



INSO  
13087  
1st. Revision  
2017

جمهوری اسلامی ایران  
Islamic Republic of Iran  
سازمان ملی استاندارد ایران  
Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران  
۱۳۰۸۷  
تجدیدنظر اول  
۱۳۹۵

تعیین مقدار فلوراید اتمسفر و بافت‌های  
گیاهی - روش نیمه خودکار

Determination of fluoride content of the  
atmosphere and plant tissues -  
Semiautomated Method

ICS: 13.040.20



سازمان ملی استاندارد ایران

تهران، خیابان ولیعصر، پلاک ۲۵۹۲

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

وبگاه: <http://www.isiri.gov.ir>

**Iranian National Standardization Organization (INSO)**

No.2592 Valiasr 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, Karaj, Iran

Tel: + 98 (26) 32806031-8

Fax: + 98 (26) 32808114

Email: standard@isiri.org.ir

Website: <http://www.isiri.org>

ب

## به نام خدا

### آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

سازمان ملی استاندارد ایران به موجب 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 منصفانه 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 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 علاقه‌مند و ذی‌صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می‌کنند در کمیته ملی طرح، بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می‌شود که بر اساس مقررات استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که در سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می‌شود به تصویب رسیده باشد.

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

4- Contact point

5- Codex Alimentarius Commission

## کمیسیون فنی تدوین استاندارد

### «تعیین مقدار فلوراید اتمسفر و بافت‌های گیاهی – روش نیمه خودکار»

(تجدیدنظر اول)

#### سمت و/یا محل اشتغال:

رئیس:

اداره کل استاندارد استان همدان

ردائی، احسان

(کارشناسی ارشد شیمی تجزیه)

دبیر:

شرکت رویان پژوهان سینا

افتخاری دافچاهی، سمیه

(کارشناسی ارشد شیمی فیزیک)

#### اعضا: (اسمی به ترتیب حروف الفبا)

سازمان محیط زیست استان همدان

اسدی، ایرج

(دکتری آلوگری محیط زیست)

شرکت رویان پژوهان سینا

اسماعیلی طارمسری، معصومه

(کارشناسی ارشد شیمی فیزیک)

شرکت پارس کیمیا زیست بهسازان

بیگدلی، داود

(کارشناسی ارشد شیمی تجزیه)

آزمایشگاه پیرایه زیست قزوین

حسینی، مرضیه

(کارشناسی آب و خاک)

شرکت رویان پژوهان سینا

صنعتگر دلشداد، الهام

(کارشناسی ارشد شیمی فیزیک)

شرکت آب منطقه‌ای استان همدان

قاسملو، رقیه

(کارشناسی ارشد مهندسی منابع طبیعی، محیط زیست)

آزمایشگاه فنی و مکانیک خاک همدان

نجفی، امیر

(کارشناسی ارشد شیمی تجزیه)

دانشگاه بوعلی سینا همدان

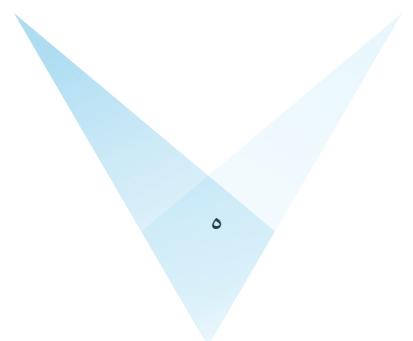
هاشمی، مهدی

(دکتری شیمی تجزیه)

ویراستار:

اداره کل استاندارد استان لرستان

امیری دهنو، مجید  
(کارشناسی شیمی)



## فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ز	پیش‌گفتار
۱	هدف و دامنه کاربرد
۱	مراجع الزامی
۲	اصطلاحات و تعاریف
۲	اصول آزمون
۵	مزاحمت‌ها
۶	وسایل
۱۰	مواد و/یا واکنشگرها
۱۳	واسنجی و استانداردسازی
۱۴	روش اجرای آزمون
۲۱	روش محاسبه
۲۲	دقت و اریبی
۲۵	کتاب‌نامه

## پیش‌گفتار

استاندارد «تعیین مقدار فلوراید اتمسفر و بافت‌های گیاهی - روش نیمه خودکار» که نخستین‌بار در سال ۱۳۸۹ تدوین و منتشر شد، بر اساس پیشنهادهای دریافتی و بررسی و تأیید کمیسیون‌های مربوط برای اولین بار مورد تجدیدنظر قرار گرفت و در یکصد و سی‌امین اجلاسیه کمیته ملی استاندارد محیط زیست مورخ ۱۳۹۵/۱۱/۱۰ 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 کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی ایران استفاده کرد.

این استاندارد جایگزین استاندارد ملی ایران شماره ۱۳۰۸۷: سال ۱۳۸۹ می‌شود.

منبع و مأخذی که برای تهیه و تدوین این استاندارد مورد استفاده قرار گرفته به شرح زیر است:

ASTM D3270: 2013, Standard Test Methods for Analysis for Fluoride Content of the Atmosphere and Plant Tissues (Semiautomated Method)

## تعیین مقدار فلوراید اتمسفر و بافت‌های گیاهی – روش نیمه خودکار

هشدار- در این استاندارد تمام موارد ایمنی و بهداشتی درج نشده است. در صورت مواجهه با چنین مواردی، مسئولیت برقراری شرایط بهداشت و ایمنی مناسب و اجرای آن بر عهده کاربر این استاندارد است.

### ۱ هدف و دامنه کاربرد

۱-۱ هدف از تدوین این استاندارد، تعیین روش آزمون نیمه خودکار برای اندازه‌گیری مقدار فلوراید کل در انواع مختلف نمونه‌ها می‌باشد.

۱-۲ این استاندارد برای موارد زیر کاربرد دارد:

- از آنجا که روش‌های آزمون شامل ریز تقطیر<sup>۱</sup> نمونه است، این روش‌ها را می‌توان برای هر محلول حاوی فلوراید که دارای استانداردهای با ترکیب یکسان مطابق با روش آماده‌سازی نمونه باشند و بازیابی کمی آن‌ها هنگام آنالیز با روش نیمه خودکار ثابت شود، به کار برد.

- برای تعیین مقدار فلوراید مواد ذرهای و گازهای جمع‌آوری شده از اتمسفر (شامل بافت‌های گیاهی) با استفاده از ابزار نمونه‌برداری فعال و غیرفعال.

یادآوری- کاربران لازم است بدانند که مقدار فلوراید در ابزار جمع‌آوری غیرفعال (شامل گیاهان) فقط اندازه‌گیری کیفی یا نیمه کمی مقدار فلوراید اتمسفر را ممکن می‌سازند.

۳-۱ حد تشخیص این روش در کاربرد معمولی،  $0.1 \mu\text{g}/\text{ml}$  فلوراید و گستره آنالیز از  $0.1 \mu\text{g}/\text{ml}$  تا  $1.6 \mu\text{g}/\text{ml}$  فلوراید است. غلظت‌های بالاتر را می‌توان با رقیق کردن نمونه‌ها با آب آنالیز کرد. در صورتی که فلوراید نمونه‌های هضم شده به طور معمول بیشتر از  $1.6 \mu\text{g}/\text{ml}$  باشد، برای کاهش حساسیت می‌توان مقدار نمونه برای آزمون را به وسیله پمپ تغییر داد. بهترین روش، آنالیز مقدار کمتری از نمونه است. نتایج با بیشترین صحت هنگامی به دست می‌آید که مقدار فلوراید در قسمت میانی یا بالایی منحنی واسنجی واقع شود.

### ۲ مراجع الزامی

در مراجع زیر ضوابطی وجود دارد که در متن این استاندارد به صورت الزامی به آن‌ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب، آن ضوابط جزئی از این استاندارد محسوب می‌شوند.

1- Microdistillation

در صورتی که به مرجعی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن برای این استاندارد الزام‌آور نیست. در مورد مراجعی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی برای این استاندارد الزام‌آور است.

استفاده از مراجع زیر برای کاربرد این استاندارد الزامی است:

## 2-1 ASTM D1193, Specification for Reagent Water

یادآوری - استاندارد ملی ایران شماره ۱۳۸۱، آب-مورد مصرف در آزمایشگاه تجزیه - ویژگی‌ها و روش‌های آزمون، با استفاده از استاندارد ISO 3696:1987 تدوین شده است.

## 2-2 ASTM D1356, Terminology Relating to Sampling and Analysis of Atmospheres

## 2-3 ASTM D3266, Test Method for Automated Separation and Collection of Particulate and Acidic Gaseous Fluoride in the Atmosphere (Double Paper Tape Sampler Method)

## 2-4 Test Method for Separation and Collection of Particulate and Water-Soluble Gaseous Fluorides in the Atmosphere (Filter and Impinger Method)

## 2-5 ASTM D3268, Test Method for Separation and Collection of Particulate and Gaseous Fluorides in the Atmosphere (Sodium Bicarbonate-Coated Glass Tube and Particulate Filter Method)

## 2-6 ASTM D3269, Test Methods for Analysis for Fluoride Content of the Atmosphere and Plant Tissues (Manual Procedures) (Withdrawn 2010)

## 2-7 ASTM D3614, Guide for Laboratories Engaged in Sampling and Analysis of Atmospheres and Emissions

## ۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد، اصطلاحات و تعاریف ارائه شده در استاندارد ASTM D1356 به کار می‌روند.

## ۴ اصول آزمون

### ۱-۴ کلیات

روش‌های نیمه خودکار بر مبنای تقطیر هیدروژن فلوراید (HF) نمونه و به دنبال آن واکنش مواد حاصل از تقطیر با واکنشگر آلیزارین فلورین لانتانوم نیترات آبی<sup>۱</sup> و تشکیل کمپلکس آبی رنگی است که با روش رنگ‌سننجی در طول موج ۶۲۴ nm یا اندازه‌گیری با ردیاب<sup>۲</sup> ویژه یون تعیین می‌شوند.

1- Alizarin fluorine blue lanthanum nitrate reagent  
2- Probe

#### ۲-۴ اصول کلی در مورد نمونه‌های گیاهی

نمونه‌های گیاهی شامل برگ‌ها، شسته شده یا بدون شستشو، خشک و آسیاب می‌شوند، سپس در پرکلریک اسید حل شده و با آب تا حجم ml ۵۰ رقیق می‌شوند. ممکن است مقدار قابل ملاحظه‌ای از فلوراید در سطوح خارجی برگ‌ها رسوب کرده باشد. این فلوراید به لحاظ فیزیولوژیکی رفتاری متفاوت از فلوراید جذب شده در درون برگ‌ها دارد و اغلب بهتر است پیش از اندازه‌گیری فلوراید، از سطوح برگ‌ها شسته شود. جزئیات فرایند شستشوی برگ‌ها در زیربند ۱-۸ شرح داده شده است.

