

مقایسه سه روش تعیین پتاسیم در کودها به منظور معرفی مناسب‌ترین روش

کریم شهبازی¹، مهناز فیض‌اله‌زاده اردبیلی و محمدحسین داودی

استادیار پژوهش موسسه تحقیقات خاک و آب؛ shahbazikarim@yahoo.com

عضو هیات علمی موسسه تحقیقات خاک و آب؛ mahnaz59@yahoo.com

استادیار پژوهش موسسه تحقیقات خاک و آب؛ Davoodi@yahoo.com

دریافت: 93/3/7 و پذیرش: 94/12/24

چکیده

سه روش تعیین پتاسیم در کودها با استفاده از 26 نمونه کود مورد مقایسه قرار گرفتند. کودها طوری انتخاب گردیدند که شاخص مناسبی از کودهای مورد استفاده در بخش کشاورزی کشور باشند. کودها بر اساس ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی به سه دسته تقسیم شدند. مقدار پتاسیم اکساید در کودها به سه روش وزن سنجی تترافنیل بران، حجم سنجی تترافنیل بران و فلیم فتومتری تعیین گردید. همچنین میزان بازیافت پتاسیم در سه روش با استفاده از مواد با درجه خلوص آزمایشگاهی تعیین گردید. نتایج نشان داد میزان بازیافت در هر سه روش رضایت بخش می‌باشد. تفاوت معنی داری در سطح پنج درصد بین مقدار میانگین پتاسیم اکساید تعیین شده در روش وزن سنجی (22/24 درصد) با روش حجم سنجی (22/19 درصد) و فلیم فتومتری (22/47 درصد) وجود نداشت، ولی تفاوت معنی‌داری بین میانگین پتاسیم اکساید تعیین شده با روش حجم سنجی و فلیم فتومتری وجود داشت. با وجود تفاوت کم مقدار پتاسیم اندازه‌گیری شده با روش فلیم فتومتری و روش حجم سنجی، در 15 کود از 26 کود مورد مطالعه این تفاوت معنی‌دار بود که می‌تواند بدلیل عدم حذف تداخل‌کننده‌ها و عدم استفاده از استاندارد داخلی در روش فلیم فتومتری مورد استفاده در این مطالعه باشد. همچنین نتایج نشان داد که تفاوت معنی‌داری بین دو روش عصاره‌گیری (روش جوشاندن و روش تکان دادن) وجود ندارد. بدین ترتیب بر اساس نتایج این پژوهش در مجموع روش فلیم فتومتری که هم دقت قابل قبولی دارد و هم با توجه به شرایط کار در آزمایشگاه‌های تجزیه خاک، گیاه و کود کشور قابل انجام می‌باشد، می‌تواند به عنوان روشی مناسب در کنار دو روش وزن سنجی و حجم سنجی تترافنیل بران که روش‌های شناخته شده و مورد استفاده در سطوح بین‌المللی هستند، معرفی گردد.

واژه‌های کلیدی: روش وزن سنجی، فلیم فتومتری، روش حجم سنجی تترافنیل بران

¹ نویسنده مسئول، آدرس: کرج- میدان استاندارد- بعد از رزکان نو- بلوار امام خمینی- موسسه تحقیقات خاک و آب

مقدمه

کود یکی از مهم‌ترین نهاده‌های بخش کشاورزی است که از تأثیرگذاری فوق‌العاده‌ای بر کیفیت و کمیت محصولات کشاورزی، سلامت جامعه و بالاخص اکوسیستم خاک برخوردار می‌باشد. تاریخ نشان داده که هیچ منطقه‌ای در جهان بدون توسعه معنی‌دار در استفاده از کودها نتوانسته به امنیت غذایی دست یافته و پایداری تولید را افزایش دهد (زنگ و زنگ، 2007؛ فائو، 2006). همچنان که مصرف صحیح این نهاده می‌تواند افزایش عملکرد گیاهان زراعی و باغی، غنی شدن محصولات و در نتیجه ارتقاء سلامت جامعه را فراهم سازد، مصرف غیر علمی آن می‌تواند با کاهش ارزش کیفی محصولات، افزایش تجمع آلاینده‌ها در گیاه، تخریب محیط زیست و ایجاد مشکل در حاصلخیزی خاک و تولید محصول صدمات جدی به بهره برداران این بخش و سلامت جامعه وارد سازد. بنابراین ارزیابی کمی و کیفی کودها بدلیل خطرات و آسیب‌های زیست محیطی و اقتصادی ناشی از مصرف آنها بایستی انجام شود. بازار کشاورزی کشور سرشار از کودهای وارداتی و همچنین تولید داخل می‌باشد که کشاورزان نگرانی جدی در مورد کیفیت تعدادی از کودها که در مزارع استفاده می‌کنند دارند. عدم وجود نظارت تخصصی بر کودهای ساخت داخل و مواد اولیه یا کودهای وارداتی باعث شده تا بازار کود کشور به صورت آشفته در آید (کریمیان، 1389). با تحلیل روند نظام کود و اجزاء آن در قوانین و برنامه‌های کشور پی می‌بریم که موضوع کیفیت کود یکی از اجزاء مهم این نظام است و در این رابطه مبحث استاندارد و کیفیت کودها نقش مهمی ایفا می‌نمایند (بازرگان و همکاران، 1389)

هدف اصلی در تجزیه کودها، ارزیابی کیفیت آنها می‌باشد. در تجزیه هم ترکیب شیمیایی و هم فیزیکی مورد بررسی قرار می‌گیرد. در مورد کیفیت کودها در بسیاری از کشورها الزام قانونی وجود دارد. از این رو، تجزیه برای این انجام می‌شود که تعیین کند که آیا کیفیت بیان شده با استانداردهایی که در قانون آمده مطابقت دارد یا نه. همراه با ابلاغ قانون ترکیب کودها، روش‌های آزمون نیز مشخص گردیده است (موتسارا و ری، 2008).

پتاسیم یکی از عناصر غذایی اولیه مورد نیاز گیاه برای رشد می‌باشد. این عنصر در طبیعت بصورت سیلیکات‌های نامحلول حاوی پتاسیم و همچنین نمک‌های با حلالیت بالا نظیر پتاسیم کلراید در ته نشست‌های زیر زمینی و در آب دریا وجود دارد. مواد خام مورد استفاده

در ساخت کودهای پتاسیمی شامل کارنالیت¹ (KCl, MgSO₄ · 3H₂O)، کائینیت² (KCl, MgCl₂ · 6H₂O)، لانگبینیت³ (K₂SO₄ · 2MgSO₄) و سیلویت⁴ (KCl) می‌باشد. البته پتاسیم کلراید به مقدار خیلی کم قابل استخراج از تلخابه نمک می‌باشد (شهبازی و همکاران، 1391). کودهای حاوی پتاسیم را می‌توان به صورت کودهای ساده، مرکب معدنی، مرکب آلی- معدنی و آلی دسته بندی نمود. تجزیه کودها برای دانستن ترکیب و کیفیت آنها ضروریست. یکی از مشخصات کودهای حاوی پتاسیم مقدار پتاسیم در این کودها می‌باشد که تعیین دقیق آن برای ارزیابی کیفیت کود ضروری می‌باشد. برای تعیین مقدار پتاسیم در کودها، پس از آماده سازی نمونه، بایستی محلول آزمایشی تهیه گردد. اگر کود بصورت ترکیبات ساده پتاسیمی همانند پتاسیم کلراید، پتاسیم سولفات یا پتاسیم نترات باشد، ممکن است عصاره‌گیری توسط آب انجام گیرد (فیت فول، 2002). در کودهای دامی و کودهای آلی، قبل از اندازه‌گیری پتاسیم، برای اینکه پتاسیم بصورت محلول در آید هضم تر با اسید مورد نیاز است (موتسارا و ری، 2008). انجمن رسمی شیمی دانان کشاورزی (AOAC⁵) برای تمام انواع کودها از قبیل کودهای ترکیبی و مخلوط، عصاره‌گیری با محلول آمونیم اکسلات 4% همراه با جوشاندن را توصیه می‌کند در حالیکه روش توصیه شده در سازمان بین المللی استاندارد (ISO) برای اندازه‌گیری پتاسیم محلول در آب، عصاره‌گیری با آب همراه با جوشاندن است. همچنین، SI⁶ 1342 No. 1996 پیشنهاد می‌کند که عصاره‌گیری کودهای ساده پتاسیمی، کودهای ترکیبی یا مایع با جوشاندن با آب انجام گردد. فیت فول 2002 معتقد است نتایجی که با استفاده از روش AOAC بدست می‌آید بهتر است بصورت پتاسیم-اکسلات گزارش شود که بدین ترتیب از پتاسیم محلول در آب که ممکن است مقادیرشان یکسان نباشد، متمایز خواهد گردید. روش توصیه شده در موسسه تحقیقات خاک و آب برای تعیین پتاسیم در کودهای ساده و مخلوط، عصاره‌گیری با آب همراه با تکان دادن با دور 180 به مدت یک ساعت و در کودهای آلی، هضم خشک (سوزاندن در دمای 550) و سپس عصاره‌گیری با اسید می‌باشد.

