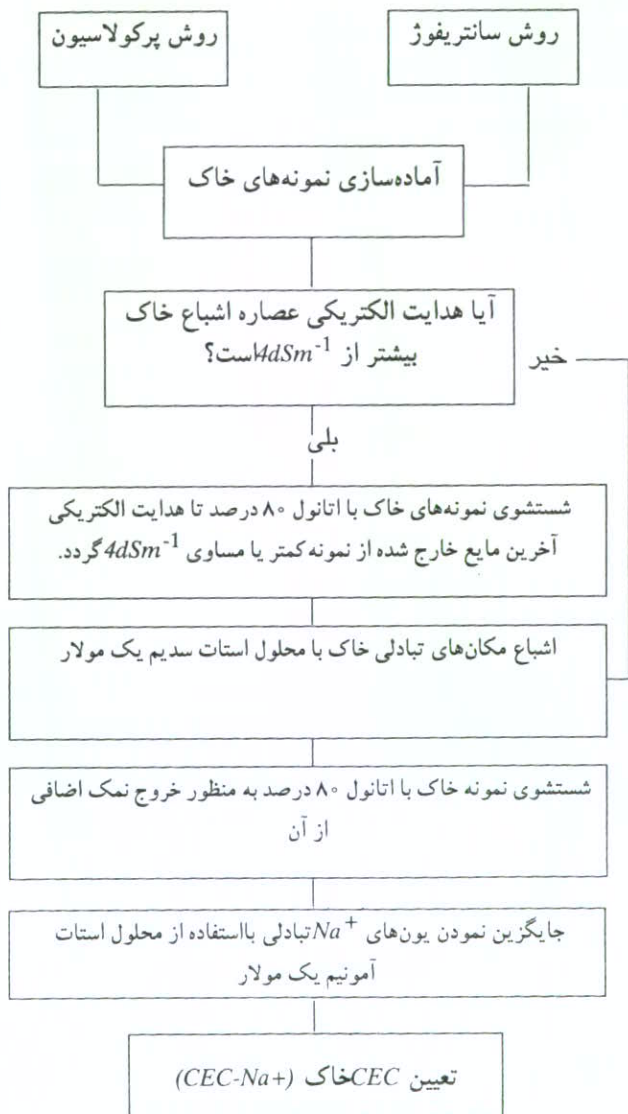
هرچند اکثر روش‌های تعیین ظرفیت تبدیلی کاتیونی خاک دارای مراحل سه گانه می‌باشند ولی بعضی از روش‌های دومرحله‌ای نیز وجود دارند که مرحله شستشو در آنها حذف شده‌اند. در این روش‌های منبع عمده خطا دفع آنیونی می‌باشد. چنین خطاهایی را می‌توان با کم کردن غلظت محلول اشباع کننده به حداقل رساند.

از بین روش‌های متعددی که برای اندازه‌گیری CEC خاک پیشنهاد شده‌اند، روش‌های باور (Bower, 1966)، پولميو-رودز (Polemio & Rhoades, 1977) و گیلمن (Gillman, 1979) کاربرد عملی زیادی دارند. در روش باور ابتدا مکان‌های تبدیلی کلویدها با محلول استات سدیم یک مولار (Na OAC, 1M) اشباع می‌گردد. در مرحله شستشو نمونه خاک آنقدر با محلول آب و الکل شسته می‌شود تا EC آخرین عصاره حاصل از شستشو به $40 \mu\text{mhos cm}^{-1}$ یا کمتر برسد [۳]. سپس با استفاده از محلول استات آمونیوم یک مولار ($\text{NH}_4 \text{OAC}, 1\text{M}$) کاتیون‌های جذب سطحی شده از مکان‌های تبدیلی بیرون کشیده شده و توسط دستگاه نورسنج شعله‌ای^(۱) غلظت آنها تعیین می‌گردد. میزان Na^+ برحسب سانتی‌مول بر کیلوگرم معادل با CEC خاک می‌باشد. شکل ۱- نمودار تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک را با استفاده از روش باور (روش سانتیفریوژ و روش پرکولاسیون) نشان می‌دهد.