#### ۳-۴ اصول کلی در مورد نمونه‌های اتمسفری

در استاندارد ASTM D3269، روش‌های آماده‌سازی مناسب برای نمونه‌های اتمسفری ارائه شده است. استانداردهای ASTM D3266، ASTM D3267 و ASTM D3268 شامل روش‌هایی برای نمونه‌برداری از هوای محیط می‌باشند و هر روش دارای دستورالعمل‌های خاصی برای آماده‌سازی نمونه پیش از آنالیز با روش نیمه خودکار است.

#### ۴-۴ اصول کلی در مورد عملیات سامانه

۴-۱ نمونه هضم شده درون پیچه<sup>۱</sup> پلی‌تترافلورو اتیلن<sup>۲</sup> دستگاه تقطیر در دمای °C ۱۷۰ پمپ می‌شود. جریان هوای نمونه اسیدی را از درون پیچه لوله تترافلورو اتیلن-فلوروکربن به ستون تقطیر حمل می‌کند. فلوراید و بخار آب نمونه از ستون جداکننده درون مبرد جمع شده و پس از میغان وارد جمع‌کننده کوچکی می‌شوند. اسید و ماده جامد از ته ستون جداکننده عبور می‌کند و برای دورریز<sup>۳</sup>، جمع‌آوری می‌شوند. در روش رنگ‌سنگی، مواد حاصل از تقطیر به طور مداوم با واکنشگر آلیزارین فلورین لانتانوم آبی مخلوط می‌شوند، بخار رنگی حاصل، از سل جریانی دستگاه رنگ‌سنگ که لوله‌ای با قطر mm ۱۵ است، عبور می‌کند و مقدار جذب در nm ۶۲۴ اندازه‌گیری می‌شود. در روش پتانسیومتری، مواد حاصل از تقطیر به طور مداوم با یک بافر مخلوط می‌شوند، مواد مخلوط شده از الکترود یون فلوراید جریانی می‌گذرد و اختلاف پتانسیل حاصل بر حسب میلی ولت اندازه‌گیری می‌شود. ایمپالس<sup>۴</sup> حاصل به یک ثبات منتقل می‌شود.

۴-۲ همه قطعات دستگاه به طور تجاری در دسترس بوده یا ممکن است با استفاده از سایر تجهیزات در دسترس تهیه شوند. آزمون را می‌توان در دستگاه‌های تجزیه‌گر شیمیایی خودکار موجود نیز انجام داد. جزئیات ساخت دستگاه ریز تقطیر در زیربند ۱۰-۶ شرح داده شده است.

- 
- 1- Coil  
2- Polytetrafluoroethylene  
3- Disposal  
4- Impulse

## ۵-۴ اصول عملیات

۱-۵-۴ سامانه رنگ‌سنجدی، مقدار جذب واکنشگر آلیزارین فلورین لانتانوم آبی با مقادیر خیلی کم فلوراید غیرآلی تغییر می‌یابد.

۲-۵-۴ سامانه پتانسیومتری، از آنجا که سامانه برای این روش مشابه روش رنگ‌سنجدی است، در مرحله تقطیر، همه کاتیون‌های مزاحم حذف می‌شوند. اسیدهای فرار باقی‌مانده را می‌توان با بافر تنظیم‌کننده قدرت یونی کل (TISAB)<sup>۱</sup> بافری کرد.

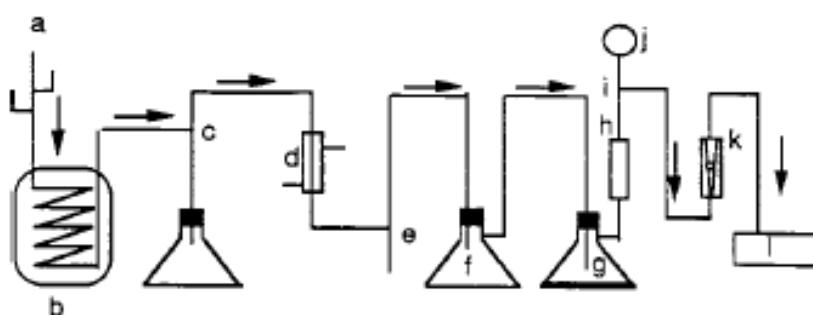
۳-۵-۴ سامانه تقطیر، از آنجا که فشار بخار HF زیاد است، در مقایسه با سایر اسیدهای مذکور در زیربند ۴-۴ با کارایی بیش‌تری تقطیر می‌شود. عوامل کنترل‌کننده کارایی تقطیر شامل: دما، غلظت اسید در پیچه تقطیر و خلا در سامانه می‌باشند. مقادیر زیادی از مواد جامد، به ویژه سیلیکات‌ها، سبب تاخیر در تقطیر می‌شوند. بنابراین، باید کمترین مقدار نمونه سبزیجات که حاوی مقدار مناسبی از فلوراید باشد، آنالیز شود. از آنجا که درستی نتایج به حصول مقدار کارایی تقطیر نمونه‌ها برابر با مقدار کارایی تقطیر محلول‌های استاندارد فلوراید مورد استفاده برای واسنجی بستگی دارد، شرایط مذکور باید به دقت کنترل شوند.

۴-۵-۴ کنترل دما در محدوده  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  با کمک دماسنجد و با همزدن حمام روغن انجام می‌شود. غلظت اسید طی تقطیر بستگی به تهیه نمونه‌های گیاهی در گستره  $0.1 \pm 0.01 \text{ g}$  و استفاده از  $100 \pm 10 \text{ mg}$  از CaO و  $0.1 \pm 0.01 \text{ g}$  از NaOH برای خاکستر کردن و ذوب هر نمونه دارد. خلا در سامانه با کمک جریان‌سنج و خلاسنجد کنترل می‌شود. هر تغییر مشخص در خلا (بیش‌تر از  $0.7 \text{ kPa}$ ) طی مدت زمان کوتاهی دلیل نشت یا وجود انسداد در سامانه می‌باشد. تقطیر باید هر روز در مقدار خلا یکسان انجام گیرد مگر این که برخی تغییرات دیگر در سامانه ایجاد شده باشد. لازم است که نسبت مناسبی بین جریان‌ها در خط‌مکش پسماند مایع و جامد پیچه تقطیر و خط‌مکش HF و بخار آب (به شکل ۱ مراجعه شود) در واحد تقطیر برقرار شود. تنظیمات به موقع بر روی دو جریان‌سنج باید انجام شود تا این نسبت ثابت حفظ شده و خلا بیش‌تری بر روی خط مکش بخار HF برقرار شود، به نحوی که هیچ مقداری از HF به خط پسماند مایع و جامد کشیده نشود یا مقدار کشیده شده خیلی جزئی باشد (برای آگاهی از شرح سامانه جریان‌ها به زیربند ۴-۳-۹ مراجعه شود).

1- Total Ionic Strength Adjustment Buffer

## ۵ مزاحمت‌ها

- ۱-۵ از آن‌جا که هوای محیط درون واحد ریزتقطیر مکش می‌شود، بنابراین آلاینده‌های هوابرد<sup>۱</sup> موجود در آزمایشگاه ممکن است نمونه‌ها را آلوده کنند. در صورت مواجهه با این مشکل، یک حباب خشک‌کن کوچک پر شده با گرانول‌های کلسیم کربنات را می‌توان به لوله ورودی هوای واحد ریزتقطیر وصل کرد.
- ۲-۵ در صورتی که پیچه تقطیر PTFE به طور مرتب تمیز نشود، مواد جامد درون آن تجمع یافته و حساسیت را کم خواهد کرد.
- ۳-۵ یون‌های سیلیکات، کلرید، نیترات و سولفات در غلظت‌های بالا ممکن است با یون فلوراید تقطیر شوند و هنگام تجزیه با بی‌رنگ کردن واکنشگر آلیارین فلورین لانتانوم آبی مزاحمت ایجاد کنند. یون فسفات تقطیر نمی‌شود و بنابراین مزاحمتی ایجاد نمی‌کند. فلزاتی مانند آهن و آلومینیوم تقطیر نمی‌شود و بنابراین مزاحمتی ایجاد نمی‌کند (بیشتر مواد تقطیر شده در روش پتانسیومتری مزاحمتی ایجاد نمی‌کنند). بیشینه غلظت‌های چندین آنیون رایج که در آن‌ها هیچ مزاحمت مشخصی مشاهده نشده است، در جدول ۱ ذکر شده است. غلظت سولفات نشان داده شده، بیشتر از رواداری تعریف شده برای مقدار معمول سولفوریک اسید به کار رفته در ریزتقطیر است. تعدادی از مواد، سبب بروز تغییراتی در میزان جذب در ۶۲۴ nm می‌شوند. مواد بالقوه مزاحم که به طور معمول در بافت‌های گیاهی یافت می‌شوند، عبارتند از: کاتیون‌های فلزی مانند آهن و آلومینیوم، آنیون‌های غیرآلی مانند فسفات، کلرید، نیترات و سولفات، و آنیون‌های آلی مانند فورمات و اگزالات. خوشبختانه، کاتیون‌های فلزی و فسفات غیرآلی در این سامانه تقطیر می‌شوند و مواد آلی با خاکستر کردن مقدماتی تخریب می‌شوند. باقی آنیون‌های غیرآلی فرار، چنانچه در مقادیر خیلی زیاد موجود باشند، ممکن است مزاحمت ایجاد کنند، زیرا به فرم اسیدی تقطیر می‌شوند. یون‌های هیدروژن، واکنشگر را به دلیل این که علاوه بر عوامل کمپلکس‌کننده خوب، یک شناساگر اسید – باز نیز می‌باشند، بی‌رنگ می‌کنند. برای کاهش مزاحمت‌های اسیدی، می‌توان از مقدار نسبتاً زیادی از بافر استات، علی‌رغم ایجاد اندکی کاهش در حساسیت، در محلول واکنشگر استفاده کرد.