1. Carnalite

2. Kainite

3. Langbeinite

4. Sylvite

5. Association of Official Agricultural Chemist

6. Statutory Instrument

آنها بعنوان یک روش استاندارد برای تعیین مقدار پتاسیم کودها بکار می‌رود. در ایران نیز موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران دو استاندارد ملی برای تعیین پتاسیم در سولفات پتاسیم برای مصارف صنعتی تدوین کرده است (استاندارد ملی 1337 و 1338).

روشی که بطور معمول در آزمایشگاه‌های کشور جهت تعیین پتاسیم کود بکار می‌رود روش فلیم فتومتری می‌باشد. در این روش انواع مختلف کودها (کودهای ساده، کودهای مرکب شیمیایی و کودهای مرکب آلی - شیمیایی) بوسیله تکان دادن در آب عصاره‌گیری شده و معمولاً بدون حذف تداخل کننده‌ها بوسیله فلیم فتومتر قرائت می‌گردد. بدلیل سادگی، مقرون به صرفه بودن، سریع بودن و همچنین فراگیر شدن این روش در آزمایشگاه‌های کشور برای ارزیابی این روش و مقایسه آن با روش‌های معتبر بین‌المللی و شناسایی خطاهای احتمالی آن این تحقیق انجام گرفت.

مواد و روش‌ها

برای انجام این آزمایش 26 نمونه کود که دارای دامنه وسیعی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی بودند بصورت زیر انتخاب گردیدند. 20 نمونه از این کودها از بازار تجاری کشور طوری انتخاب گردیدند که در برگیرنده تنوع کودی مورد استفاده در کشور باشد. سه نمونه از این کودها مواد شیمیایی با درجه خلوص آزمایشگاهی بوده و سه نمونه کود دیگر مربوط به کودهای استفاده شده در یک آزمون بین‌المللی بین آزمایشگاهی بودند.

آماده سازی کودها: ابتدا نمونه‌ها مخلوط و یکنواخت گردیدند. برای یکنواخت کردن هر کود، نمونه در ظرف مخصوص این کار پخش و به چهار قسمت تقسیم شد. یک در میان هر قسمت در وسط ظرف ریخته و مجدداً پخش گردید. این کار چندین بار تکرار شد تا از یکنواخت شدن نمونه اطمینان حاصل شود. سپس نمونه یکنواخت شده در هاون کوبیده شده و از الک 0/5 میلی متری عبور داده شد. پس از کوبیدن و الک کردن، نمونه‌ها در ظروف در دار برای انجام آزمایش نگهداری شدند. کودهای آلی قبل از آماده سازی هوا خشک گردیدند. برخی از ویژگی‌های کودها شامل اسیدیته (هارویتز، 2005)، فسفر (فیض‌اله‌زاده اردبیلی و همکاران، 1391)، نیتروژن (فیض‌اله‌زاده اردبیلی و همکاران، 1391)، کلسیم (شهبازی و همکاران، 1391) اندازه گردید. ماده آلی پس از اندازه‌گیری کربن به روش والکلای بلک (نلسون و سومرز 1982) و ضرب آن در ضریب 1/72 (هارویتز، 2005) محاسبه شد.

بعد از تهیه محلول آزمایشی، معمولاً روش‌های زیر جهت تعیین مقدار پتاسیم در محلول آزمایشی بکار می‌روند (موتسارا و ری، 2008؛ انجمن بین‌المللی صنعت کود، 2009):

- روش وزن‌سنجی و حجم‌سنجی سدیم تترافنیل بران¹
 - روش وزن‌سنجی و حجم‌سنجی کبالتی نیتريت²
 - روش وزن‌سنجی پرکلریک اسید³
 - روش فلیم فتومتری⁴
 - روش جذب اتمی و پلاسماي جفت شده القایی⁵
- نکته قابل توجه این است که روش‌های تترافنیل بران، فلیم فتومتر و پرکلرات تنها روش‌هایی هستند که توسط یک سازمان ملی یا منطقه‌ای به رسمیت شناخته شده‌اند. دقت و صحت روش پرکلریک اسید در آزمون‌های بین آزمایشگاهی بین‌المللی مورد ارزیابی قرار نگرفته و عموماً بعنوان یک روش متداول در آزمایشگاه‌ها مورد استفاده قرار نمی‌گیرد. از طرف دیگر یکی از اشکالات عمده استفاده از روش پرکلرات، بکار بردن ماده سمی پرکلریک اسید، می‌باشد که نتیجه آن تشکیل اکسیدانت‌ها (پرکلرات‌ها) است. به‌دلیل زیست محیطی و سلامتی، استفاده از این روش توصیه نمی‌گردد. یافته‌های برنامه چک سمپل ماگرودر⁶ در بین سال‌های 2003-2008 2003 نشان داد که روش‌های طیف سنجی نشری پلاسماي جفت شده القایی⁷ و طیف سنجی جذب اتمی⁸ دارای دقت کمتری نسبت به روش گروه تترافنیل بران می‌باشند. روش تجزیه فلیم فتومتری بصورت گسترده در شیمی کشاورزی در سرتاسر جهان استفاده می‌گردد، بخصوص برای آزمون کیفی کودهای مرکب NPK. روش فلیم فتومتری در AOAC برای تعیین پتاسیم کودها آورده شده است (هارویتز، 2005).

روش‌های حجم‌سنجی و وزن‌سنجی سدیم تترافنیل بران در سازمان‌های ملی و بین‌المللی مختلف (ISO، AOAC، ISO 5310، EN 15477، STO SPEKS.5318، 958.02) تدوین گردیده و بطور گسترده در کشورهای مختلف بدلیل دقت، تکرارپذیری، سادگی و آسان بودن

1. gravimetric and volumetric sodium tetraphenyl boron (STPB) method.

2. gravimetric and volumetric cobaltinitrite method;

3. gravimetric perchloric acid method;

4. Flame Photometric method;

5. Atomic absorption spectroscopy (AAS) and Inductively Coupled Plasma (ICP) method

6. Magruder Check Sample Programme

7. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)

8. Atomic absorption spectroscopy (AAS)

مقطر و یک میلی‌لیتر محلول NaOH 20 درصد، 2/5 میلی‌لیتر فرمالدئید HCHO، 1/5 میلی‌لیتر محلول چهار درصد آمونیوم اگزالات [(NH₄)₂C₂O₄(w/v) 4%] و 6 تا 8 قطره معرف کلیتون زرد اضافه گردید. محلول تهیه شده با محلول BAC تا ظهور رنگ صورتی با استفاده از بورت سمی میکروی 10 میلی‌لیتری⁴ تیترو شد. محلول BAC طوری تنظیم گردید که 2 میلی‌لیتر آن معادل با یک میلی‌لیتر محلول STPB گردد (2.00 mL BAC = 1.00 mL STPB).