به منظور حذف خطاهای مرحله شستشو پولميو و رودز (۱۹۷۷) یک روش دومرحله‌ای برای تعیین CEC خاکهای آهکی و گچی پیشنهاد کردند. در این روش ابتدا مکان‌های تبدیلی خاک با استفاده از محلول اشباع‌ساز ($\text{Ethanol } 60\% + \text{NaCl } 0.1 \text{ N} + \text{NaOAC } 0.4 \text{ N}$) اشباع می‌گردند. نسبت

شکل ۱ - نمودار تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک در روش باور (پرکولاسیون و

سانتریفوژ)



معرفی یک روش ساده برای تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک

Na^+/Cl^- در این محلول تعیین شده و pH آن بر روی $pH=8.2$ تنظیم می‌گردد. در مرحله استخراج کاتیون‌های جذب سطحی شده (Na^+) توسط محلول $Mg(NO_3)_2$ ($pH=7$) بیرون کشیده شده و غلظت آنها با کمک دستگاه نورسنج شعله‌ای اندازه گرفته می‌شود. در این روش CEC از فرمول زیر محاسبه می‌گردد [۷]:

$$CEC = \frac{10}{M} \left[C_{Na^+} - C_{Cl^-} \left(\frac{Na^+}{Cl^-} \right)_{Sat.Sol} \right] \quad (2)$$

که در آن:

CEC : ظرفیت تبادل کاتیونی خاک (سانتی مول بر کیلوگرم)

M : وزن نمونه خاک (تصحیح شده نسبت به رطوبت)

C_{Na^+} : غلظت سدیم (میلی اکی والان در لیتر)

C_{Cl^-} : غلظت کلر (میلی اکی والان در لیتر)

$\left(\frac{Na^+}{Cl^-} \right)_{Sat.Sol}$: نسبت یون سدیم به کلر در محلول اشباع ساز

این روش هرچند که می‌تواند برای تعیین بارکل خاکهای اسیدی به کار رود ولی جهت تعیین CEC این خاکها روش مناسبی نیست، زیرا در آنها مقادیر زیادی بارهای وابسته به pH وجود دارد که با افزایش آن چگالی بار سطح افزایش یافته که نتیجه آن هم افزایش CEC می‌باشد. جهت اجتناب از این قبیل خطاها محققان روشهای متعددی جهت اندازه‌گیری CEC خاکهای اسیدی پیشنهاد کرده‌اند. یکی از مناسبترین این روشها روش گیلمن [۸] می‌باشد که در سال ۱۹۷۹ ارائه شده است. در این روش ابتدا مکان‌های تبدالی کلونیدها با استفاده از محلول کلرور باریم 0.1 مولار اشباع شده، سپس با محلول رقیق شده‌ای از آن به حالت تعادل در می‌آید. غلظت این محلول با توجه به نیروی یونی محلول خاک تعیین می‌گردد تا از عدم تغییر معنی‌دار نیروی یونی محلول خاک اطمینان حاصل شود. درگام بعدی کاتیون‌های جذب سطحی شده با استفاده از محلول سولفات منیزیم از مکان‌های تبدالی بیرون کشیده می‌شوند. میزان Mg^{2+} کاهش یافته نسبت به حالت اولیه معادل با

کاتیون‌های قابل تبادل یا CEC می‌باشد.

برای اطمینان از ثابت ماندن pH و EC در طول انجام آزمایش به ترتیب از محلولهای غیرتامپونی و محلول 0.0015 M MgSO_4 استفاده می‌گردد. به جای استفاده از محلول 0.0015 M MgSO_4 بهتر است غلظت آن با توجه به EC محلول خاک مورد آزمایش تعیین گردد. بدین منظور ابتدا با استفاده از رابطه زیر نیروی یونی محلول خاک تعیین می‌گردد:

$$\mu = 0.013\text{ EC} \quad (4)$$

سپس با استفاده از فرمول زیر می‌توان مولاریته MgSO_4 تعیین کرد:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum M_i Z_i^2 \quad (5)$$

در روابط فوق μ نیروی یونی محلول خاک (مول در لیتر)، M_i مولاریته و Z_i بار الکتریکی یون می‌باشد. جهت اطمینان از عدم تغییر معنی‌دار نیروی یونی محلول خاک بهتر است چندین بار EC آن با استفاده از آب مقطر یا MgSO_4 تنظیم گردد.