راهنما:

$H_2SO_4$	بطری پسماند با	g	ورودی هوا	a
برج گاز خشک کن		h	پیچه تقطیر	b
T لوله	i		ستون جداکننده	c
خلاسنج	j		مبدل	d
جریان سنج	k		تله نمونه	e
پمپ خلا	l		بطری پسماند	f

شکل ۱- طرح شماتیک سامانه جریان هوا برای آنالیز فلوراید به روش نیمه خودکار

جدول ۱- بیشینه غلظت قابل تشخیص چند آنیون موجود در نمونه که در آن مزاحمت مشاهده نشده

رواداری مولاریته	آنیون مزاحم	ترکیب آزمون شده
2 E-2	$SO_4^{(2-)}$	$Na_2SO_4$
5 E-3	$SiO_3^{(2-)}$	$Na_2SiO_3$
1 E-3	$Cl^{(-1)}$	$NaCl$
3.8	$PO_4^{(3-)}$	$NaH_2PO_4$
5 E-3	$NO_3^{(-1)}$	$NaNO_3$

## ۶ وسایل

۱-۶ پمپ تقسیم‌کننده چند کاناله<sup>۱</sup>، با لوله‌های پمپ متناسب با هم، رابطه‌ای نوک به نوک<sup>۲</sup>، رابطه‌ای شیشه‌ای<sup>۳</sup> و صفحه چندراهه<sup>۴</sup>

- 1- Multichannel Proportioning Pump
- 2- Nipple connectors
- 3- Glass connectors
- 4- Manifold platter

۲-۶ بازدارندهای پالسی<sup>۱</sup>، برای جریان نمونه و واکنشگر آلیزارین فلورین لانتانوم آبی، هر کدام لوله‌ای با دیواره PTFE و طول ۳۰۵ mm و قطر داخلی ۰۸۹ mm می‌باشند. هر دو لوله هم فیلتر موثر برای واکنشگر و هم بازدارندهای پالسی هستند که یک ماه پس از استفاده باید دور انداخته شوند. انتهای خروجی لوله‌های بازدارنده به لوله‌های لاستیکی سیلیکون (با قطر داخلی ۰۲۰۶ cm) منتهی می‌شوند و سپس از یک طرف به لوله پمپ واکنشگر متصل می‌شوند و انتهای دیگر آن‌ها به یک قسمت h مانند وارد می‌شود که جریان نمونه و جریان واکنشگر را با هم مخلوط می‌سازد.

۳-۶ نمونه‌بردار خودکار، با پیمانه‌های پلاستیکی نمونه با گنجایش ۰۵ ml.

#### ۴-۶ تثبیت‌کننده ولتاژ

۵-۶ رنگ‌سنجد (برای روش رنگ‌سنجدی)، مجهر به سل جریان لوله‌ای ۱۵ mm و فیلترهای تداخل ۶۲۴ nm

۶-۶ آشکارساز الکترود انتخابی یونی، (برای روش پتانسیومتری) با الکترودهای جریان.

۷-۶ پمپ فشار و خلا چرخشی، که به صورت پیوسته روغن‌کاری می‌شود.

#### ۸-۶ ثبات

#### ۹-۶ گسترش‌دهنده دامنه

۱۰-۶ دستگاه ریزتقطیر، که طرح شماتیک آن در شکل ۲ نشان داده شده است. اجزای عمدۀ دستگاه ریزتقطیر شامل موارد زیر است:

۱۰-۱ بالن واکنش، با ظرفیت ۱۰۰۰ ml، با درپوش لبه مخروطی (قسمت A شکل ۲).

۱۰-۲ گیره لبه مخروطی بالن واکنش (قسمت B شکل ۲)

۱۰-۳ همزن مغناطیسی با سرعت متغیر (قسمت D شکل ۲).

۱۰-۴ دماسنجد - تنظیم‌کننده دما<sup>۲</sup>، با دامنه ۰°C تا ۲۰۰°C. مانند آشکارسازهای مقاوم به دما<sup>۳</sup>، ترمیستورها<sup>۴</sup> و دماسنجهای مایع در شیشه (قسمت C شکل ۲).

1- Pulse Suppressors

2- Temperature Measuring Device-Thermoregulator

3- Resistance temperature detectors

4- Thermistors

۶-۱۰-۵ جعبه کنترل دستگاه تقویت‌کننده الکترونیکی

۶-۱۰-۶ گرم کن<sup>۱</sup>، W ۵۰۰ قسمت F شکل ۲.

۶-۱۰-۷ لوله PTFE انعطاف‌پذیر، لوله TFE با ضخامت mm ۰,۸، قطر بیرونی mm ۴,۸. لوله‌ای با طول m ۱۴ به تکیه‌گاه سفتی پیچیده می‌شود با قطری که پیچه بتواند درون بالن واکنش (زیربند ۱-۱۰-۶) جاسازی شود. باید دقیق تا پیچ خوردگی در لوله اتفاق نیفتد.

۶-۱۰-۸ جریان سنج، با گستره ml ۰ تا ml ۵، با شیر کنترل سوزنی.

۶-۱۰-۹ خلاسنج، با گستره kPa ۰ تا .۳۴ kPa

۶-۱۰-۱۰ ستون ریز تقطیر، (قسمت G شکل‌های ۲ و ۳).

۶-۱۰-۱۱ جمع‌کننده مواد حاصل از تقطیر (قسمت L شکل‌های ۲ و ۳).

۶-۱۰-۱۲ مبرد با جریان آب (قسمت H شکل ۲).

۶-۱۰-۱۳ سیال تبادل گرما، برای بالن واکنش (زیربند ۱-۱۰-۶).

۶-۱۱ گرم خانه<sup>۲</sup>

۶-۱۲ آسیاب برش وایلی<sup>۳</sup>

۶-۱۳ بوته، با گنجایش ml ۴۰، از جنس نیکل، پلاتین یا آلیاژی مرکب از نیکل، کروم و آهن.

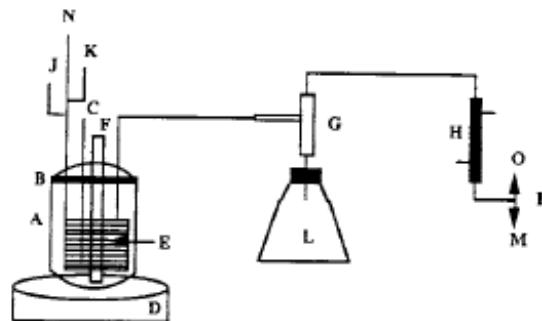
۶-۱۴ کوره مافلی

۶-۱۵ pH متر

1- Immersion Heater

2- Oven

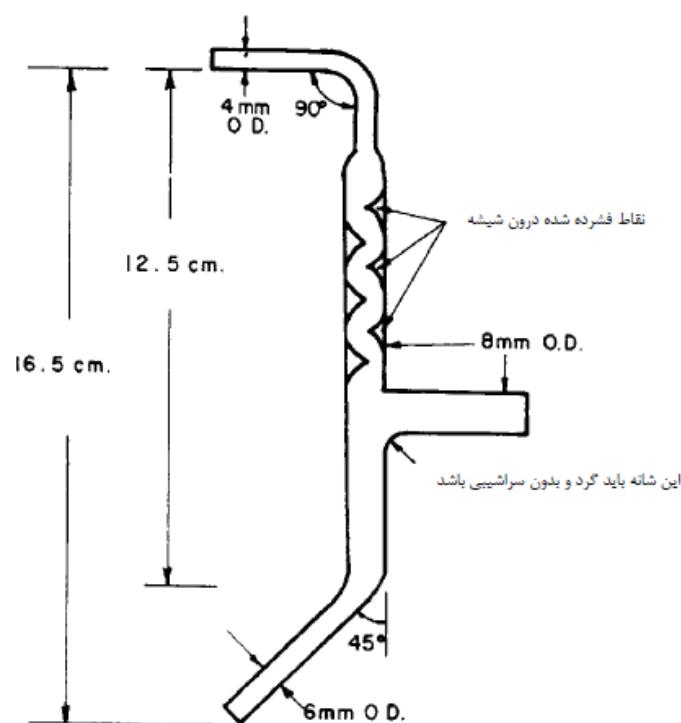
3- Wiley Cutting Mill



راهنمای:

تله نمونه	I	بالن واکنش، لبه‌دار، پوشش‌دار	A
ورودی نمونه	J	گیره لبه	B
ورودی اسید	K	دماسنجد - تنظیم‌کننده دما	C
تله پسماند	L	همز مغناطیسی با قابلیت تنظیم سرعت	D
لوله‌گذاری	M	لوله TFE انعطاف‌پذیر	E
ورودی هوا	N	گرم‌کن	F
سر تله نمونه	O	ستون جداکننده	G
		میرد با جریان آب	H

شکل ۲ - طرح شماتیک دستگاه ریز تقطیر نیمه خودکار



شکل ۳ - ستون ریز تقطیر

## ۷ مواد و/یا واکنشگرها

۱-۷ خلوص واکنشگرها، همه واکنشگرها باید از خلوص مناسب تجزیه‌ای برخوردار باشند.

۲-۷ آب، مورد استفاده مطابق آب درجه ۲ استاندارد ASTM D1193 باشد.

۳-۷ واکنشگرها برای اندازه‌گیری فلوراید به روش خودکار

۴-۳-۷ بافر استات (pH برابر با  $4_{/0}$ ، g ۶۰ سدیم استات سه آبه (زیربند ۱۴-۳-۷) را در ۵۰۰ ml آب حل کنید. ۱۰۰ ml استیک اسید (زیربند ۲-۳-۷) را اضافه کرده و تقریباً تا ۹۰۰ ml با آب رقیق کنید. pH را اندازه بگیرید و آن را با استفاده از NaOH (زیربند ۱-۱۶-۳-۷) یا استیک اسید (زیربند ۲-۳-۷) تا رسیدن pH به  $4_{/0}$  تنظیم کنید. سپس با آب به حجم ۱ l برسانید.

۵-۳-۷ استیک اسید، گلاسیال ( $sp\ gr=1_{/}06$ )

### ۳-۳-۷ استون

۶-۳-۷ محلول ذخیره آلیزارین فلورین آبی (کمپلکس‌ساز آلیزارین، ۳-آمینو - اتیل آلیزارین - ان، ان - دی استیک اسید)، M  $0_{/}01$ ، مقدار g  $0_{/}9634$  آلیزارین فلورین آبی را در حدود ۱۰۰ ml آب در بالن حجمی ۲۵۰ ml به حالت تعليق درآورید. مقدار ml ۲ از NH<sub>4</sub>OH (زیربند ۵-۳-۷) اضافه کنید و با تکان دادن ظرف مخلوط را هم بزنید تا آلیزارین فلورین آبی بهطور کامل حل شود. مقدار ml ۲ استیک اسید گلاسیال (زیربند ۲-۳-۷) را اضافه کنید. محلول را با آب تا ۲۵۰ ml رقیق کرده و در دمای  $4^{\circ}C$  نگهداری کنید.

۷-۳-۷ آمونیوم هیدروکسید، (NH<sub>4</sub>OH) ( $sp\ gr=0_{/}80$ )

۸-۳-۷ عامل مرطوب‌کننده، مقدار g ۵۰ از عامل مرطوب‌کننده را در ۱۰۰ ml آب از طریق حرارت دادن روی صفحه داغ حل کنید.