استاندارد کردن محلول تترافنیل بران سدیم STPB: 2/500 گرم KH₂PO₄ را با استفاده از آب مقطر در بالن 250 میلی‌لیتری حل نموده و 50 میلی‌لیتر آمونیوم اگزالات 4% به آن اضافه گردید و با آب مقطر به حجم رسانده و به هم زده شد. 15 میلی‌لیتر از این محلول (51/92 میلی‌گرم K₂O، 43/10 میلی‌گرم K) به بالن حجم‌سنجی 100 میلی‌لیتری منتقل و 2 میلی‌لیتر NaOH 20% (w/v)، 5 میلی‌لیتر HCHO و 43 میلی‌لیتر STPB به آن اضافه گردید. سپس با آب مقطر به حجم رسانده و کاملاً به هم زده شد. محلول 5 تا 10 دقیقه به حال خود باقی مانده و در نهایت با استفاده از کاغذ صافی واتمن 42 صاف گردید. 50 میلی‌لیتر از محلول صاف شده به ارلن 125 میلی‌لیتری منتقل، 6 تا 8 قطره معرف زرد کلیتون به آن اضافه و تا ظهور رنگ صورتی با محلول BAC تیترو شد. محاسبه تیتراسیون به صورت زیر انجام گرفت:

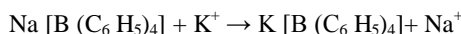
$$F = \frac{34/61}{(43 \text{ mL} - \text{mL BAC})} = \% \text{K}_2\text{O} / \text{mL STPB reagent}$$

اگر چنانچه 2/5 گرم از نمونه کودی را تا 250 میلی‌لیتر رقیق کرده و 15 میلی‌لیتر از این محلول برای تجزیه بکار برده شود، فاکتور F برای همه کودها قابل استفاده است. اگر نتیجه بجای K₂O، بصورت K بیان‌گردد بجای 34/61، 28/73 در محاسبه فاکتور F قرار داده می‌شود.

تهیه محلول آزمایشی: 2/5 گرم از نمونه کود آماده سازی شده و از الک عبور داده شده (1/25 گرم اگر >50% K₂O) را وزن کرده به بالن حجم‌سنجی 250 میلی‌لیتری منتقل و 50 میلی‌لیتر آمونیوم اگزالات 4% و 125 میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه کرده و 30 دقیقه جوشانده شد (در مواردی که ماده آلی وجود داشت، 2 گرم کربن عاری از پتاسیم قبل از جوشاندن اضافه گردید). محلول را خنک کرده و با آب مقطر به حجم رسانده و کاملاً مخلوط گردید و با استفاده از کاغذ صافی صاف گردید.

مقدار پتاسیم در این کودها با سه روش زیر تعیین گردید:

تعیین مقدار پتاسیم به روش تترافنیل بران سدیم (روش حجم‌سنجی) (هارویتز، 2005): در این روش پتاسیم استخراج شده، توسط سدیم تترافنیل بران (STPB) به صورت پتاسیم تترافنیل بران (PotassiumTetraphenyl Boron) رسوب می‌کند. مقدار اضافی STPB با استفاده از تیتراسیون برگشتی با بنزال کونیوم کلراید¹ (BAC) در مجاورت معرف کلیتون زرد² تعیین می‌گردد.



در زمان تشکیل رسوب پتاسیم، یون NH₄⁺ مزاحمت ایجاد می‌کند. برای پرهیز از این مشکل، NH₄⁺ در محیط کمی قلیایی با فرمالدئید تشکیل کمپلکس داده و قبل از رسوب پتاسیم از محیط خارج می‌گردد.

برای اندازه‌گیری پتاسیم به این روش، محلول پتاسیم تترافنیل بران و بنزال کونیوم کلراید مورد نیاز است که بصورت زیر تهیه و استاندارد گردید:

محلول سدیم تترافنیل بران STPB (تقریباً 1/2): 12 گرم از STPB (NaB(C₆H₅)₄) در 800 میلی‌لیتر آب مقطر در یک بشر یک لیتری حل شده و مقدار 20-25 گرم Al(OH)₃ اضافه گردید، پس از 5 دقیقه هم زدن با استفاده از کاغذ واتمن 42 در داخل بالن حجم‌سنجی یک لیتری صاف گردید. به محلول صاف شده دو میلی‌لیتر 20% NaOH (w/v) اضافه شده و با آب مقطر به حجم یک لیتر رسانده شد. مدت 48 ساعت محلول به حال خود رها کرده و سپس استاندارد گردید به طوریکه هر یک میلی‌لیتر محلول سدیم تترافنیل بران معادل یک درصد K₂O (1 ml of STPB = 1 percent K₂O) شد.

محلول بنزال کونیوم کلراید (BAC) تقریباً 0/625 درصد: 38 میلی‌لیتر بنزال کونیوم کلراید 17% با آب مقطر به حجم یک لیتر رسانده، مخلوط و استاندارد گردید (بجای زفیران کلراید می‌توان از استیل تری متیل آمونیم بروماید³ استفاده نمود. اگر غلظت‌های دیگری استفاده شود مقدار حجم را با توجه به آن تنظیم می‌شود). استاندارد کردن محلول بنزال کونیوم کلراید (BAC): 1/00 میلی‌لیتر محلول STPB که در داخل ارلن‌مایر 125 میلی‌لیتری ریخته شده بود، 20-25 میلی‌لیتر آب

¹ با نام تجاری Zephiranchloride یا کواترنری آمونیم کلراید (quaternary ammonium chloride)

² Clayton yellow

³ Cetyltrimethylammonium bromide

⁴ 10 mL semimicro buret

بمدت 30 دقیقه جوشانده شد. پس از خنک شدن بشر و محلول حاوی آن تا دمای اتاق، محلول به بالن حجم سنجی 500 میلی لیتری منتقل و به حجم رسانده شد. پس از مخلوط کردن، محلول صاف گردید. 50 میلی لیتر اولیه دور ریخته شد. براساس اینکه عصاره حاوی مواد آلی بوده و یا فاقد آن، به یکی از روش‌های زیر عمل گردید:

الف) روش کار در حضور مواد آلی: با استفاده از پی‌پت، حجمی از محلول که حاوی 50 تا 100 میلی گرم پتاسیم اکساید (K_2O)، ترجیحاً 80 میلی گرم، بود به یک بشر 250 میلی لیتری منتقل گردید. 5 میلی لیتر آب برومین³ (از محلول صاف روئی محلول اشباع بروماید استفاده شد) اضافه کرده و محلول را جوشانده تا زمانی که که برومین حذف گردید و با رقیق کردن یا تبخیر، حجم به کمتر از 100 میلی لیتر رسانده شد. محلول تا دمای محیط خنک و به یک بالن حجم سنجی 100 میلی لیتری منتقل گردید. 0/5 گرم چارکول فعال به آن اضافه کرده و بشدت تکان داده شد. پس از به حجم رساندن، خوب مخلوط شد. محلول صاف شده و با استفاده از پیپت، 50 میلی لیتر از محلول صاف به یک بشر 250 میلی لیتر منتقل گردید.

ب) روش کار در غیاب مواد آلی: با استفاده از پی‌پت، حجمی از محلول را که حاوی 25 تا 50 میلی گرم پتاسیم اکساید (K_2O)، ترجیحاً 40 میلی گرم، بود به یک بشر 250 میلی لیتری منتقل شد و با رقیق کردن یا تبخیر، حجم آن 50 میلی لیتر گردید.