در صورتی که از آب مقطر جهت تنظیم EC خاک استفاده گردد CEC از فرمول زیر محاسبه می‌گردد [۸]:

$$CEC = \frac{100 (0.1 - C_1 V_3)}{M} \quad (6)$$

اگر از محلول MgSO_4 برای تنظیم EC سوسپانسیون استفاده گردد خواهیم داشت:

$$CEC = \frac{100 (0.1 V_2 - C_1 V_3)}{M} \quad (7)$$

که در آن:

C_1 : غلظت منیزیم (برحسب میلی اکسی والان در میلی لیتر)،

V_2 : حجم MgSO_4 اضافه شده (برحسب میلی لیتر)،

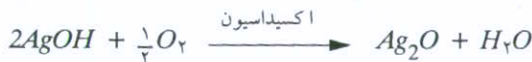
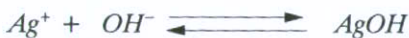
V_3 : حجم محلول زلال فوقانی^(۱) (برحسب میلی لیتر) و

M : وزن نمونه خاک (تصحیح شده نسبت به رطوبت) می‌باشد.

محدودیت‌ها و تنگناهای روش‌های تعیین CEC:

روش پولميو-رودز که جهت حذف خطاهای مرحله شستشو عرضه شده خود منجر به ایجاد خطاهای جدیدی می‌گردد. زیرا از یک طرف در این روش تعداد اندازه‌گیری‌ها بیشتر است که با احتساب خطاهای دستگاهی و شخصی میزان خطای حاصل بیشتر خواهد بود. از طرف دیگر منبع عمده خطا مربوط به اندازه‌گیری یون کلر می‌باشد. اگر این آنیون با روشهای وزنی اندازه‌گرفته شود در این صورت دفع آنیونی منبع عمده خطا خواهد شد. چنین خطایی را با کم کردن غلظت آنیون شاخص و تعیین مقدار کلراید با روشهای شیمیایی می‌توان به حداقل رساند.

اگر غلظت یون کلر با روش مور تعیین گردد، از آنجا که در این روش شناساگر^(۱) در نشان دادن نقطه پایانی^(۲) تیتراسیون از کارایی بالایی برخوردار نیست بنابراین حصول مقداری خطا اجتناب‌ناپذیر است. از طرف دیگر در استفاده از این روش بایستی توجه شود تا pH عصاره در محدوده $pH = 6.5-9.5$ باشد. زیرا در $pH < 6.5$ یون کرومات با H^+ محیط ترکیب شده و $HCrO_4^-$ را بوجود می‌آورد که شکل ساختمانی آن بصورت دimer^(۳) بوده و با $AgNO_3$ رسوب تشکیل نمی‌دهد. در $pH < 9.5$ نقره هیدرولیز شده و واکنش زیر انجام می‌گیرد:



Ag_2O محلول را کاملاً به رنگ سیاه درآورده و در چنین شرایطی نمی‌توان تیتراسیون را انجام داد.

البته با توجه به اینکه در روش پولميو-رودز pH محلول استخراج‌کننده روی $pH = 8.2$ تثبیت می‌گردد در نتیجه چنین خطاهایی رخ نداده و به راحتی

1 - Indicator

2 - End Point

3 - Dimer

می‌توان تیتراسیون را به انجام رسانید. جهت اجتناب از خطاهای مربوط به شناساگر در روش موریا می‌توان از الکترودکلر جهت تعیین کلراید استفاده کرد یا از روش تیوسیانیومتری که به روش ولهارد (Volhard) نیز مشهور است استفاده کرد. استفاده از الکترودکلر توصیه نمی‌شود چون اکثر قریب به اتفاق آزمایشگاه‌های آب و خاک کشور فاقد آن می‌باشند. در استفاده از روش ولهارد نیز بایستی توجه داشت که یون‌های نقره ممکن است توسط بعضی از رسوبات موجود در عصاره جذب شوند که جهت اجتناب از این امر از فازحائل استفاده می‌شود. موادی که بدین منظور بکار می‌روند عبارتند از: تتراکلرورکربن، کلروفرم و نیتروبنزن. ولی آنچه که عملاً بکار می‌رود نیتروبنزن است زیرا کاملاً رسوب را احاطه کرده و مانع جذب یون‌های نقره بر روی آن می‌گردد. ولی استفاده از آن توصیه نمی‌شود زیرا بخارات آن سمی بوده و استنشاق آن باعث بیهوشی و آسیب به دستگاه تنفسی می‌گردد. روش گیلمن به خاطر پیش‌تیمارها و اندازه‌گیری‌های فراوان هرچند که برای مقاصد تحقیقاتی مناسب می‌باشد ولی برای کارهای روزمره چندان مناسب نمی‌باشد.