### ۷-۳-۷ بوتانول t

۹-۳-۷ CDTA (۱، ۲-سیکلو هگزیلن دی نیتریلو) - تترا استیک اسید

۱۰-۳-۷ محلول رقیق‌کننده، ml ۳۰ محلول استاندارد فلوراید  $100\ \mu g/g$  (زیربند ۱-۴-۷)، ml ۰۵ عامل مرطوب‌کننده (زیربند ۶-۳-۷) را مخلوط کرده و تا حجم ۱ l با آب رقیق کنید.

۱۰-۳-۷ واکنشگر ISA، ml ۲/۰ عامل مرطوب‌کننده (زیربند ۶-۳-۷) را به ۴/۰ از TISAB (زیربند ۱۹-۳-۷) اضافه کرده و مخلوط کنید.

۱۱-۳-۷ محلول ذخیره لانتانوم نیترات (M<sub>۰,۰۱</sub>)، مقدار ۲/۱۶۵۲ g لانتانوم نیترات شش آبه [La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O]، را درون بالن حجمی ml ۲۵۰ در آب حل کرده و به حجم برسانید.

۱۲-۳-۷ واکنشگر الکترود مرجع، ml ۱/۰ از محلول استاندارد فلوراید ۱۰۰ ppm (زیربند ۱-۴-۷) و ml ۰/۵ محلول بrij ۳۵ (زیربند ۶-۳-۷) را به بالن یک لیتری اضافه کنید. تا خط نشانه با TISAB (زیربند ۱۹-۳-۷) به حجم برسانید.

### ۱۳-۳-۷ سیلیکاژل

۱۴-۳-۷ سدیم استات سه آبه

۱۵-۳-۷ سدیم کلرید (NaCl)

۱۶-۳-۷ سدیم هیدروکسید (NaOH)

۱۱-۱۶-۳-۷ محلول سدیم هیدروکسید (N<sub>۵</sub>)، مقدار g ۲۲۰ از NaOH را در آب حل کرده، به حجم ۱ ml برسانید.

۱۷-۳-۷ سولفوریک اسید، غلیظ (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (sp gr=۱/۸۴)

۱۸-۳-۷ سولفوریک اسید، نوع تجزیه‌ای (کسر حجمی٪ ۵۰)، ml ۵۰۰ سولفوریک اسید (زیربند ۱۷-۳-۷) را با ml ۵۰۰ آب مخلوط کنید. پیش از استفاده سرد کنید.

هشدار- این مخلوط به شدت واکنش می‌دهد، بنابراین محلول را زیر هود تهیه و از محافظه‌های چشمی استفاده کنید.

۱۹-۳-۷ **باfr** TISAB، ml ۵/۷ از استیک اسید‌گلاسیال (زیربند ۲-۳-۷)، g ۵/۸ از NaCl (زیربند ۱۵-۳-۷) و g ۴/۰ از CDTA (زیربند ۸-۳-۷) را با ml ۵۰۰ آب مخلوط کنید. مخلوط را هم بزنید تا حل شود و NaOH (زیربند ۱۶-۳-۷-۱) را تا رسیدن pH بین ۵/۰ و ۵/۵ اضافه کنید. سپس محلول را سرد کرده و تا حجم یک لیتر رقیق کنید.

۲۰-۳-۷ واکنشگر آلیزارین فلوراید لانتانوم آبی، برای تهیه یک لیتر واکنشگر آلیزارین فلوراید لانتانوم آبی محلول های با مقادیر و ترکیب ذکر شده در زیر را با هم مخلوط کنید.

الف- ml ۳۰۰ بافر استات (زیربند ۷-۳-۱)؛

ب- ml ۲۴۴ آب (زیربند ۷-۲)؛

پ- ml ۳۰۰ استون (زیربند ۷-۳-۳)؛

ت- ml ۱۰۰ بوتانول (زیربند ۷-۳-۷)؛

ث- ml ۳۶ آلیزارین فلورین آبی (زیربند ۷-۳-۷)؛

ج- ml La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O ۲۰ (زیربند ۷-۳-۷)؛

چ- ۴۰ قطره عامل مرطوب کننده (زیربند ۷-۳-۶).

واکنشگر را درست پیش از استفاده، به مدت زمان ۱۰ min، تحت خلا قرار دهید تا هوای حل شده موجود از بین رود. واکنشگر کاری استفاده نشده در دمای C ۴ دست کم تا هفت روز پایدار است.

#### ۴-۷ استانداردها

۱-۴-۷ محلول های استاندارد فلوراید، مقدار ۰.۲۲۰۷ g از NaF خشک (که پیش از استفاده در خشکانه نگهداری شده است) را در آب حل کنید و به حجم ۱ برسانید. هر میلی لیتر از این محلول ذخیره حاوی ۱۰۰ µg فلوراید (۱۰۰ µg/g) است.

۱-۱-۴-۷ محلول سدیم فلوراید (۱۰ µg/g) NaF ۱۰۰ ml از محلول (۱۰۰ µg/g) (زیربند ۷-۴-۱) را به حجم یک لیتر برسانید.

۲-۴-۷ استانداردهای کاری، با برداشتن حجم های مناسبی از محلول سدیم فلوراید (زیربند ۷-۴-۱) هشت استاندارد کاری با غلظت نهایی (۰.۲ µg F/ml، ۰.۴ µg F/ml، ۰.۸ µg F/ml، ۱.۰ µg F/ml، ۱.۶ µg F/ml، ۲.۴ µg F/ml، ۳.۲ µg F/ml و ۴.۰ µg F/ml) تهیه کنید. به منظور یکسان سازی مقادیر به کار رفته در ذوب قلیایی نمونه های گیاهی خاکستر شده، در آنالیز های گیاهی هر ml ۱۰۰ محلول حاوی g از NaOH (زیربند ۷-۳-۱) و HClO<sub>4</sub> ۲۰ ml (زیربند ۷-۴-۳) می باشد. محلول های استاندارد برای آنالیز فلوراید نمونه های آب یا نمونه های هوای جذب شده در آب، با آب درست می شوند. محلول های ذخیره را در بطری های پلی اتیلنی تمیز در محل خنک نگهداری کنید. از آن جایی که نمونه های بافت گیاهی، پیش از

آنالیز تا حجم ۵۰ ml رقیق می‌شوند، استاندارد حاوی  $\mu\text{g}/\text{ml}$  ۲۰ فلوراید، معادل نمونه گیاهی حاوی  $\mu\text{g}$  ۱۰۰ فلوراید ( $\mu\text{g}/\text{ml} \times 50 \text{ ml} = 20 \mu\text{g}$ ) است.

۳-۴-۷ پرکلریک اسید، غلیظ، (%) (HClO<sub>4</sub>) (sp gr= ۱,۶۶) (۷۰ %)

۱-۳-۴-۷ محلول پرکلریک اسید (۱+۱)، HClO<sub>4</sub> ۲۵۰ ml (زیربند ۳-۴-۷) را تا حجم ۵۰۰ ml با آب رقیق کنید.

۵-۷ تتراسدیم اتیلن دیآمین تترا استات، (Na<sub>4</sub>EDTA) ۱ % (وزنی / حجمی)، g ۱ Na<sub>4</sub>EDTA را در ۹۹ ml آب حل کنید.

۶-۷ محلول بافت گیاهی، مقدار g ۰/۵ شوینده و g ۰/۵ Na<sub>4</sub>EDTA را در آب حل کنید و حجم آن را به یک لیتر برسانید.

۷-۷ واکنشگرها برای خاکستر کردن و ذوب قلیایی نمونه‌های گیاهی

۱-۷-۷ کلسیم اکسید (CaO)، با مقدار کم فلوراید و به صورت مشخص

۲-۷-۷ پارچه کتان

۳-۷-۷ اتانول یا پروپانول

۴-۷-۷ هیدروکلریک اسید، (چهار نرمال)، ۳۴۲ ml هیدروکلریک اسید غلیظ (sp gr= ۱,۱۹ HCl) را به حجم ۱ l برسانید.

۵-۷-۷ کیسه‌هایی از جنس کاغذ کرافت<sup>۱</sup>

۶-۷-۷ محلول فنل فتالئین (%)، مقدار g ۱ فنل فتالئین را در ۵۰ ml اتانول یا ایزوپروپانول حل کنید. سپس ۵۰ ml آب به آن اضافه کنید.

۷-۷-۷ کیسه‌های پلی پروپیلن، با رطوبت‌گیر

۸-۷-۷ محلول سدیم هیدروکسید (۱۰ %)، مقدار g ۱۰ از NaOH (زیربند ۱۶-۳-۷) را در آب حل کرده، خنک کنید و سپس با آب به حجم ۱۰۰ ml برسانید.

## ۸-۷ شرایط نگهداری محلول‌ها

۱-۸-۷ محلول‌های بافر استات (زیربند ۷-۳-۱) و بریچ ۳۵ (زیربند ۶-۳-۷) در دمای اتاق پایدار هستند. محلول‌های ذخیره آلیزارین فلورین آبی (زیربند ۴-۳-۷) و لانتانوم نیترات (زیربند ۱۱-۳-۷) در دمای  $4^{\circ}\text{C}$  تا مدت نامحدودی پایدار می‌باشند. واکنشگر کاری آلیزارین فلورین لانتانوم آبی (زیربند ۱۱-۳-۷) دست کم تا هفت روز در دمای  $4^{\circ}\text{C}$  پایدار می‌باشد. محلول‌های رقیق NaF (زیربند‌های ۱-۴-۷ و ۲-۴-۷) باید در بطری‌های پی‌اتیلنی در سرما نگهداری شوند و در حضور NaOH پایدار می‌باشند. نمونه‌های گیاهی خاکستر و ذوب شده در ظروف با درپوش تا مدت‌ها پایدارند. همه واکنشگرها به غیر از اسیدها و قلیاها غلیظ و حلال‌های آلی را می‌توان در یخچال نگهداری کرد. اجازه دهید محلول‌ها قبل از استفاده به دمای اتاق برسند.

## ۸ واسنجی و استانداردسازی

۱-۸ قسمت‌هایی از هر محلول واسنجی فلوراید  $\mu\text{g F/ml}$  ( $0,2, 0,4, 0,8, 1,0, 1,6, 2,4, 3,2, 4,0$ ) را به پیمانه نمونه  $8,5 \text{ ml}$  منتقل کنید. پیمانه‌های نمونه واسنجی را درون سینی نمونه به‌طور تصادفی قرار دهید. آنالیز را مطابق با زیربند ۳-۹ ادامه دهید. برای انجام هر سری نمونه‌ها، منحنی واسنجی باید روزانه تهیه شود.