تعیین مقدار پتاسیم: پس از انتقال محلول های آزمایشی تهیه شده در قسمت الف و ب به بشر 250 میلی لیتری، ادامه روش به این صورت بود؛ به محلول 20 میلی لیتر محلول 40 گرم در لیتر نمک سدیمی EDTA و 5 - 3 قطره محلول فنل فتالین (برای تهیه این محلول، 0/5 گرم فنل فتالین در 100 میلی لیتر اتانول 95% (v/v) حل گردید) اضافه شد. محلول 400 گرم در لیتر سدیم هیدرواکساید تا زمان ظهور رنگ قرمز قطره قطره اضافه و سپس یک میلی لیتر محلول سدیم هیدرواکساید اضافی به آن اضافه شد. محلول به مدت 15 دقیقه به آرامی جوشانده شد (باید توجه داشت که محلول بایستی به رنگ قرمز باقی بماند. اگر نمی ماند، 1-3 قطره محلول فنل فتالین و در صورت نیاز با اضافه کردن سدیم هیدرواکساید بصورت قطره قطره رنگ قرمز دوباره ایجاد می گردید). بشر را از روی حمام بخار خارج کرده و بلافاصله همزمان با چرخاندن محلول، 30 میلی لیتر محلول سدیم تترافنیل بران بصورت قطره قطره اضافه گردید. عمل چرخاندن یک دقیقه دیگر ادامه یافت. سپس در زیر

تعیین مقدار پتاسیم: 15 میلی لیتر از عصاره بدست آمده به بالن 100 میلی لیتری منتقل و 2 میلی لیتر NaOH 20 درصد (w/v) و 5 میلی لیتر HCHO به آن اضافه شد. برای هر یک درصد K_2O مورد انتظار در نمونه کودی یک میلی لیتر محلول استاندارد STPB اضافه کرده و برای اطمینان از رسوب کامل 8 میلی لیتر STPB اضافی نیز به نمونه اضافه گردید. حجم محلول با استفاده از آب مقطر به 100 میلی لیتر رسانده و کاملاً مخلوط شد. محلول 5 تا 10 دقیقه در همان حالت قرار داده شد و سپس با استفاده از کاغذ صافی واتمن شماره 12 صاف گردید. 50 میلی لیتر از عصاره صاف شده به یک بالن 125 میلی لیتری منتقل، 6 تا 8 قطره معرف زرد کلیتون به آن اضافه کرده و با محلول استاندارد BAC تیترا شد. پایان تیتراسیون با ظهور رنگ صورتی قابل تشخیص است. درصد پتاسیم اکسید بصورت زیر محاسبه گردید:

$$F \times (\text{mL BAC} - \text{mL STPB}) \times \%K_2O = \text{در نمونه کود}$$

$$F = \text{درصد } K_2O \text{ بر میلی لیتر محلول STPB}^1 \text{ (چنانچه بجای } 2/5 \text{ گرم نمونه از } 1/25 \text{ گرم نمونه استفاده شود فاکتور F بایستی در 2 ضرب گردد.)}$$

تعیین مقدار پتاسیم به روش سدیم تترافنیل بران (روش وزن سنجی) (ISO17319): در این روش یونهای پتاسیم موجود در حجم مشخصی از محلول آزمایشی (که قبلاً بوسیله آب برومین و چارکول فعال در صورت حضور مواد آلی تیمار شده است) بوسیله سدیم تترافنیل بران در محیط کمی قلبایی در حضور دی سدیم اتیلن دی آمین تتر استیک اسید دو آبه² (برای حذف تداخل با یونهای آمونیم و دیگر کاتیونهای فلزی)، رسوب و توزین می گردد.

محلول سدیم تترافنیل بران STPB (تقریباً 15 گرم در لیتر): در یک بشر یک لیتری، 7/5 گرم STPB ($NaB(C_6H_5)_4$) در 480 میلی لیتر آب مقطر حل گردید. 2 میلی لیتر محلول سدیم هیدرواکساید و 20 میلی لیتر محلول 100 گرم در لیتر منیزیم کلراید 6 آبه ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) به آن اضافه شد. 15 دقیقه محلول را مخلوط کرده و اجازه داده شد 24 ساعت به حال خود باقی بماند. سپس با استفاده از کاغذ صافی واتمن 42 صاف گردید (این محلول ممکن است در یک بطری پلاستیکی برای کمتر از یک ماه نگهداری گردد). قبل از استفاده مجدداً صاف گردید.

تهیه محلول آزمایش: 4 گرم نمونه کود (با دقت 0/1 میلی گرم) در داخل بشر 400 میلی لیتری ریخته و در 200 میلی لیتر آب مقطر حل گردید. سپس

¹ percent K_2O /mL STPB reagent
² EDTA disodium

³ bromine water

دستگاه فلیم فتومتر با استفاده از محلول‌های استاندارد اندازه‌گیری شد.

تجزیه آماری داده‌ها با روش‌های t استیودنت و تجزیه واریانس یکطرفه در نرم افزار SPSS انجام گرفت.

نتایج و بحث

ویژگی‌های کودها

بعضی از ویژگی‌های کودهای مورد استفاده در جدول یک ارائه گردیده است. داده‌های این جدول و همچنین جدول سه نشان دهنده تنوع وسیع در خصوصیات این کودها می‌باشد. با توجه به ویژگی‌های ارائه شده در این جدول‌ها، کودهای مورد مطالعه به سه دسته طبقه‌بندی گردید:

دسته اول: مقدار پتاسیم در این دسته از کودها بیش از 40 درصد بود و عموماً جزء کودهای ساده¹ محسوب می‌شدند. طبق تعریف، کود ساده به کودی گفته می‌شود که تنها دارای یکی از عناصر نیتروژن، فسفر یا پتاسیم در حد قابل اعلام باشد (استاندارد ملی 5263؛ Gowariker et al., 2009; ISO: 8157 – 1984). کودهایی که در این دسته قرار گرفتند شامل سولفات پتاسیم، نترات پتاسیم و کلرور پتاسیم (با عیار آزمایشگاهی یا تجاری) که در جدول با شماره‌های 1 تا 6 مشخص شده‌اند.

دسته دوم: مقدار پتاسیم در این نوع کودها بین 10 تا 40 درصد بود و عموماً جزء کودهای مرکب² بودند. کود مرکب به کودی گفته می‌شود که از سه عنصر غذایی نیتروژن، فسفر و پتاسیم، حداقل دارای دو عنصر (در حد قابل اعلام) به‌گونه ترکیب شیمیایی یا آمیخته در کود موجود باشد (استاندارد ملی 5263؛ Gowariker et al., 2009; ISO: 8157 – 1984). در جدول این کودها با شماره ی 7 تا 15 مشخص شده‌اند.

دسته سوم: این نوع کودها دارای کمتر از 10 درصد پتاسیم بوده و معمولاً حاوی مقداری ماده آلی بودند. این نوع کودها یا کودهای مرکب معدنی و آلی³ (که از آمیختن کودهای آلی و معدنی بدست می‌آیند) یا کودهای آلی⁴ (مواد کربنی که بیشتر پایه گیاهی یا جانوری و یا هر دو را دارند) (استاندارد ملی 5263؛ ISO: 8157 – 1984) بودند. کودهای شماره 16 تا 26 در این دسته قرار گرفتند.

