



مشورات جامعة البعث
كلية الهندسة الزراعية

خصوبة التربة وتغذية النبات

الجزء العملي

الدكتور
سمير شمشم
أستاذ مساعد
في قسم التربة واستصلاح
الأراضي

الدكتور
محمود عودة
أستاذ
في قسم التربة واستصلاح
الأراضي

المدققون العلميون

أ.د. عبد الله العيسى

أ.د. أحمد الجردي

أ.د. محمود عودة

مديرية الكتب والمطبوعات الجامعية

٢٠٠٧-٢٠٠٨ م

خصوبة التربة وتغذية النبات

الباب الأول

تحليل التربة

الفصل الأول : جمع عينات التربة وتحضيرها للتحليل المخبري

١-١- جمع عينات التربة

١-١-١- جمع العينات من أجل دراسة التربة وتصنيفها

١-١-٢- جمع العينات من أجل دراسة خصوبة التربة وتقييمها

١-٢- تحضير العينات للتحليل المخبري

الفصل الثاني : تحديد الخصائص الكيميائية الأساسية للتربة

١-٢- تقدير تفاعل التربة (الـ pH)

١-٢-١- تقدير (pH) التربة باستعمال الدلائل

١-٢-٢- تقدير (pH) التربة بواسطة جهاز قياس pH

٢-٢- تقدير الكربونات الكلية والكلس الفعال

٢-٢-١- تقدير الكربونات الكلية

٢-٢-٢- الطريقة التجمعية

٢-٢-٣- طريقة الكالسيمتر

٢-٢-٤- تقدير الكلس الفعال

٢-٣- تقدير سعة التبادل الكاتيوني

٢-٣-١- طريقة خلات الأمونيوم

٢-٣-٢- طريقة خلات الصوديوم

- ٢-٣-٣- طريقة كلور الكالسيوم
- ٢-٤- تقدير الجبس
- ٢-٤-١- تقدير الجبس بطريقة الترسيب بالأسيتون
- ٢-٤-٢- طريقة استخلاص الجبس بواسطة حمض كلور الماء
- ٢-٥- مستخلصات التربة
- ٢-٥-١- المستخلصات المائية
- ٢-٥-٢- الاختبارات الكيفية على المستخلص المائي
- ٢-٦- تقدير الأملاح الكلية الذائبة
- ٢-٦-١- طريقة التجفيف
- ٢-٦-٢- طريقة الموصلية الكهربائية
- ٢-٧- تقدير الكلور
- ٢-٨- تقدير الكربونات والبيكربونات الذائبة
- ٢-٩- تقدير الكبريتات
- ٢-٩-١- الطريقة الوزنية
- ٢-٩-٢- الطريقة الحجمية
- الفصل الثالث : تحديد الخصائص الخصوبة للتربة**
- ٣-١- تقدير المادة العضوية
- ٣-١-١- طريقة الحرق الجاف
- ٣-١-٢- طريقة الأكسدة الرطبة بكرومات البوتاسيوم
- ٣-١-٣- طريقة الأكسدة الرطبة والقياس اللوني على جهاز
- القياس اللوني
- ٣-٢- تقدير النتروجين
- ٣-٢-١- تقدير النتروجين الكلي

- ٣-٢-٢- تقدير النتروجين القابل للإفادة
- ٣-٢-٣- تقدير النتروجين المعدني
- ٣-٢-٤- تقدير الأمونيوم
- ٣-٢-٤-١- طريقة التقطير
- ٣-٢-٤-٢- الطريقة اللونية
- ٣-٢-٥- تقدير النترات
- ٣-٣- تقدير الفوسفور
- ٣-٣-١- تقدير الفوسفور القابل للإفادة
- ٣-٣-١-١- طريقة جورية - هيرت
- ٣-٣-١-٢- طريقة أوتسن
- ٣-٣-١-٣- طريقة ارنون
- ٣-٣-٢- تقدير الفوسفور الذائب
- ٣-٣-٣- تقدير الفوسفور الكلي
- ٣-٤- تقدير الكالسيوم والمغنزيوم
- ٣-٤-١- تقدير الكالسيوم والمغنزيوم الذائبين
- ٣-٤-٢- تقدير الكالسيوم والمغنزيوم المتبادلين
- ٣-٥- تقدير البوتاسيوم والصوديوم
- ٣-٥-١- طريقة التحليل باللهب
- ٣-٥-٢- الطريقة الحسابية لتقدير البوتاسيوم والصوديوم
- ٣-٦- تقدير الكبريت القابل للإفادة
- ٣-٧- تقدير العناصر الصغرى
- ٣-٧-١- تقدير البورون القابل للإفادة
- ٣-٧-٢- تقدير النحاس القابل للإفادة