۲-۸ پس از آنالیز محلول‌های واسنجی و ترسیم پیک‌ها به‌وسیله ثبات<sup>۱</sup>، خط پایه را قبل و بعد از آنالیز با یک خط مستقیم به هم وصل کنید. جذب هر پیک را ثبت کرده و جذب زمینه را از آن کم کنید. رگرسیون جذب خالص را نسبت به غلظت فلوراید بر حسب  $\mu\text{g/ml}$  به روش حداقل مربعات محاسبه کنید.

## ۹ روش اجرای آزمون

### ۱-۹ آماده‌سازی بافت‌های گیاهی برای آنالیز

۱-۱-۹ هدف از این روش، حذف فلوراید از بافت‌های سطحی بدون تغییر یافتن غلظت فلوراید در بافت‌های درونی است. شستشوی اولیه نمونه‌های گیاهی به استفاده موردنظر از جمعیت گیاهی که نمونه به آن تعلق دارد، بستگی دارد. برای مثال، در محصولات علوفه‌ای یا سایر گیاهان مدنظر برای مصرف علف‌خواران، علاوه بر فلوراید سطوح گیاهی، مقدار فلوراید موجود درون برگ‌ها نیز اهمیت دارد و باید در آنالیز گنجانده شود. برای سایر انواع گیاهان که فلوراید رسوب یافته بر روی سطوح برگ‌ها ممکن است با توجه به گیاه مهم نباشد، شستن سطوح پیش از آنالیز مطلوب است.

## ۲-۱-۹ معیارها

روش شستشوی استاندارد باید چندین معیار شستشو را برآورده کند:

الف- باید ساده و ملایم باشد؛

ب- باید فلوراید موجود در سطوح را به طور کمی حذف کند، به نحوی که فلوراید درونی اصلا خارج نشود؛

پ- نباید باقیماندهای، با احتمال ایجاد تداخل، در آنالیزی که قرار است متعاقبا انجام شود، بر جای گذارد.

ت- در موقعي که قرار است گیاه از نظر وضعیت مواد مغذی مورد آنالیز قرار گیرد، نباید منجر به خروج سایر عناصر درونی از آن شود.

۳-۱-۹ روش آزمون، بافت‌های تازه در پارچه کتان مربع شکلی قرار داده می‌شوند، انتهای مربع تا زده می‌شود و کل آن در گنجایه پلی‌اتیلن پر شده با محلول شستشوی بافت گیاهی (زیربند ۶-۷) به مدت ۵ s با تکان دادن آرام شسته می‌شود. پارچه حاوی بافت‌ها بیرون آورده شده و پس از چند ثانیه که آب آن خارج شد، در سه ظرف آب هر کدام به مدت ۱۰ s آبکشی می‌شود. بافت‌ها با استفاده از حوله‌های کاغذی خشک کن، خشک می‌شوند.

۱-۳-۱-۹ بافت شسته و خشک شده در کیسه کاغذی کرافت برچسب‌دار (زیربند ۷-۷) قرار داده می‌شود و در گرمخانه حداقل به مدت ۲۴ h ساعت در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  خشک می‌شود.

۲-۳-۱-۹ بافت‌های خشک شده را با آسیاب واپلی آسیاب کنید تا از الک با مش ۴۰ بگذرد. مواد الک شده جمع‌آوری و در گنجایه پلی‌اتیلن با درزگیر رطوبت (زیربند ۷-۷) قرار داده می‌شود.

## ۲-۹ روش خاکستر کردن و ذوب قلیایی<sup>۱</sup> بافت‌های گیاهی

۱-۲-۹ نمونه خشک شده را به طور کامل مخلوط کنید و بسته به میزان فلوراید، به دقت از  $0/1\text{ g}$  تا  $1/0\text{ g}$  درون بوته تمیز توزین کنید.

۲-۲-۹  $100 \pm 10\text{ mg}$  CaO (زیربند ۷-۷-۱) را به آن بیافزایید. مقدار کافی آب اضافه کنید تا دوغاب رقیقی تهیه شود و دو قطره فنل‌فتالین (زیربند ۷-۷-۶) را اضافه کنید. با میله پلاستیکی یا شیشه‌ای به طور کامل هم بزنید. مخلوط نهایی به طور یکنواخت قرمز رنگ خواهد شد و حین تبخیر تا خشکی، رنگ خود را حفظ خواهد کرد.

۱- Alkali Fusion

۳-۲-۹ بوته را بر روی صفحه داغ و تحت لامپ‌های مادون قرمز قرار دهید. لامپ‌های مادون قرمز را روشن کنید (صفحه داغ را روشن نکنید) تا همه مایع تبخیر شود. پس از آن صفحه داغ را روشن کنید و نمونه‌ها را تا یک ساعت بسوزانید.

۴-۲-۹ بوته را به کوره مافلی با دمای  $^{\circ}\text{C}$  ۶۰۰ منتقل کنید و اجازه دهید تا دو ساعت خاکستر شود.

هشدار - برای پرهیز از آتش‌سوزی، بوته‌های چینی را به طور در باز، در جلوی کوره مافلی به مدت در حدود ۵ min قرار دهید تا نمونه‌ها به خوبی نیم‌سوز شوند. سپس بوته‌ها را به درون کوره منتقل کنید.

۵-۲-۹ بوته‌ها را پس از خاکستر شدن (حداکثر هشت بوته در یکبار) خارج کنید، g  $(3 \pm 0.1)$  قرص‌های NaOH (زیربند ۳-۷-۱۶) را اضافه کنید و به صورت درسته، در کوره به مدت ۳ min قرار دهید.

هشدار - مراقب پرتاب شدن NaOH ذوب شده باشید. اگر نمونه از بوته پرت شده باشد، آن را دور بریزید. بوته‌ها را یک‌به‌یک خارج کنید و بچرخانید تا مواد جامد به حالت تعليق درآید و مواد ذوب شده کمی سفت شود. اجازه دهید بوته‌ها کمی سرد شود تا افزودن مقدار کمی آب منجر به پاشش نشود. دیواره‌های داخلی بوته‌ها را با آب ۱۰ ml تا ۱۵ ml شستشو دهید.

۶-۲-۹ پس از سرد شدن بوته‌ها و رسیدن به دمای اتاق، ماده ذوب شده را به وسیله لوله همزن پلی‌اتیلنی هم بزنید و با استفاده از آب به یک استوانه پلاستیکی ۵۰/۰ ml انتقال دهید. بوته را با ۲۰ ml محلول ۷۰ % HClO<sub>4</sub> (زیربند ۴-۷-۳-۱) آبکشی کرده و به لوله اضافه کنید. نمونه را با آب به حجم ۵۰ ml بررسانید.

۷-۲-۹ چند بوته شاهد را (۱ شاهد در مقابل هر ۱۰ نمونه) که حاوی همه واکنشگرهایست، تحت آزمون قرار دهید.

۸-۲-۹ تمیز کردن بوته‌ها، پس از استفاده از بوته‌ها، آن‌ها را بلا فاصله تمیز کنید. بوته‌های ساخته شده از آلیاژ نیکل، کروم و آهن را در محلول ۱۰ % NaOH به مدت یک شب بخیسانید. پس از آن با آب داغ بشوئید و با سیم ظرف‌شوابی بدون استفاده از صابون بسایید، سپس سه بار با آب معمولی و به دنبال آن سه بار دیگر با آب (زیربند ۷-۲) آبکشی کنید. پس از آن  $1/5$  ساعت در HCl (زیربند ۷-۷-۴) غوطه‌ور کنید، آن‌ها را دوباره، سه بار با آب معمولی و سه بار دیگر با آب (زیربند ۷-۲) آبکشی کنید. پیش از استفاده از بوته‌ها برای بررسی آلدگی، با آن‌ها یک آنالیز شاهد انجام دهید.

### ۳-۹ روش آنالیز خودکار نمونه‌ها

۳-۱-۳ تقطیر (به شکل‌های ۱ تا ۳ مراجعه شود)، همه سرعت‌های جریان ارائه شده در شکل‌های ۱ تا ۳ ارقام اسمی هستند. محلول‌های استاندارد فلوراید، نمونه‌های خاکستر شده و ذوب قلیایی شده، یا نمونه‌های تهیه شده از هوا در پیمانه‌های پلاستیکی ۸/۵ ml در بخش نمونه‌بردار قرار داده می‌شوند. وسیله نمونه‌بردار راهاندازی شده و نمونه از پیمانه با سرعت  $3/48 \text{ ml/min}$  همراه با هوا با سرعت  $0/42 \text{ ml/min}$  پس از

خمیدگی نمونهبردار (۳/۹۰ ml=۴۲ ml-۰,۴۸ ml) از طریق ورودی نمونه به درون دستگاه تقطیر (قسمت j شکل ۲) پمپ میشود.٪ ۵۰ محلول H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (زیربند ۱۸-۳-۷) با سرعت ۲/۵۰ ml/min از ورودی اسید (قسمت k شکل ۲) پمپ میشود. اسید و جامدات خاکستر شده درون بالن پسماند (قسمت l شکل ۲) میریزند و پس از انجام آزمون دور ریخته میشوند. مواد حاصل از تقطیر از تله نمونه با سرعت ۲/۵۰ ml/min از لوله PTFE با قطر داخلی ۱/۳۵ mm (قسمت M شکل ۲) پمپ میشوند و سرعت هوا به میزان ۰,۴۲ ml/min تنظیم میشود. هوا از ورودی (قسمت N شکل ۲) وارد سیستم میشود و از قسمت فوقانی تله نمونه (قسمت O شکل ۲) خارج میشود.

**۲-۳-۹ آنالیز رنگسنجد** (به شکل ۴ مراجعه شود)، از جریان نمونه با سرعت ۰,۳۲ ml/min مجدد نمونهگیری میشود و باقیمانده نمونه به قسمت پسماند منتقل میشود. جریان مجدد نمونهگیری شده با محلول رقیقکننده (زیربند ۹-۳-۷) با سرعت ۰,۸۰ ml/min مخلوط میشود و سرعت هوا به مقدار ۰,۴۲ ml/min تنظیم میشود. مخلوط حاصل، از پیچه مخلوطکننده پلیکلرو تریفلورو-اتیلن عبور میکند و واکنشگر آلیزارین فلوراید لانتانوم آبی (زیربند ۲۰-۳-۷) به وسیله لوله سیلیکونی با سرعت ۱,۲۰ ml/min پمپ میشود و نمونهگیری دوباره از لوله سیلیکونی با سرعت ۰,۲۳ ml/min انجام میشود. واکنشگر آلیزارین فلوراید لانتانوم آبی را پیش از مخلوط کردن با نمونه از فیلتر قرار داده شده در مسیر عبور دهید. به منظور تامین زمان لازم برای مخلوط شدن کامل نمونه با واکنشگر و ایجاد رنگ، دو جریان مایع با هم مخلوط شده و از دومین پیچه پلیکلرو تریفلورو اتیلن عبور داده میشوند. سپس جریان واکنشگر از قسمت حبابزدا، یعنی جایی که بخش کوچکی از جریان نمونه در آن (همراه با حبابهای هوا) حذف میشود، عبور میکند و به قسمت پسماند منتقل میشود. باقیمانده جریان نمونه از سل جریان لولهای ۱۵ mm رنگسنجد عبور میکند و مقدار جذب در ۶۲۴ nm اندازهگیری میشود. جریان نمونه درون سل جریان و بازدارنده پالسی شیشهای با لوله سیلیکون با سرعت ۱,۴۰ ml/min کشیده میشود. نتیجه بر روی ثبات نمودار ترسیم میشود. فاصله زمانی از نمونهبرداری تا ظهور پیک در ثبات نمودار حدود ۵ min است.