از طرف دیگر از نظر حالت فیزیکی این کودها به دو دسته جامد و مایع⁵ قابل تقسیم بودند. کودهای 15

آب جاری بسرعت تا دمای محیط خنک‌گردیده و اجازه داده شد تا بمدت 15 دقیقه به‌حال خود باقی بماند. بوته صافی را که قبلاً به مدت 90 دقیقه در آون در دمای 50°C ± 5 خشک شده و در دسیکاتور خنک‌گردیده بود با دقت 0/0001 گرم وزن شد. محلول در داخل بوته صافی (دارای صافی شیشه‌ای یا صفحه چینی با تخلخل درجه P10 یا P19، اندازه منافذ 4 تا 16 میکرومتر) ریخته شد. با 40 میلی‌لیتر محلول شستشو (مخلوط یک حجم محلول سدیم تترافیل بران با 10 حجم آب مقطر)، بشر و رسوب داخل آن 3-5 مرتبه، شستشو و سپس با 5 میلی‌لیتر آب مقطر مجدداً شسته شد. بوته صافی همراه با رسوب در آون و دمای کنترل شده 50°C ± 120 برای مدت 90 دقیقه خشک شده، در دسیکاتور خنک و با تقریب 0/0001 گرم وزن شد. همراه با نمونه آزمایشی یک نمونه شاهد نیز در نظر گرفته شد.

مقدار پتاسیم بصورت درصد وزنی پتاسیم (K) یا پتاسیم اکساید (K₂O) با استفاده از فرمول زیر محاسبه گردید:

الف) اگر مواد آلی وجود داشت:

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

ب) در غیاب مواد آلی

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

که در آن m_0 = وزن نمونه آزمایشی (برحسب گرم)، m_1 = وزن بوته صافی (بر حسب گرم)، m_2 = وزن بوته صافی و رسوب (برحسب گرم)، m_3 = وزن بوته صافی برای نمونه شاهد (برحسب گرم)، m_4 = وزن بوته صافی و رسوب برای نمونه شاهد (برحسب گرم)، V_0 = حجم نهایی محلول (حجمی که نمونه در آن حل شده) (برحسب میلی لیتر)، V_1 = حجمی از محلول که برای آزمایش مورد استفاده قرار گرفت (برحسب میلی لیتر)، f = فاکتوری که برای بیان مقدار پتاسیم بصورت پتاسیم (K) مساوی با 0/1091 می باشد و اگر مقدار پتاسیم بصورت پتاسیم اکساید (K₂O) بیان گردد مساوی با 0/1314 خواهد بود.

روش فلیم فتومتری

یک گرم نمونه کود (با دقت 0/1 میلی گرم) توزین و به بالن 250 میلی لیتری منتقل شد و 100 میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه و به مدت یک ساعت با دور 180 تکان داده شد. بالن به حجم رسانده شده و پس از بهم زدن صاف گردید. مقدار پتاسیم در محلول بوسیله

1. Straight fertilizer

2. compound fertilizer

3. Organic and inorganic compound fertilizer

4. Organic fertilizer

5. Liquid fertilizer

کشاورزی کشور باشد. این سطح تنوع در چنین بررسی‌هایی ضروریست. زیرا هر چه نمونه‌های مورد آزمایش از نظر ویژگی‌های گوناگون متنوع تر باشند، نتایج حاصله با اطمینان بیشتری قابل تعمیم به سطح کل کودها می‌باشد. همانطور که در جدول یک و سه مشاهده می‌شود، بعضی از کودها دارای مقادیر بسیار کم و بعضی از آنها مقادیر خیلی بالایی پتاسیم دارند. همچنین بعضی از کودها دارای طیف وسیعی از عناصر دیگر می‌باشند که می‌توانند در روش‌های تعیین پتاسیم تداخل ایجاد کنند.

و 19 کودهای مایع بوده و بقیه کودها جامد بودند. کود مایع یک اصطلاح عمومی است که برای کودهای شیمیائی به شکل تعلیق، محلول و برای آمونیاک مایع بکار می‌رود (استاندارد ملی 5263؛ 1984 – ISO: 8157).

همانطور که در جدول 2 نشان داده شده است مقدار پتاسیم اکساید در این کودها بین کمتر از یک درصد تا بیش از 60 درصد قرار داشت. این تنوع در ویژگی‌ها می‌تواند انعکاس دهنده واقعیت در زمینه عرضه و مصرف کود در بخش

جدول 1- برخی از ویژگی‌های کودهای مورد مطالعه

| شماره | دسته | P ₂ O ₅ (%) | N(%) | OM(%) | Ca(%) | pH |
|-------|------|-----------------------------------|-------|-------|-------|------|
| 1 | | - | - | - | 0/01 | 7/22 |
| 2 | | - | - | - | 0/65 | 6/45 |
| 3 | 1 | - | 10/79 | - | 0/05 | 6/64 |
| 4 | | - | - | - | - | 6/96 |
| 5 | | - | 12/28 | - | - | 6/82 |
| 6 | | - | - | - | - | 6/53 |
| 7 | | 5/95 | 14/12 | - | 0/61 | 5/91 |
| 8 | | - | - | - | 0/88 | 6/50 |
| 9 | | 3/78 | 6/62 | - | 0/01 | 5/04 |
| 10 | | 12/49 | 7/48 | - | 0/08 | 4/50 |
| 11 | 2 | 12/63 | 19/95 | - | 0/10 | 5/89 |
| 12 | | 0/30 | 5/65 | - | 0/06 | 2/75 |
| 13 | | 11/62 | 14/60 | - | 2/94 | 4/84 |
| 14 | | 9/02 | 19/04 | - | 4/85 | 6/94 |
| 15 | | 22/51 | - | 6/30 | 0/02 | 5/11 |
| 16 | | 3/75 | 11/09 | 22/51 | 2/33 | 2/99 |
| 17 | | 5/24 | 5/38 | 11/17 | 2/59 | 3/15 |
| 18 | | 5/46 | 5/04 | 32/86 | 4/40 | 5/85 |
| 19 | | 0/14 | 2/37 | 17/09 | 0/92 | 5/77 |
| 20 | | 0/23 | 1/96 | 35/04 | 7/13 | 7/43 |
| 21 | 3 | 0/15 | 0/98 | 19/28 | 4/73 | 7/47 |
| 22 | | 0/20 | 0/42 | 11/74 | 6/03 | 7/14 |
| 23 | | 1/49 | 1/84 | 30/39 | 10/00 | 7/40 |
| 24 | | 2/02 | 1/94 | 43/21 | 4/85 | 9/01 |
| 25 | | 0/68 | 2/93 | 15/26 | 5/59 | 6/98 |
| 26 | | 0/25 | 1/85 | 42/59 | 5/39 | 7/59 |

می‌دهند، میزان بازیافت در هر سه روش رضایت بخش می‌باشد و با وجود اینکه روش‌های حجم سنجی و وزن سنجی تترافنیل بران دارای مراحل متعددی می‌باشند، اگر این روش‌ها با دقت بکار برده شوند دارای تکرار پذیری بالایی می‌باشند.

سولفات پتاسیم، نترات پتاسیم و کلرور پتاسیم با عیار آزمایشگاهی بدلیل داشتن مقادیر مشخصی پتاسیم برای آزمون بازیافت سه روش، مورد استفاده قرار گرفتند. جدول 2 نتایج آزمایش بازیافت پتاسیم با استفاده از این سه روش را نشان می‌دهد. همانطور که نتایج نشان

جدول 2- درصد بازیافت پتاسیم در سه روش مورد مطالعه

| درصد بازیافت | | | نوع کود |
|--------------|----------|----------|--|
| فلیم فتومتری | حجم سنجی | وزن سنجی | |
| 100/9 | 100/7 | 100/9 | سولفات پتاسیم (با درجه خلوص آزمایشگاهی) |
| 101/3 | 100/1 | 101/5 | نیتрат پتاسیم (با درجه خلوص آزمایشگاهی) |
| 100/7 | 99/7 | 100/0 | کلرور پتاسیم (با درجه خلوص آزمایشگاهی) |
| 101/0 | 100/2 | 100/8 | میانگین |

- ثابت شده است که این روش بطور آماری نتایج دقیق و صحیح که قابل تکرار و بدون تناقض می‌باشد را تولید می‌کند.