چه باید کرد؟

با توجه به تعداد زیاد اندازه‌گیری‌ها و منابع خطای مربوط به اندازه‌گیری یون کلر در روش پولمیو-رودز و مشکلات مربوط به تنظیم نیروی یونی و pH محلول خاک در روش گیلمن و مدت زمان زیادی که صرف تعیین CEC می‌گردد، این روش‌ها برای کارهای روزمره آزمایشگاه‌های آب و خاک وزارت کشاورزی، مهندسین مشاور و بخش خصوصی پیشنهاد نمی‌گردد. جهت اجتناب از مشکلات روش‌های مذکور، روش ساده زیر که به روش پرکولاسیون موسوم است برای تعیین CEC خاک‌های کشور پیشنهاد می‌گردد. در این روش که نمایی از آن در شکل ۲ نشان داده شده است از لوله‌های پرکولاسیون استفاده می‌شود. جهت نصب و راه‌اندازی لوله‌های پرکولاسیون، ابتدا مقداری پنبه در ته سرنگ‌های ۶۰ میلی‌لیتری گذاشته و

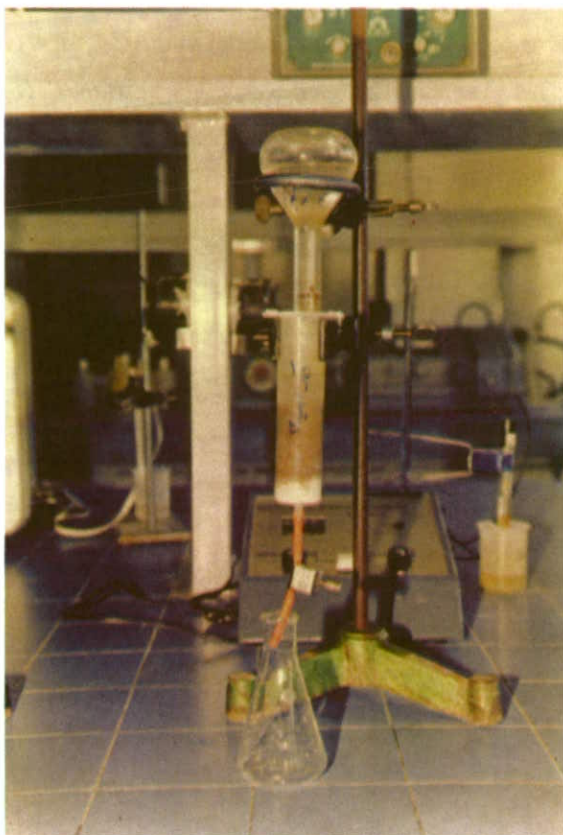
معرفی یک روش ساده برای تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک

برروی آن پنج گرم شن سوخته و شسته شده با اسید^(۱) ریخته می‌شود. سپس پنج گرم از نمونه خاک با بیست و پنج گرم از شن مزبور مخلوط گشته و وارد سرنگ می‌گردد. در گام آخر پنج گرم از شن مذکور بصورت پوششی برروی نمونه خاک قرار می‌گیرد تا از بهم خوردن^(۲) نمونه در اثر افزایش محلولهای موردنظر جلوگیری شود / ۱۰/. انتهای سرنگ به یک لوله پلاستیکی شفاف متصل است تا عصاره خروجی از خاک بوسیله آن به یک بشر هدایت شود. برروی شیلنگ پلاستیکی یک شیر قطع و وصل نصب می‌شود تا توسط آن میزان عصاره خروجی از خاک تنظیم شود. پس از آماده شدن مجموعه ۱۰۰ میلی لیتر از محلول استات سدیم ۱ مولار را در یک بالن ۱۰۰ ریخته و ابتدا ۲۵ میلی لیتر از آن را به آرامی در داخل سرنگهای مذکور می‌ریزیم. در این موقع شیر تنظیم بازگذاشته می‌شود تا حبابهای هوا به آرامی از نمونه خاک خارج گردد. به محض خروج اولین قطره عصاره از شیلنگ پلاستیکی، شیر تنظیم را می‌بندیم. به منظور خروج حبابهای هوای باقیمانده در داخل نمونه خاک با اسپاتول ضربات ملایمی بر سطح خارجی سرنگ وارد می‌کنیم یا با استفاده از یک سیم فلزی نازک نمونه خاک را به آرامی به هم می‌زنیم. پس از آن مجموعه را به مدت دو ساعت به حال خود می‌گذاریم تا عمل تبادل کاتیونی صورت گیرد / ۱۰/. پس از انقضای مدت زمان یادشده شیر قطع و وصل را باز کرده و طوری آن را تنظیم می‌کنیم تا میزان عصاره خروجی از نمونه خاک ۲۰ قطره در دقیقه باشد. در این لحظات ۷۵ میلی لیتر از محلول اشباع ساز باقیمانده در بالن ۱۰۰ را به صورت واژگون در داخل لوله‌های سانتریفوژ قرار می‌دهیم (به عکس روی جلد مراجعه شود).

1 - Ignited and Acid Washed Sea Sand

2 - Disturbtion

معرفی یک روش ساده برای تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک



شکل ۱- نمایی از دستگاه پرکولاسیون جهت اندازه گیری CEC

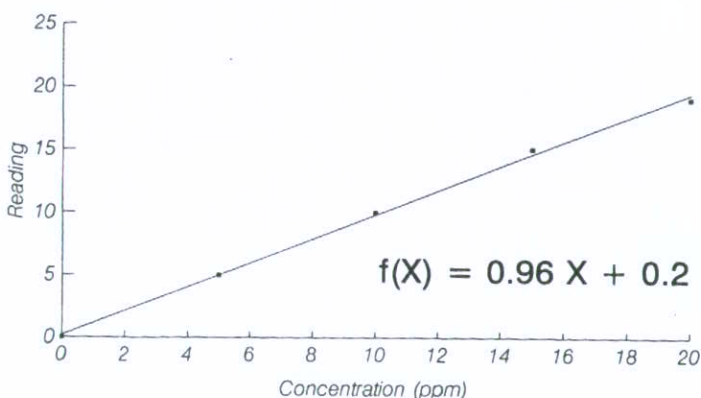
به منظور شستشوی نمک اضافی، ۱۰۰ میلی لیتر محلول اتانول ۸۰ درصد را در داخل یک بالن ۱۰۰ ریخته و آن را به صورت واژگون بر روی نمونه خاک می ریزیم. شیر قطع و وصل را طوری تنظیم می کنیم تا میزان عصاره خروجی از نمونه خاک ۴۰ قطره در دقیقه باشد. نمونه خاک آنقدر با محلول آب و الکل شسته می شود تا EC آخرین عصاره حاصل از شستشو به $40 \mu mhos\ cm^{-1}$ برسد [۲]. توجه شود که بسته به نوع خاک، میزان اتانول مورد نیاز ممکن

معرفی یک روش ساده برای تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک

است کمتر، بیشتر یا مساوی ۱۰۰ میلی لیتر باشد.

در مرحله آخر با استفاده از محلول استات آمونیوم یک مولار ($NH_4 OAC, 1M$) کاتیون‌های جذب سطحی شده از مکان‌های تبادلی بیرون کشیده شده و توسط دستگاه نورسنج شعله‌ای غلظت آنها تعیین می‌گردد. میزان Na^+ برحسب سانتی مول بر کیلوگرم معادل با CEC خاک می‌باشد. مراحل انجام آزمایش در این مرحله شبیه مرحله اشباع‌سازی است.