**۳-۹ آنالیز پتانسیومتری** (به شکل ۵ مراجعه شود)، جریان نمونه (از زیربند ۳-۹-۱) دوباره با سرعت ۱,۲۰ ml/min نمونهبرداری میشود و جریان باقیمانده روانه قسمت پسماند میشود. جریان دوباره نمونهبرداری شده با واکنشگر ISA (زیربند ۱۰-۳-۷) با سرعت ۰,۸۰ ml/min و سرعت هوای ۰,۴۲ ml/min مخلوط میشود. جریان مخلوط شده از پیچه مخلوطکننده پلیکلرو تریفلورو-اتیلن عبور داده میشود تا از کامل شدن اختلاط در جریان اطمینان حاصل شود. جریان مخلوط شده سپس وارد قسمت حبابزدا میشود و هوا و مازاد نمونه وارد قسمت پسماند میشود. جریان نمونه که حبابزدایی شده وارد الکترود فلوراید مرجع جریان میشود. واکنشگر الکترود مرجع (زیربند ۱۲-۳-۷) با سرعت ۱,۰ ml/min پمپ میشود و از الکترود فلوراید مرجع جریان عبور میکند. پسماند از هر دو الکترود با سرعت ۰,۸۰ ml/min نمونهبرداری میشود و به قسمت پسماند پمپ میشود.

**۴-۳-۹** شرح سامانه جریان هوا (به شکل ۱ مراجعه شود)، هوا درون لوله ورودی هوا (قسمت a شکل ۱) که پیش از پیچه ریزتقطیر PTFE (قسمت b شکل ۱) قرار دارد، کشیده می‌شود. هوا از قسمت b به ستون جداکننده (قسمت c شکل ۱) رانده می‌شود که در نتیجه آن جریان هوا از مبرد (با جریان آب) (قسمت d شکل ۱) و تله نمونه (قسمت e شکل ۱) به بطری پسمند (قسمت f شکل ۱) منحرف می‌شود. سپس هوا از لوله شیشه‌ای به قطر داخلی  $3/2\text{ mm}$  که در جهت عکس سطح محلول  $\text{H}_2\text{SO}_4$  غلیظ (زیربند ۱۷-۳-۷) موجود در بطری پسمند (قسمت g شکل ۱) است، عبور می‌کند. هوا که رطوبت آن به طور جزئی خشک شده است از برج گاز خشک کن (قسمت h شکل ۱) حاوی ۴۵۰ سیلیکاژل (زیربند ۱۷-۳-۷) می‌گذرد. هوای خارج شده از قسمت خروجی برج خشک کن وارد لوله T (قسمت i شکل ۱) می‌شود که به آن خلاسنج (قسمت j شکل ۱)  $34\text{ kPa}$  تا  $0\text{ kPa}$  متصل است، از جریان‌سنجد (قسمت k شکل ۱)  $0\text{ l/min}$  تا  $1\text{ l/min}$  و سپس از پمپ خلا (قسمت l شکل ۱) عبور می‌کند.

**۴-۳-۹** روش راهاندازی، آب مبرد را باز کنید. رنگ‌سنجد را روشن کنید. چند راهه را در پمپ تقسیم کننده قرار دهید و پمپ را روشن کنید. پمپ خلا را روشن کنید و میزان جریان را تنظیم کنید. موتور همزن در واحد ریزتقطیر را روشن کنید. خطوط را به محلول  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (زیربند ۱۸-۳-۷) و واکنشگر آلیزارین لانتانوم آبی (زیربند ۲۰-۳-۷)، محلول رقیق کننده (زیربند ۹-۳-۷) و بطری‌های آب واکنشگر متصل کنید. در مورد روش پتانسیومتری، خطوط را به TISAB (زیربند ۱۹-۳-۷) و واکنشگر الکترود مرجع (زیربند ۱۲-۳-۷) وصل کنید. لوله نمونه‌برداری واحد نمونه‌بردار را در مخزن آب قرار دهید. اجازه دهید دستگاه به حالت تعادل برسد تا حمام روغن در واحد ریزتقطیر به  $170^{\circ}\text{C}$  برسد. از ایمن بودن همه اتصالات لوله، اطمینان حاصل کنید. جریان‌سنجد کنترل کننده تقطیر را (قسمت k در شکل ۱) در  $1\text{ l/min}$  تنظیم کنید. مواد حاصل از تقطیر باید اکنون تله نمونه را پر کند. جریان‌سنجد (قسمت k در شکل ۱) را دوباره تنظیم کنید تا مقدار بر روی خلاسنج  $17\text{ kPa}$  تا  $20\text{ kPa}$  باشد. تجهیزات را با آزمون و خطا به طور رضایت‌بخشی تنظیم کنید. پس از تعیین مقادیر قابل قبول، بسیار مهم است که این تنظیمات به صورت روزانه حفظ شود. نباید هیچ‌گونه حباب هوایی در سامانه تجزیه‌ای در نقطه تلاقی واکنشگر آلیزارین فلورین لانتانوم آبی و جریانات حاصل از تقطیر وجود داشته باشد. ثبات نمودار را روشن کرده، خط مینا را در سطح مطلوبی تنظیم کنید و اجازه دهید برای چند دقیقه خط مینا دریافت شود تا اطمینان حاصل شود که همه اجزا به طور مناسب کار می‌کنند. محلول‌های استاندارد فلوراید را به پیمانه‌های پلاستیکی  $8/5\text{ ml}$  منتقل کنید و در نمونه‌بردار قرار دهید. آخرین نمونه استاندارد را از نمونه‌های نامعلوم با یک پیمانه حاوی آب جدا کنید. نمونه‌بردار را برای ۲۰ نمونه در ساعت با نسبت نمونه به آب به مقدار ۱ به ۳ برنامه‌ریزی کنید. نمونه‌بردار را روشن کنید. محلول‌های واسنجی را قبل و بعد از هر مجموعه‌ای از نمونه‌ها که روزانه تجزیه می‌شوند، آنالیز کنید.

**۴-۳-۹** روش خاموش کردن، ثبات نمودار را خاموش کنید. مسیر واکنشگر  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (زیربند ۱۸-۳-۷) را قطع کنید و در آب قرار دهید. در مورد روش رنگ‌سنجدی، خط واکنشگر آلیزارین لانتانوم آبی (زیربند

۲۰-۳-۵) را قطع کنید و در محلول ۱٪ از EDTA به مدت ۱ min قرار دهید. خط را به واکنشگر آب انتقال دهید و اجازه دهید آب از سامانه به مدت ۵ min عبور کند یا تا زمانی که هیچگونه رنگی در خطوط باقی نماند. در مورد روش پتانسیومتری، خط نمونه‌گذاری دوباره را قطع کنید و ۱۰ mg/l از فلوراید (زیربند ۱-۴-۷) را درون جریان نمونه به مدت ۵ min پمپ کنید. سپس خطوط پسماند را پیش از برداشتن صفحه فلزی پمپ بیندید. لوله TFE (زیربند ۶-۱۰-۶) پیچه تقطیر را با کشیدن ۱۰ ml تا ۲۰ ml از هیدروکلریک اسید چهار نرمال (زیربند ۷-۷-۷) درون لوله ورودی هوا و درون پیچه تمیز کنید. به دنبال آن یک آبکشی کامل با آب را انجام دهید. گرمکن و موتور همزن را در واحد ریزتقطیر خاموش کنید. پمپ خلا را نیز خاموش کنید. چند راهه لوله پمپ را آزاد کنید. آب مبردها را قطع کنید.

### ۷-۳-۹ حفظ و نگهداری

۱-۷-۳-۹ لوله‌های پمپ را پس از h ۲۰۰ کار یا حتی زودتر از این مدت، چنانچه سخت و غیرقابل انعطاف یا پهنه شده باشند، تعویض کنید.

۲-۷-۳-۹ هنگامی که رنگ آبی دو سوم سیلیکاژل (زیربند ۳-۷-۱۳) در هر گنجایه از بین رفته باشد، آن را احیا کنید.

۳-۷-۳-۹ پمپ‌های تقسیم را یک بار در ماه روغن‌کاری کنید و هر ماه بازده ثبات را بررسی و تنظیم کنید.

۴-۷-۳-۹ همه لوله‌های حاوی واکنشگرها را پس از هر روز آزمون با محلول Na<sub>4</sub>EDTA و سپس با آب تمیز کنید.

۵-۷-۳-۹ هنگامی که از لوله‌های پمپ استفاده نمی‌شود، آن‌ها را در وضعیت آزاد قرار دهید.

### ۸-۳-۹ روش کنترل

۱-۸-۳-۹ همیشه برآورده از میزان آلودگی واکنشگرها و تجهیزات با فلوراید داشته باشید. بوته‌ها را بدون نمونه و با استفاده از همه واکنشگرها (طبق روش کلی به دلیل حضور فراگیر فلوراید) آزمون کنید. آلودگی از نمونه‌های آنالیز شده قبلی حاصل از کوره مافلی آلوده و واکنشگرها می‌تواند شناسایی شده و اقدامات اصلاحی در مورد آن‌ها انجام شود. ارقام شاهد بیش از ۵ µg فلوراید به عنوان شاهدی برای آلودگی در نظر گرفته می‌شود. دو آزمون شاهد برای هر دسته از نمونه‌های مورد آنالیز (تقریباً دو شاهد برای ۴۰ نمونه) انجام دهید.

۲-۸-۳-۹ گاهگاهی منحنی واسنجی خاصی را با افزودن مقادیر مشخصی از محلول NaF از میکروبورت به حجم‌های معینی از بافت‌ها با مقدار کم فلوراید، تهیه کنید. بازیابی فلوراید افروده شده باید  $(100 \pm 10)\%$  باشد. ارقام کم، نشانگر افت فلوراید و ارقام بالاتر نشانگر آلودگی است.