- روش تترافنیل بران نسبتاً ساده و مقرون به صرفه می‌باشد. در این روش از وسایل آزمایشگاهی معمول که ارزان بوده و مواد بی خطر استفاده می‌گردد. این عوامل باعث تسهیل در پذیرش سریع در بازارهای جهانی شده است.

همانطور که قبلاً ذکر گردید، کودهای مورد مطالعه دارای دامنه وسیعی از ویژگی‌ها بخصوص از نظر مقدار پتاسیم و عناصر دیگر بودند. به همین دلیل در تجزیه آماری تصمیم گرفته شد این کودها دسته بندی شده و تجزیه آماری بر اساس این دسته‌بندی برای این سه روش انجام گیرد. جدول‌های 3 و 4 مقایسه آماری مقدار پتاسیم اکساید اندازه‌گیری شده در کودهای مختلف و دسته‌های مختلف را با استفاده از سه روش مورد مطالعه نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود مقایسه میانگین مقادیر پتاسیم اکساید اندازه‌گیری شده با هر سه روش در پنج کود از 6 کود دسته اول معنی‌دار نمی‌باشد. همانطور که قبلاً گفته شد کودهای این دسته، کودهای ساده پتاسیمی می‌باشند. کودهای شماره 1، 2 و 3 به ترتیب کلرور پتاسیم، سولفات پتاسیم و نیترات پتاسیم تجاری می‌باشند که یا بطور مستقیم در کشاورزی بعنوان کود استفاده می‌شوند یا بعنوان کود پایه برای تولید کودهای دیگر از جمله کودهای مرکب بکار می‌روند. کودهای شماره 4، 5 و 6 سولفات پتاسیم، نیترات پتاسیم و کلرور پتاسیم می‌باشند که با درجه خلوص آزمایشگاهی بودند. با توجه به نتایج بدست آمده به نظر می‌رسد که استفاده از هر سه روش برای اندازه‌گیری مقدار پتاسیم در کودهای ساده نتایج مشابهی را بدهد. مقدار پتاسیم اکساید اندازه‌گیری شده بر حسب درصد در سولفات پتاسیم تجاری (شماره 1) با روش فلیم فتومتری، 1/58 درصد بیشتر از روش وزن سنجی و 3/03 درصد بیشتر از روش

جدول 3 مقدار پتاسیم اکساید تعیین شده با سه روش وزن سنجی، حجم سنجی و فلیم فتومتری را نشان می‌دهد. میانگین مقدار پتاسیم اکساید تعیین شده بر حسب درصد با روش وزن سنجی 22/24، با روش حجم سنجی 22/19 و با روش فلیم فتومتری 22/47 بود (جدول 4). همانطور که مشاهده می‌شود مقدار پتاسیم اکساید اندازه‌گیری شده بر حسب درصد با روش وزن سنجی بطور میانگین 0/05 بیشتر از روش حجم سنجی و 0/23 کمتر از روش فلیم فتومتری بود. مقایسه میانگین پتاسیم اکساید اندازه‌گیری شده در کودهای مختلف نشان داد که در کل بین روش وزن سنجی با روش فلیم فتومتری و همچنین بین روش وزن سنجی و حجم سنجی تفاوت معنی‌داری وجود ندارد ولی این تفاوت بین روش حجم سنجی و فلیم فتومتری با وجود کم بودن (0/28 درصد) معنی‌دار می‌باشد. این معنی‌داری می‌تواند به دلیل تفاوت اندک بین تکرارها باشد در حالی که این میزان تفاوت (0/28 درصد) در عمل مقدار ناچیزی بوده و قابل اغماض است. نتایج این مطالعه نشان داد که نتایج روش وزن‌سنجی و حجم سنجی بسیار نزدیک به هم بوده و با توجه به امکانات آزمایشگاه می‌توان یکی از آنها را بعنوان روش معتبر بین المللی بکار برد. در همین رابطه گروه هماهنگ کننده روش‌های تجزیه در IFA¹ روش‌هایی که در آزمون‌های کنترل کیفی مقدار پتاسیم کود کلرور پتاسیم (KCl) استفاده می‌شد را مورد ارزیابی قرار داد (IFA, 2009). نتایج ارزیابی آنها نشان داد که روش تترافنیل بران در دو حالت (حجم سنجی و وزن سنجی)، روش برتر یا بهترین روش برای استفاده در تجارت بین المللی کود می‌باشند. آنها بیان داشتند که عوامل زیر باعث شده تا این دو روش برای صنعت کود توصیه گردد:

- روش تترافنیل بران بطور گسترده‌ای در تجارت مورد استفاده قرار می‌گیرد و بطور منظم در مقیاس وسیع مورد آزمون درون آزمایشگاهی قرار گرفته است.

¹ International Fertilizer Industry Association

در تجزیه کودها "اثر فسفات"¹ می‌باشد. گهرک و همکاران (1964) گزارش کردند که مقادیر بالای فسفات در کود باعث کاهش شدت سیگنال نشر شعله پتاسیم می‌گردد. این محققان متوجه شدند که فسفات تنها یونی است که معمولاً می‌تواند باعث اثر تداخلی جدی در تعیین پتاسیم توسط فلیم فتومتر گردد. لیکن، در سطوح معمول فسفات که در کودهای سوپر فسفات، مونو و دی آمونیم فسفات یافت می‌شود، تداخلی بوسیله سچور و کانن (1960) نشان داده نشد. گهرک و همکاران (1964) همچنین متوجه شدند که اگر کلسیم در مقادیر بیش از $50\mu\text{gCa ml}^{-1}$ وجود داشته باشد، سیگنال را افزایش می‌دهد اما سچور و کانن (1960) اثر کاهشی را گزارش کردند. اگر نسبت Ca:K بیش از 10:1 شود، تداخل‌ها معنی‌دار بوده و کلسیم بایستی حذف گردد، که این امر می‌تواند بوسیله استخراج و رسوب با استفاده از آمونیم اکسلات حاصل گردد. اثر فسفات بر استاندارد $\mu\text{gK ml}^{-1}$ 20 به این صورت بود که روی شدت انتشار K:Li (لیتیم بعنوان استاندارد داخلی برای فلیم فتومتر استفاده شده بود) برای غلظتهای تا $50\mu\text{g P}_2\text{O}_5 \text{ ml}^{-1}$ اثری نداشت، از غلظت 50 تا $200\mu\text{gP}_2\text{O}_5 \text{ ml}^{-1}$ افزایش یافت، از 250 تا $\mu\text{gP}_2\text{O}_5 \text{ ml}^{-1}$ 350 اثر بیشتری نداشت (فیت فول، 2002). این اثر تا حدود زیادی با ساختن استانداردهای پتاسیم با پتاسیم دی هیدروژن ارتوفسفات رفع می‌گردد. علاوه بر این در روش AOAC، به منظور حذف اثر فسفات، محلول لانتانیم (L_2O_3 in HNO_3) به استاندارد داخلی لیتیم نترات اضافه می‌گردد (هورویتز، 2005).

حجم سنجی بود. با مقایسه مقادیر اندازه‌گیری شده در کلرور پتاسیم تجاری و آزمایشگاهی (ردیف‌های 1 و 6) پی می‌بریم مقدار پتاسیم اندازه‌گیری شده با استفاده از روش فلیم فتومتری در کود کلرور پتاسیم تجاری بر خلاف انتظار از مقدار پتاسیم در کلرور پتاسیم با درجه خلوص آزمایشگاهی بیشتر بوده، این بیش برآورد نشان دهنده بروز خطا در روش فلیم فتومتری است.