الباب الثاني تحليل النبات

الفصل الرابع : جمع العينات النباتية وتحضيرها للتحاليل المخبري وضمها

٤-١- جمع العينات النباتية

٤-٢- تحضير العينات للتحليل المخبري

٤-٣- طرائق هضم العينات النباتية

الفصل الخامس : تقدير محتوى العينات النباتية من العناصر المغذية

٥-١- تقدير النتروجين

٥-١-١- تقدير النتروجين الكلي

٥-١-٢- تقدير النترات

٥-٢- تقدير الفوسفور

٥-٣- تقدير الكالسيوم والمغنسيوم

٥-٤- تعيين البوتاسيوم والصوديوم

٥-٥- تقدير العناصر الصغرى

الباب الثالث تحليل الأسمدة

الفصل السادس : تحليل الأسمدة المعدنية

٦-١- التحليل الكيفي للأسمدة المعدنية

٦-٢- تحليل الأسمدة النتروجينية

٦-٢-٢- تحليل الأسمدة الأمونيائية

٦-٢-١-١- طريقة الفورمالدهيد

٦-٢-١-٢- طريقة التقطير

٦-٢-٢- تحليل الأسمدة النباتية

٦-٢-٢-١- طريقة التقطير

٦-٢-٢-٢- الطريقة اللونية

٦-٣- تحليل الأسمدة الفوسفورية

٦-٣-١- تقدير الفوسفور الذائب في الماء

٦-٣-٢- تقدير الفوسفور الذائب في سترات الأمونيوم

٦-٣-٣- تقدير الفوسفور الكلي

٦-٤- تحليل الأسمدة البوتاسية

الفصل السابع : تحليل الأسمدة العضوية

الباب الرابع

تقدير خصوبة التربة

الفصل الثامن : اختبارات شبه كمية على خصوبة التربة

الفصل التاسع : اختبارات خصوبة التربة بالأصص

ملاحق

المصطلحات العلمية

المراجع

مقدمة

كي نستطيع الحكم على مدى قدرة التربة على تزويد النباتات النامية فيها بما تحتاجه من عناصر مغذية لابد من إجراء بعض التحاليل والاختبارات الأساسية سواء في المختبر أو في الحقل ... وهذا من صلب اهتمامات علم خصوبة التربة. لقد حاولنا في كتاب خصوبة التربة وتغذية النبات في جزئه العملي هذا أن نقدم لطلاب كلية الزراعة والمهتمين بهذا الموضوع بعض المعارف والخبرات العلمية والعملية الأساسية في هذا المجال. ويتكون هذا الكتاب من أربعة أقسام رئيسة هي : تحليل التربة ، و تحليل النبات ، وتحليل الأسمدة ، وتقدير خصوبة التربة . ولقد راعينا في اختيار الطرائق والاختبارات البساطة وإمكانية التطبيق العملي ، كما توخينا أن يكون الكتاب متكافئاً - قدر الإمكان - بحيث يعالج المواضيع الأساسية المتعلقة بكل من التربة والنبات والسماذ ، وأن يكون منسجماً مع الجزء النظري لهذا المقرر. و تأتي الطبعة المعدلة من هذا الكتاب حاويةً على بعض الموضوعات الإضافية التي رأينا أنه من الأهمية بمكان تزويد الكتاب بها، بالإضافة إلى بعض التعديلات على موضوعات موجودة أصلاً في الطبعة السابقة. آملي أن يحقق هذا الكتاب الفائدة المرجوة منه .

والله ولي التوفيق

حمص في ٢٩ / ٧ / ٢٠٠٧

الدكتور محمود عودة

الدكتور سمير شمش

أسس العمل المخبري

يتطلب العمل في المخبر اتخاذ بعض الاحتياطات حفاظاً على سلامة الطالب وزملائه الذين يعملون معه من جهة، وللحصول على نتائج مرضية من جهة أخرى ، وكثيراً ما تؤدي مخالفة هذه الاحتياطات لحوادث مؤسفة من حرائق وتسممات وغيرها . . .