۳-۸-۳-۹ گاهگاهی مقادیر مختلفی (g/۱۰ تا g/۱) از نمونه گیاهی حاوی  $\mu\text{g/g}$  ۵۰ تا  $\mu\text{g/g}$  ۶۵ فلوراید را آنالیز کنید. ارتباط خطی باید بین فلوراید یافته شده و مقادیر بافت‌های برداشته شده وجود داشته باشد. ارتباط غیرخطی ممکن است نشان‌دهنده وجود برخی اجزای بافت باشد که سبب به تاخیر افتادن تقطیر می‌شوند یا در ایجاد رنگ مزاحمت ایجاد می‌کنند.

۴-۸-۳-۹ منحنی‌های واسنجی را حداقل دو بار در روز تکرار کنید تا تغییرات کوچکی که ممکن است در کارایی تقطیر به وجود آید، تصحیح شود.

۵-۸-۳-۹ در صورتی که نسبت جذب نمونه به نمونه از پنج به یک بیشتر شود، نمونه شاهد آب بین نمونه‌های بالا و پایین قرار داده می‌شود.

### ۹-۳-۹ عیوب یابی

۱-۹-۳-۹ بسیاری از مشکلات احتمالی در تقطیر و آنالیز فلوراید به صورت بی‌نظمی‌هایی در ثبات نمودار ظاهر می‌شوند. نوسان‌های نامنظم در خط مبنا ممکن است از عوامل زیر ناشی شود:

- نوسانات شدید فشار در جریان مایع؛
- حباب‌های هوایی که از سل جریان در فوتومتر عبور می‌کنند؛
- زدایش رنگ واکنشگر با انتقال زیاد سولفوریک اسید اضافی طی تقطیر یا ناکافی بودن بافر در واکنشگر.

نوسانات شدید فشار ممکن است ناشی از عوامل زیر باشند:

- لوله‌های معیوب پمپ؛
- فقدان بازدارنده‌های نوسانات، یا وجود بازدارنده‌های نوسانات که به گونه نامناسب درست شده‌اند یا به‌طور نامناسب قرار گرفته‌اند.

حباب‌های هوا در سل جریان فوتومتر ممکن است ناشی از فقدان مجرای فرعی زداینده حباب، انسداد در لوله پمپ واکنشگر یا تخلیه دوره‌ای تله نمونه باشند. مورد آخر در مواردی ایجاد می‌شود که جریان هوا در تله تقطیر خیلی زیاد باشد. انتقال اضافی سولفوریک اسید می‌تواند ناشی از بالا بودن دمای حمام روغن، غلظت نامناسب سولفوریک اسید یا خلا بسیار زیاد در سامانه باشد. نوسانات یا بی‌تعادلی‌ها در میزان خلا یا میزان جریان هوا در سامانه‌های تقطیر یا پسماند سبب ایجاد بی‌نظمی‌هایی در خط مبنا می‌شوند. تنظیم نامناسب

جريان سنج، هواي به دام انداخته شده در لوله يا نشت و انسداد در سامانه بهتر است بررسی شود، چون مسبب احتمالي اين نوع مشكلات هستند.

**۲-۹-۳-۹** پيك‌های نامتقارن، پيك‌های دوگانه، يا پيك‌های شانه‌دار ممکن است به دلایل زير ناشی شوند: بي‌نظمی‌های خط مبنا، مواد مزاحم موجود در نمونه يا واکنشگرهای ناخالص، غلظت ناکافی بافر، يا مقادیر زياد ماده جامد در پیچه تقطیر. حضور يا تجمع مواد جامد اضافی ممکن است ناشی از جريان ناکافی  $H_2SO_4$ ، زياد بودن مقدار نمونه، مقادير زياد کلسیم اکسید يا سدیم هیدروکسید در نمونه، سوسپانسیون ناکافی ذرات در نمونه‌ها يا تقسیم‌بندی نامناسب جريان هوا در مجرای نمونه باشد.

**۳-۹-۳-۹** تجدیدپذيری ضعیف از عوامل زير ناشی می‌شود: جمع‌آوري نامناسب نمونه، لوله‌های پمپ معیوب، شستشوی ناکافی پیچه‌های تقطیر بين آنالیز نمونه‌ها، انحراف‌های بزرگ در دما و غلظت اسید، يا جريان هوا در پیچه تقطیر، يا تغييرات در خلا بر روی سامانه‌های پسماند.

## ۱۰ روش محاسبه

**۱-۱۰** مقدار فلورايد در نمونه مطابق با معادله ۱ محاسبه می‌شود:

$$F_T = F_s V_s D / W_s \quad (1)$$

كه در آن:

$F_T$  غلظت فلورايد در نمونه، برحسب  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ؛

$F_s$  غلظت فلورايد در نمونه نامعلوم به دست‌آمده از منحنی واسنجی، برحسب  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ؛

$V_s$  حجم نمونه نامعلوم، به طور معمول  $50 \text{ ml}$ ؛

$D$  فاكتور رقت به کار رفته هنگامي که غلظت فلورايد در نمونه نامعلوم بالاتر از منحنی استاندارد قرار می‌گيرد. برای مثال اگر نمونه اولیه از  $50 \text{ ml}$  تا  $100 \text{ ml}$  رقيق شود،  $D$  معادل ۲ خواهد بود؛

$W_s$  جرم نمونه برداشته شده برای آنالیز، برحسب  $\text{g}$ .

يادآوري - همه نمونه‌های گياهي باید با محلولي حاوي  $6 \text{ g}$  از  $\text{NaOH}$  و  $40 \text{ ml}$   $\text{HClO}_4$ ٪  $70$ ٪  $(1+1)$  (زيربند ۴-۳-۱) در هر  $100 \text{ ml}$  رقيق شوند. اگر نمونه‌اي رقيق شده باشد،  $D$  را از معادله حذف کنيد.

**۲-۱۰** نمونه‌های اتمسفری، غلظت فلورايد را بر حسب  $\text{mg}/\text{ml}$  از منحنی واسنجی مطابق زيربند ۸ محاسبه کنيد. ميزان فلورايد اتمسفری را با محاسبه مقدار فلورايد در نمونه هواي اوليه و تقسيم آن بر حجم هواي نمونه‌داری شده و تصحيح شده نسبت به شرایط استاندارد با استفاده از معادله ۲ محاسبه کنيد:

$$F_a = (F_s V_s) 1000 / V_a \quad (2)$$

که در آن:

$F_a$  غلظت فلوراید در اتمسفر، برحسب  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

$F_s$  غلظت فلوراید در محلول نمونه، برحسب  $\mu\text{g}/\text{ml}$

$V_s$  حجم نمونه هوا، تصحیح شده تا  $101/3 \text{ kPa}$  و  $25^\circ\text{C}$

۱۰۰۰ فاکتور تبدیل  $L$  به  $\text{m}^3$

## ۱۱ دقت و اریبی

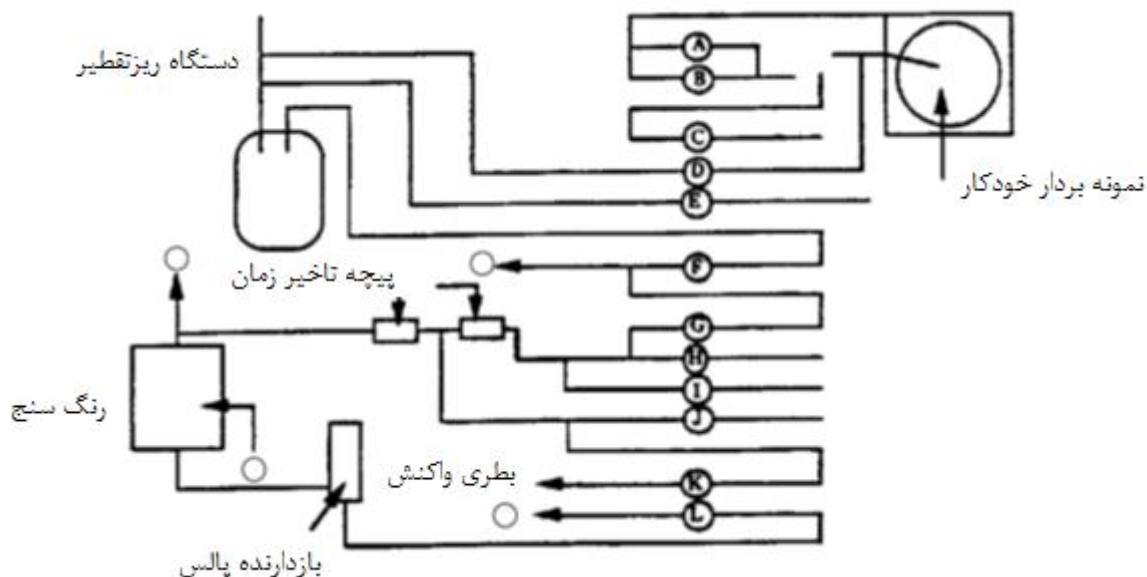
### ۱-۱۱ کلیات

هر آزمایشگاه به طور ادواری آزمون‌های مذکور (زیربند ۹-۸-۱) را طبق طرح تضمین کیفیت آزمایشگاه انجام می‌دهد. برای آگاهی از استقرار طرح تضمین کیفیت به استاندارد ASTM D3614 مراجعه شود. درجه دقت و اریبی حاصل در یک آزمایشگاه ممکن است شاخص مناسب و درستی برای سایر آزمایشگاه‌ها نباشد، زیرا بیشتر به صحت هر روش تجزیه‌ای چند مرحله‌ای که انجام می‌شود، بستگی خواهد داشت. تغییرات گسترده در نتایج حاصل از مطالعه جامع بین ۳۱ آزمایشگاه موکد اهمیت روش‌های با کارایی مناسب است. خطای استاندارد یک اندازه‌گیری مجزا، بسته به بافت گیاهی مورد استفاده و مقدار فلوراید موجود، بین  $2 \mu\text{g}$  و  $8 \mu\text{g}$  است. با مقادیر زیادتر فلوراید، انحراف استاندارد افزایش می‌یابد، گرچه ضریب تغییر (انحراف استاندارد بیان شده به صورت درصد مقدار فلوراید) کاهش می‌یابد. ضریب تغییر بین  $20 \text{ ppm}$  و  $100 \text{ ppm}$  فلوراید به طور معمول کمتر از  $10\%$  است. آنالیز مقدار فلوراید از بافت‌های حاوی مقدار زیادی از سیلیکات (علف‌ها) همواره مشکل می‌باشد و انحراف استاندارد نتایج اندازه‌گیری‌های تکراری در مورد بافت‌های علف باغ بیشتر از آنالیز سایر بافت‌ها بوده است. اصلاحات اخیر در روش آزمون برای انتقال و تقطیر نمونه‌ها، آنالیز علف‌ها را بهبود داده است.