همانطور که در جدول 4 مشاهده می‌شود میانگین مقدار پتاسیم اندازه‌گیری شده به روش حجم سنجی، وزن سنجی و فلیم فتومتری در دسته دوم تفاوت معنی‌داری با یکدیگر نداشت. مقایسه میانگین در کودها بطور مجزا نشان داد که در اکثر کودها، دو روش حجم سنجی و وزن سنجی تفاوت معنی‌داری با یکدیگر ندارند (به استثنای کودهای شماره 9، 11 و 13) در حالیکه مقدار پتاسیم اندازه‌گیری شده به روش فلیم فتومتری در 8 کود از 9 کود تفاوت معنی‌داری با روش وزن سنجی داشت. ولی این تفاوت روند مشخصی نداشت. یعنی در بعضی از کودها مقدار پتاسیم اکساید بطور معنی‌داری بالاتر (کودهای شماره 7، 8، 9، 10 و 14) و در بعضی از کودها کمتر (کودهای شماره 11، 13 و 15) تعیین گردید و به نظر می‌رسد همین امر باعث شده که تفاوت میانگین کل در این دسته معنی‌دار نگردد.

در دسته سوم تفاوت بین مقدار پتاسیم اندازه‌گیری شده به روش وزن سنجی در 5 کود از 11 کود تفاوت معنی‌داری با روش حجم سنجی نداشت ولی در بقیه کودها معنی‌دار بود. با وجود معنی‌دار شدن تفاوت در 6 کود باید توجه داشت این تفاوت در بسیاری از کودها کم بوده و بطور میانگین این دو روش 0/14 با هم اختلاف داشتند. تفاوت بین میانگین روش وزن سنجی و فلیم فتومتری معنی‌دار نبود (جدول 4) ولی مقایسه میانگین در کودها بطور مجزا نشان داد که همانند دسته دوم در بسیاری از کودها این اختلاف معنی‌دار می‌باشد ولی از الگوی منظمی پیروی نمی‌کند و در یک جهت نمی‌باشد.

یکی از یون‌هایی که می‌تواند باعث تداخل در قرائت پتاسیم توسط دستگاه فلیم فتومتر گردد، یون کلسیم می‌باشد. در روش AOAC برای تمام انواع کودها از قبیل کودهای ترکیبی و مخلوط، عصاره‌گیری با محلول آمونیم اکسلات 4% همراه با جوشاندن را توصیه می‌کند. اکسلات آمونیم برای رسوب کلسیم استفاده می‌گردد زیرا کلسیم می‌تواند قرائت پتاسیم با فلیم فتومتر را تا 2/5% در یک الگوی نامنظم تحت تأثیر قرار دهد (سچور و کانن، 1960). یکی دیگر از اشکالات در استفاده از فلیم فتومتر

¹ Phosphate effect

جدول 3- مقدار پتاسیم اکساید (K_2O) تعیین شده بوسیله سه روش وزن سنجی، حجم سنجی و فلیم فتومتری در کودهای مختلف (بر حسب درصد)

| شماره | دسته | وزن سنجی | حجم سنجی | فلیم فتومتری | SEM* |
|-------|------|----------|----------|--------------|-------|
| 1 | | 62/61b | 61/16c | 64/19a | 0/119 |
| 2 | | 51/18a | 50/72a | 51/79a | 0/285 |
| 3 | 1 | 45/22a | 44/83a | 45/47a | 0/215 |
| 4 | | 54/52a | 54/43a | 54/57a | 0/146 |
| 5 | | 47/30a | 46/63a | 47/21a | 0/248 |
| 6 | | 63/20a | 62/97a | 63/61a | 0/268 |
| 7 | | 19/76b | 19/87b | 20/76a | 0/092 |
| 8 | | 21/81b | 22/02b | 23/15a | 0/087 |
| 9 | | 33/61c | 36/05b | 37/97a | 0/280 |
| 10 | | 33/80ab | 33/22b | 34/87a | 0/261 |
| 11 | 2 | 20/89b | 21/13a | 20/69c | 0/038 |
| 12 | | 31/61b | 30/30ab | 29/26b | 0/430 |
| 13 | | 16/23b | 16/60a | 16/09c | 0/030 |
| 14 | | 19/54b | 19/60b | 20/68a | 0/168 |
| 15 | | 22/52a | 21/39ab | 21/02b | 0/280 |
| 16 | | 10/44a | 10/54a | 10/69a | 0/128 |
| 17 | | 4/24b | 4/44a | 4/15c | 0/018 |
| 18 | | 4/05c | 4/38a | 4/15b | 0/001 |
| 19 | | 4/66a | 4/69b | 4/65a | 0/091 |
| 20 | | 0/64a | 0/60a | 0/53c | 0/010 |
| 21 | 3 | 0/09a | 0/10a | 0/06b | 0/005 |
| 22 | | 0/12a | 0/15a | 0/11a | 0/031 |
| 23 | | 1/27b | 1/69a | 1/06c | 0/022 |
| 24 | | 3/82a | 3/93a | 3/06b | 0/089 |
| 25 | | 2/30b | 2/49a | 2/16c | 0/019 |
| 26 | | 2/87b | 3/03a | 2/61c | 0/034 |

*standard error of the mean

جدول 4- میانگین پتاسیم اکساید (K_2O) تعیین شده بوسیله سه روش وزن سنجی، حجم سنجی و فلیم فتومتری در دسته‌های مختلف (بر حسب درصد)

| دسته | وزن سنجی | حجم سنجی | فلیم فتومتری |
|------|---------------|--------------|--------------|
| 1 | 54/01±2/093a | 53/46±2/057b | 54/47±2/205a |
| 2 | 24/42±1/035a | 24/46±1/572a | 24/94±1/629a |
| 3 | 3/14±0/526a | 3/28±0/532b | 3/02±0/535a |
| کل | 22/24±2/908ab | 22/19±2/873b | 22/47±2/954a |

عصاره‌گیری در روش فلیم فتومتری نمونه کود با آب به مدت نیم ساعت با سرعت 180 تکان داده شد ولی در روش وزن سنجی نمونه کود با آب مقطر به مدت نیم ساعت جوشانده شد. به همین دلیل مقدار پتاسیم در عصاره گرفته شده در روش وزن سنجی با استفاده از دستگاه فلیم فتومتر نیز قرائت گردید. جدول 5 نتایج

همانطور که نتایج نشان داد، مقدار پتاسیم اندازه‌گیری شده با روش فلیم فتومتری در 15 کود از 26 کود مورد مطالعه تفاوت معنی داری با روش وزن سنجی داشت. یکی دیگر از دلایلی که می‌توانست باعث این اختلاف شود تفاوت در روش عصاره‌گیری در این دو روش بود. همانطور که در روش کار بیان شد برای

سطح احتمال یک درصد این تفاوت معنی‌دار است. البته باید دانست که با وجود معنی‌دار بودن این اختلاف در بعضی از کودها، مقدار اختلاف بسیار ناچیز می‌باشد که معنی‌دار شدن آن می‌تواند بدلیل تکرارپذیری دقیق این روش‌ها باشد.