وفيما يلي نورد بعضاً من هذه الاحتياطات:

- 1 - انتبه عند استعمالك المواد الكيميائية ، ولا تحاول خلط مواد أو محاليل أو تنفيذ تجارب غير مطلوبة منك .
- 2 - في أثناء تسخين المحاليل الموضوعة في أنابيب اختبار ، أحرص على عدم توجيه أنابيب الاختبار نحو وجهك أو نحو زملائك الموجودين جوارك فقد يندفع المحلول فجأة منها مسبباً حوادث قد تكون خطيرة .
- 3 - لا تستعمل الماصة العادية في أخذ حجم معين من الحموض أو القواعد ، وخصوصاً المركزة منها ، بل استخدم المخبار المدرج أو الماصة ذات الفقاعة .
- 4 - افتح صنوبر الماء في أثناء سكب الأحماض والقواعد المركزة في حوض الغسيل تجنباً للضرر الذي تحدثه هذه المواد في أنابيب المجاري المائية .
- 5 - كن حريصاً عند سكب الأحماض أو القواعد المركزة كي لا تتسكب على يدك فتحرقها أو على الطاولة فتلوثها . وإذا حدث ذلك ، فاغسل يدك فوراً بالماء وعالج حرق الأحماض بمحلول بيكربونات الصوديوم وحرق القواعد بمحلول ممدد من حمض الخل ثم اغسل يدك ثانية بالماء ، أما الطاولة فعاملها بمحلول بيكربونات الصوديوم عند انسكاب الحمض وبمحلول حمض الخل عند انسكاب القاعدة ، ثم اغسلها بالماء جيداً وجففها .
- 6 - عند تمديد الحموض المركزة أضف دائماً الحمض المركز إلى الماء وليس العكس ، لأن تمديد الحموض يعمل على نشر حرارة بسبب تميؤ بعض الأنيونات الحامضية .

7 - اغسل فمك بالماء فوراً إذا وصل إليه جزء من المحلول أو المادة الكيميائية المستعملة .

8 - لا تضع سدادات الزجاجات التي تستعملها على الطاولة منعاً لتلوثها ، بل امسكها من طرفها الخارجي واسكب حاجتك من المحلول ثم أعدها إلى فوهة الزجاجاة .

9 - لا تشغّل الجهاز المطلوب استعماله إلا إذا عرفت تعليماته وتدربت عليه وسُمح لك بتشغيله .

10 - اعمل بدقة في كل التحاليل ، وانتبه إلى قراءة الماصة أو المخبر المدرج بحيث يكون تقعر المحلول على الإشارة تماماً عندما يكون مستوى النظر مطابقاً لمستوى الإشارة . واستعمل القضيب الزجاجي لسكب المحاليل كي لا تسقط قطرات منها على الجوانب الخارجية للوعاء أو خارج ورقة الترشيح . واغسل الماصة بقليل من المحلول المراد سحبه قبل سحبك للمحلول ودع المحلول ينسكب من الماصة تحت تأثير الجاذبية الأرضية مراعيّاً عدم هز الماصة أو النفخ فيها بعد فراغها من المحلول ، بل اجعل طرفها يلامس جدران الوعاء الذي يُصبُّ فيه المحلول .

11 - اتبع النظام في عملك ولا تزاحم على الموازين أو الأجهزة وأفسح المجال لغيرك ، وأترك الميزان أو الجهاز نظيفاً بعد استعمالك له .

12 - نظف أدواتك بمحلول منظف أو بالأحماض ، ثم أغسلها جيداً بالماء العادي ومن ثم بالماء المقطر .

13 - احرص على نظافة المكان الذي تعمل فيه ولا ترم أوراق الترشيح ومخلفات التربة في أحواض الغسيل أو على الأرض ، بل في سلة المهملات الخاصة لذلك .

14 - من الضروري ارتداء الثوب الأبيض في أثناء العمل في المخبر ، كي لا تلوث ملابسك أو تتلفها بالمواد الكيماوية .

الباب الأول تحليل التربة

الفصل الأول

جمع عينات التربة وتحضيرها للتحليل

Soil Sampling and Processing

مقدمة

يتم جمع عينات التربة من أجل أغراض مختلفة ، فقد تجمع من أجل تصنيف التربة ، أو من أجل دراسة مشاكلها واستصلاحها ، أو لقياس رطوبتها وتحديد مدى حاجتها للري ، أو من أجل التعرف على محتواها من العناصر الغذائية وتعيين خصوبتها وحاجتها من الأسمدة المختلفة . وتختلف الطريقة المتبعة في جمع عينات التربة باختلاف الغرض من جمعها ، فقد تجمع من الطبقة السطحية للتربة التي لا يتجاوز عمقها طبقة الحراثة (0 - 30 سم) كما في حالات تقدير خصوبة التربة ، وقد تجمع من طبقات وآفاق سطحية وتحت السطحية يصل عمقها لمتراً أو أكثر كما في حالات تصنيف الأراضي أو دراسة ملوحتها و قلوبتها .