### ۲-۱۱ اریبی

از آنجا که روش‌های مستقیمی برای تعیین اریبی در این روش آزمون مشخص نشده است، از روش‌های غیرمستقیم استفاده می‌شود. ۱۸۰ اندازه‌گیری از چهار بافت (ذرت، گلایول، یونجه و علف باغ) انجام شده است. در محدوده‌های تجدیدپذیری نتایج، آنالیزهای متعدد رگرسیون خطی تفاوت‌های معنی‌داری را از خطی بودن (که از اضافه کردن مقادیر متفاوتی از فلوراید به دست آمده بودند) نشان نداد. علاوه بر این، اثرات

معنی‌داری از درجه دوم نیز وجود نداشت. خطاهای سیستماتیک معنی‌داری وجود نداشته زیرا مقادیر عرض از مبدأ یافت شده ( $2,17 \mu\text{g}$ - $3,97 \mu\text{g}$ ) تفاوت معنی‌داری نداشتند.

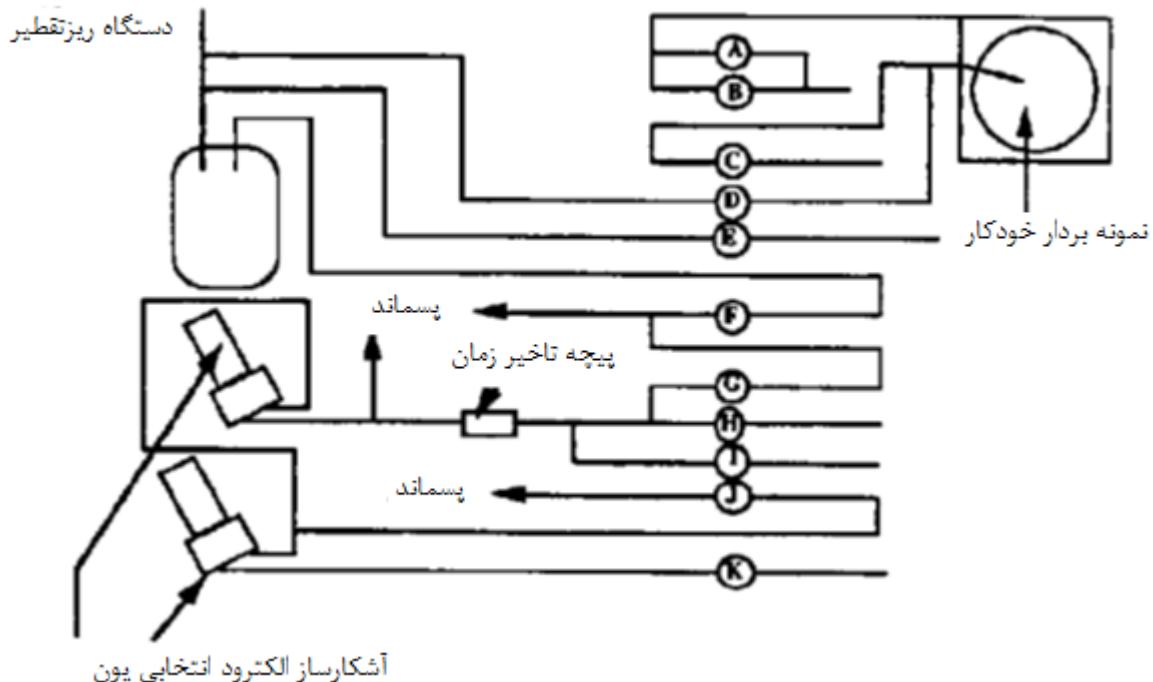


راهنمای:

پسماند

سرعت جریان ml/min	واکنشگر	لوله	سرعت جریان ml/min	واکنشگر	لوله
۰,۳۲	نمونه	G	۳,۹۰	آب	A
۰,۴۲	هوای	H	۱,۶۰	آب	B
۰,۸۰	رقیق کننده (زیریند ۳-۷-۹)	I	۰,۴۲	هوای	C
۱,۲۰	آلیزارین (زیریند ۷-۳-۲۰)	J	۳,۹۰	نمونه	D
۰,۲۳	پمپ مجدد	K	۲,۵۰	$\text{H}_2\text{SO}_4$	E
۱,۴۰	پسماند	L	۲,۵۰	نمونه برداری مجدد	F

شکل ۴- روش رنگ‌سنجی نیمه خودکار



راهنمای:

سرعت جریان ml/min	واکنشگر	لوله	سرعت جریان ml/min	واکنشگر	لوله
۱/۲۰	نمونه	G	۳/۹۰	آب	A
۰/۴۲	هوای	H	۱/۶۰	آب	B
۰/۸۰	ISA (زیربند ۷-۳-۱۰)	I	۰/۴۲	هوای	C
۰/۸۰	پسماند الکترود	J	۳/۹۰	نمونه	D
۰/۱۰	الکترود مرجع	K	۲/۵۰	$\text{H}_2\text{SO}_4$	E
			۲/۵۰	نمونه برداری مجدد	F

شکل ۵- روش پتانسیومتری نیمه خودکار

## کتابنامه

- [1] Belcher, R., and West, T. S., "A Comparative Study of Some Lanthanum Chelates of Alizarin Complexan as Reagents for Fluoride," *Talanta*, Vol 8, 1961, p. 863.
- [2] Jacobson, J. S., McCune, D. C., Weinstein, L. H., Mandl, R. H., and Hitchcock, A. E., "Studies on the Measurement of F in Air and Plant Tissues by the Willard-Winter and Semiautomated Methods," *Journal of the Air Pollution Control Association*, Vol 16(7): 1966, pp. 367–371.
- [3] Mandl, R. H., Weinstein, L. H., Jacobson, J. S., McCune, D. C., and Hitchcock, A. E., "Simplified Semiautomated Analysis of Fluoride," Proceedings Technicon Symposium "Automation in Analytical Chemistry," New York, Sept. 8, 1965, 1966, pp. 270–273.
- [4] Skeggs, L. T., Jr., "An Automatic Method for Colorimetric Analyses," *American Journal of Clinical Pathology*, Vol 28, 1957, pp. 311–322.
- [5] Weinstein, L. H., Mandl, R. H., McCune, D. C., Jacobson, J. S., and Hitchcock, A. E., "A Semiautomated Method for the Determination of Fluorine in Air and Plant Tissues," *Contributions Boyce Thompson Institute*, Vol 22, 1963, pp. 207–220.
- [6] Weinstein, L. H., Mandl, R. H., McCune, D. C., Jacobson, J. S., and Hitchcock, A. E., "Semiautomated Analysis of Fluoride in Biological Materials," *Journal of Air Pollution Control Association*, Vol 15, 1965, pp. 222–225.
- [7] Yamamura, S. S., Wade, M. A., and Sikes, J. H., "Direct Spectrophotometric Fluoride Determination," *Analytical Chemistry*, Vol 34, 1962, pp. 1308–1312.
- [8] Arkley, T. H., Munns, D. H., and Johnson, C. M., "Preparation of Plant Tissues for Micronutrient Analysis. Removal of Dust and Spray Contaminants," *Journal of Agricultural Food Chemists*, Vol 8, 1960, pp. 318–320.
- [9] Boynton, D., Cain, J. C., and Compton, O. C., "Soil and Season Influences on the Chemical Composition of MacIntosh Apple Leaves in New York," *Proceedings of the American Society of Horticultural Science*, Vol 44, 1944, pp. 5–24.
- [10] Cameron, S. H., Mueller, R. T., Wallace, A., and Sartori, E., "Influence of Age on Leaf Season of Growth, and Fruit Production on the Size and Inorganic Composition of Valencia Orange Leaves," *Proceedings of the American Society of Horticultural Science*, Vol 60, 1952, pp. 42–50.
- [11] Chapman, H. D., and Brown, S. M., "Analysis of Orange Leaves for Diagnosing Nutrient Status with Reference to Potassium," *Hilgardia*, Vol 19, 1950, pp. 501–539.  
Skeggs, L. T., Jr.,
- [12] Jacobson, J. S., and McCune, D. C., "An Interlaboratory Study of Analytical Techniques for Fluoride in Vegetation," *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, Vol 52, 1966, pp. 894–899
- [13] Jacobson, J. S., and McCune, D. C., "An Interlaboratory Study of Analytical Techniques for Fluoride in Vegetation," *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, Vol 52, 1969, pp. 894–899.

- [14] Jacobson, L., and Obertli, J. J., "The Relation between Iron and Chlorophyll Contents in Chlorotic Sunflower Leaves," *Plant Physiology*, Vol 20, 1945, pp. 233–245.
- [15] Nicolas, D. J. D., Lloyd-Jones, C. P., and Fisher, D. J., "Some Problems Associated with Determining Iron in Plants," *Nature*, Vol 177, 1956, pp. 336–337.
- [16] Nicolas, D. J. D., Lloyd-Jones, C. P., and Fisher, D. J., "Some Problems Associated with Determining Iron in Plants," *Plant Soil*, Vol 8, 1957, pp. 367–377.
- [17] Parberry, N. H., "Mineral Constituents in Relation to Chlorosis of Orange Leaves," *Soil Science*, Vol 39, 1935, pp. 35–45.
- [18] Steyn, W. J. A., "Leaf Analysis Errors Involved in the Preparation Phase," *Journal of Agricultural Food Chemistry*, Vol 7, 1959, pp. 344–348.
- [19] Taylor, G. A., "The Effectiveness of Five Cleaning Procedures in the Preparation of Apple Leaf Samples for Analysis," *Proceedings of the American Horticultural Society*, Vol 67, 1956, pp. 5–9.
- [20] Thorne, D. W., and Wallace, A., "Some Factors Affecting Chlorosis on High-Lime Soils. I. Ferrous and Ferric Iron," *Soil Science*, Vol 57, 1944, pp. 299–312.
- [21] Vanselow, A. P., and Bradford, G. R., "Spectrographic Techniques," in Chapman, H. E., and Pratt, P. F., "Methods of Analysis for Soils, Plants and Water." University of California Division of Agricultural Sciences, p. 22
- [22] Mavrodineanu, R., Gwirtsman, J., McCune, D. C., and Porter, C. A., "Summary of Procedures Used in the Controlled Fumigation of Plants with Volatile Fluorides and in the Determination of Fluorides in Air, Water, and Plant Tissues," *Contributions of the Boyce Thompson Institute*, Vol 21, 1962, pp. 453–464.
- [23] Willard, H. H., and Winter, O. B., "Volumetric Method for Determination of Fluorine," *Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition*, Vol 5, 1933, pp. 7–10.