مربوط به مقدار پتاسیم اکساید در کودها که با این دو روش عصاره‌گیری شده و با فلیم فتومتر قرائت گردیده را نشان می‌دهد. همچنین جدول 6 میانگین نتایج کل و نتایج به تفکیک دسته‌ها را نشان می‌دهد. مقایسه میانگین کل و میانگین دسته‌های مختلف نشان داد که تفاوت معنی‌داری بین دو روش عصاره‌گیری وجود ندارد. مقایسه میانگین برای کودها بطور مجزا نشان داد که در بعضی از کودها در

جدول 5- مقدار پتاسیم اکساید تعیین شده در کودهای مختلف با استفاده از دو روش عصاره‌گیری (برحسب درصد)

| شماره | دسته | روش تکان دادن | روش جوشاندن | Sig* | SEM |
|-------|------|---------------|-------------|-------|--------|
| 1 | | 64/19 | 64/11 | 0/010 | 0/001 |
| 2 | | 51/79 | 51/29 | 0/550 | 1/432 |
| 3 | 1 | 45/47 | 45/66 | 0/001 | 0/0004 |
| 4 | | 55/06 | 54/52 | 0/706 | 1/089 |
| 5 | | 47/21 | 47/21 | 0/500 | 0/010 |
| 6 | | 63/61 | 64/60 | 0/314 | 0/532 |
| 7 | | 20/76 | 20/08 | 0/000 | 0/0001 |
| 8 | | 23/15 | 22/01 | 0/006 | 0/010 |
| 9 | | 37/97 | 37/47 | 0/428 | 0/397 |
| 10 | | 34/87 | 34/81 | 0/889 | 0/387 |
| 11 | 2 | 20/96 | 20/76 | 0/159 | 0/017 |
| 12 | | 29/26 | 29/99 | 0/002 | 0/003 |
| 13 | | 16/78 | 17/41 | 0/003 | 0/003 |
| 14 | | 20/68 | 20/76 | 0/027 | 0/003 |
| 15 | | 21/02 | 20/76 | 0/557 | 0/333 |
| 16 | | 10/69 | 10/62 | 0/795 | 0/215 |
| 17 | | 4/15 | 4/17 | 0/065 | 0/002 |
| 18 | | 4/15 | 4/04 | 0/024 | 0/004 |
| 19 | | 4/65 | 4/40 | 0/002 | 0/007 |
| 20 | | 0/53 | 0/61 | 0/001 | 0/0001 |
| 21 | 3 | 0/06 | 0/10 | 0/047 | 0/003 |
| 22 | | 0/11 | 0/15 | 0/175 | 0/007 |
| 23 | | 1/06 | 1/27 | 0/025 | 0/008 |
| 24 | | 3/06 | 3/53 | 0/149 | 0/110 |
| 25 | | 2/16 | 2/38 | 0/008 | 0/003 |
| 26 | | 2/61 | 2/84 | 0/002 | 0/0006 |

* سطح معنی‌داری

جدول 6- میانگین مقدار پتاسیم اکساید تعیین شده در دسته‌های مختلف با استفاده از

| دو روش عصاره‌گیری (برحسب درصد) | | | |
|--------------------------------|-------------|---------------|------|
| Sig | روش جوشاندن | روش تکان دادن | دسته |
| 0/730 | 54/56 | 54/56 | 1 |
| 0/404 | 24/90 | 25/02 | 2 |
| 0/501 | 3/10 | 3/02 | 3 |
| 0/707 | 22/52 | 22/53 | کل |

نتیجه‌گیری

همراه با یک ساعت شیکر با سرعت 180 دور تفاوتی با روش عصاره‌گیری با آب مقطر همراه با نیم ساعت جوشاندن نداشته ولی بدلیل اینکه در اکثر روش‌های استاندارد ملی و بین‌المللی روش عصاره‌گیری، نیم ساعت جوشاندن می‌باشد، بهتر است برای یکسان سازی روش‌ها روش نیم ساعت جوشاندن برای عصاره‌گیری استفاده گردد. دقت نتایج حاصل از روش فلیم فتومتری را می‌توان با استفاده از استانداردهای داخلی و حذف تداخل‌کننده افزایش داد.

در میان سه روش وزن سنجی تترافنیل بران، حجم سنجی تترافنیل بران و فلیم فتومتری با توجه به نتایج بدست آمده ترجیحاً دو روش وزن سنجی و حجم سنجی توصیه می‌گردد. ولی با توجه به اینکه روش فلیم فتومتری به نحوی که در این مطالعه ذکر گردیده، سریع‌تر و کم هزینه تر بوده و از طرف دیگر اختلاف آن با دو روش دیگر زیاد نمی‌باشد، این روش نیز می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. نتایج این مطالعه نشان داد که مقدار پتاسیم استخراج شده در روش عصاره‌گیری با آب مقطر

فهرست منابع:

1. استاندارد ملی شماره 1338. سولفات پتاسیم برای مصارف صنعتی - تعیین پتاسیم براساس روش حجم سنجی. موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران.
2. استاندارد ملی شماره 1337. سولفات پتاسیم برای مصارف صنعتی - تعیین پتاسیم براساس روش وزن کردن تترافنیل برات پتاسیم. موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران.
3. استاندارد ملی شماره 5283. کودها و بهسازی‌های خاک - واژه نامه. موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران.
4. بازرگان، ک. م. متین فر، ح. حسین زاده، م. ح. داودی، ح. رضایی و م. غیبی. 1389. ضرورت تدوین "قانون کود" و "استاندارد ملی" در راستای سازماندهی مدیریت امور کود در ایران. مجموعه مقالات شفاهی کنگره "چالش‌های کود در ایران: نیم قرن مصرف کود" 172-179.
5. شهبازی، ک. م. فیض‌اله‌زاده اردبیلی، م. ح. داودی. 1392. روش‌های تجزیه کودهای شیمیایی پتاسیمی. موسسه تحقیقات خاک و آب، نشریه فنی شماره 526.
6. فیض‌اله‌زاده اردبیلی، م. ک. شهبازی، م. ح. داودی. 1392. روش‌های تجزیه کودهای شیمیایی فسفره. موسسه تحقیقات خاک و آب، نشریه فنی شماره 517.
7. فیض‌اله‌زاده اردبیلی، م. ک. شهبازی، م. ح. داودی. 1392. روش‌های تجزیه کودهای شیمیایی نیتروژنی. موسسه تحقیقات خاک و آب، نشریه فنی شماره 528.
8. کریمیان، ن. 1389. تحقیقات کود در ایران: نگاهی به گذشته، رهنمودی برای آینده. مجموعه مقالات شفاهی کنگره "چالش‌های کود در ایران: نیم قرن مصرف کود" 114-128.
9. Faithfull, N. T. 2002. Methods in agricultural chemical analysis: a practical handbook. CABI Publishing.
10. FAO. 2006. Enhancing Productivity and Ensuring Food Safety. FAO, Rome, Italy.

11. Gehrke, C.W., Ussary, J. P. and G. H. Jr. Kramer. 1964. Automation of the AOAC flame photometric method for potassium in fertilizers. *Journal of the Association of Official Agricultural Chemists* 47,459–469.
12. Gowariker, V., V. N. Krishnamurthy, S. M. Dhanorkar, K. Paranjape. 2009. *The Fertilizer Encyclopedia*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
13. Horwitz, W. 2005. *Official Methods of Analysis of AOAC International*, 18th edn. AOAC International, Gaithersburg, Maryland, 2200+ pp.
14. IFA. 2009. *Recommended Best Practice for the Analysis of Potassium Content in Potassium Chloride (KCl) Fertilizers*. International Fertilizer Industry Association.
15. ISO 8157 – 1984. *Fertilizers and soil conditioners – Vocabulary*. International Organization for Standardization, Geneva.
16. ISO/FDIS 17319. *Fertilizers – Determination of potassium content – Potassium tetraphenylborate gravimetric method*. Standard under development.
17. Magruder Check Sample Programme; North America, www.magruderchecksample.org; 2003-2008.
18. Motsara, M. R., R.N. Roy. 2008. *Guide to laboratory establishment for plant nutrient analysis*. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Viale delle Terme di Caracalla 00153 Rome, Italy.
19. Nelson, D. W., and L.E. Sommers. 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. p.539-579. In A. L. Page (ed.) *Methods of Soil Analysis*. 2nd Ed. ASA Monogr. 9(2). Amer. Soc. Agron. Madison, WI.
20. Schwer, E. W. and Conan, H. R. (1960). Fertiliser analysis. The determination of potassium. In: *Joint Symposium on Fertiliser Analysis*. Proceedings No. 62.
21. Zhang WJ, Zhang XY. 2007. A forecast analysis on fertilizers consumption worldwide. *Environmental Monitoring and Assessment*, 133:427-434.