برای تعیین Na^+ در نمونه‌های خاک ابتدا با استفاده از محلول‌های استاندارد سدیم منحنی واسنجی^(۱) آن تهیه شده و با استفاده از رگرسیون خطی معادله آن تعیین می‌گردد. در تعیین غلظت Na^+ در نمونه‌های خاک از این معادله استفاده می‌گردد. منحنی واسنجی یون‌های سدیم در شکل ۲ نمایش داده شده است.



شکل ۲ - منحنی واسنجی یون‌های سدیم در دستگاه نورسنج شعله‌ای در روش‌های باور و پولمیو - رودز

یک مطالعه موردی نشان داد که بین نتایج حاصل از روش پرکولاسیون و نتایج حاصل از روش‌های پولمیو - رودز و گیلمن در سطح ۱٪ اختلاف

1 - Calibration Curve

معرفی یک روش ساده برای تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک

معنی داری وجود ندارد (۴). بنابراین غیر از ناحیه کوچکی در شمال کشور که دارای خاکهای اسیدی می باشد در سایر مناطق کشور جهت تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک استفاده از روش پرکولاسیون توصیه می گردد.

حسن بزرگ این روش علاوه بر دقت مناسب، سادگی فوق العاده آن می باشد به طوری که می توان با نصب و راه اندازی دهها ستون (شبییه شکل ۲)، ظرفیت تبادل کاتیونی دهها نمونه خاک را همزمان و در مدت نسبتاً کوتاهی اندازه گیری کرد. جهت صرفه جویی در مصرف مواد شیمیائی، پس از اتمام مرحله شستشو می توان با استفاده از تقطیر جز به جز اتانول را از عصاره خروجی جدا کرده و دوباره مورد استفاده قرار داد. بایستی توجه داشت که مخلوط آب و الکل یک مخلوط آزنوتروپ با نقطه جوش حداقل است و امکان جداسازی کامل آنها و تهیه دوماه آب و الکل خالص وجود ندارد و البته نیازی به این کار نیز وجود ندارد زیرا همچنان که گفته شد در مرحله شستشوی نمک اضافی هم آب خالص و هم الکل خالص منجر به ایجاد خطا در تعیین CEC شده و جهت اجتناب از خطا در این مرحله نمونه ها بایستی با مخلوط آب و الکل شسته شوند.

منابع مورد استفاده:

- ۱- بولت، جی. ام. و همکاران. ۱۳۷۱. مترجم: نجفعلی کریمیان - شیمی خاک - جلد اول: مبانی. مرکز نشر دانشگاهی، تهران
- ۲- بوهن، ال. ب. و همکاران. ۱۳۷۳. مترجم: حسام مجللی. شیمی خاک. مرکز نشر دانشگاهی تهران
- ۳- توفیقی، حسن. ۱۳۷۴. پلی کپی درس شیمی خاک تکمیلی. گروه خاک شناسی دانشکده کشاورزی - دانشگاه تربیت مدرس.
- ۴- صادق زاده، کوروش - محمدرضا نیشابوری و زهرا مغناطیسی. ۱۳۷۷. ارزیابی کارایی و دقت چندروش تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک. مجموعه مقالات علمی - تخصصی تحقیقات فنی و مهندسی کشاورزی. شماره ۱۳.

5 - Bower, C. A. and J. T. Hatcher. 1966. Simultaneous

determination surface area and cation exchange capacity. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 30: 527-527.

6 - Jackson, M. L. 1958. *Soil chemical analysis*. Prentice - Hall. Inc., Englewood Cliffs.

7 - Polemio, M. and J. D. Rhoades. 1977. Determining cation exchange capacity: A new Procedure for Calcareous and gypsiferous soils. *Soil Sci. Soc. Am.J.* 41:524-528.

8 - Rhoades, J. D. 1982. Cation exchange capacity. In: A. L. Page et al. (eds) *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. 2nd ed. *Agronomy Monograph*.9:149-157.

9 - Rhoades, J. D. and D. B. Krueger. 1968. Extraction of cations from silicate minerals during the determination of exchangeable cations in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 32:488-492.

10 - Van Reeuwijk, L. P. 1992. *Procedures for soil analysis*. Sec.9.4.