وبغض النظر عن الغرض من جمع عينات التربة والطريقة المتبعة في ذلك فإن العينة المأخوذة يجب أن تمثل التربة أفضل تمثيل ، فالعينة تكون صغيرة عادة (حوالي 1 كغ) وعدم تمثيلها للتربة المأخوذة منها تمثيلاً صحيحاً يعني فشل

التحاليل والدراسات التي ستجرى عليها وعدم جدوى التوصيات والاقتراحات التي ستبنى على نتائج هذه التحاليل والدراسات ، لذلك لا بد من إيلاء موضوع جمع عينات التربة الأهمية التي يستحق .

١-١ - جمع عينات التربة Soil Sampling

- قبل الحديث عن كيفية جمع عينات التربة يجدر التنويه بالمبادئ العامة الواجب مراعاتها في أثناء جمع عينات التربة والتي من أهمها :
- 1 - يجب تجنب جمع العينات من الأماكن القريبة من الأبنية أو الطرقات أو مسيلات المياه أو أطراف الحقل .
 - 2 - يجب الانتباه إلى عدم خلط العينات المأخوذة من مناطق مختلفة ظاهرياً سواءً من ناحية اللون أو الانحدار أو الصرف أو الغطاء النباتي ، كما يراعى عدم خلط العينات المأخوذة من تربة مختلفة تصنيفياً .
 - 3 - يراعى عدم خلط العينات المأخوذة من مناطق خضعت لمعاملات زراعية مختلفة من تسميد وري وغير ذلك .
 - 4 - يجب عدم خلط العينات المأخوذة من أعماق مختلفة ، أو بطرق وأدوات متباينة مع بعضها .
 - 5 - يراعى تجنب أخذ عينات التربة مباشرة بعد الري ، أو هطول الأمطار ، أو التسميد .
 - 6 - يجب مراعاة عدم تلوث العينات المأخوذة بالمواد الممكن وجودها على سطح التربة كبقايا المحاصيل والسماد البلدي وخالقهما .

١-١-١ - جمع العينات من أجل دراسة التربة وتصنيفها

كي نتعرف على التربة ونصنفها لابد من دراستها في الحقل كما في المخبر ، وتتجلى الدراسة الحقلية للتربة بدراسة مقطع التربة Soil profile الذي يتم إعداده بعد تحديد موقعه بدقة على الخريطة وعلى الطبيعة عن طريق تجهيز حفرة بعرض 80 - 100 سم وطول 2 - 2,5 م وبعمق متغير تبعاً لعمق مادة الأصل ، أو منسوب الماء الأرضي ، أو الهدف من الدراسة . يعقب ذلك تحديد الآفاق أو الطبقات المختلفة ومن ثم دراسة كل أفق أو طبقة على حدة من حيث : العمق ، اللون ، القوام ، البناء ، كمية المادة العضوية وتوزعها ، انتشار الجذور النباتية وكثافتها ، الرطوبة . . . إلخ . حيث تدون المعلومات الخاصة بذلك في جدول خاص يضم بالإضافة إلى ما سبق ذكره بعض المعلومات الضرورية حول موقع الدراسة كالموقع الجغرافي ، المناخ السائد في المنطقة (معدل الهطول السنوي ، متوسط درجة الحرارة) ، الظروف الجيولوجية (الصخور الأم) ، الظروف الجيومورفولوجية (الارتفاع عن سطح البحر ، الانحدار ، التعرض للشمس) ، الغطاء النباتي والمحصول السابق ، الظروف الهيدرولوجية ، مصدر ماء الري (فيما إذا كانت التربة مروية) . . . إلخ (جدول رقم 1) .

ويعقب تجهيز مقطع التربة وتدوين المعلومات الأساسية المتعلقة به جمع عينات التربة من مختلف الآفاق أو الطبقات المكونة له ، حيث يؤخذ ، بواسطة أداة مناسبة (رفش صغير ، مسطرين ...) ، كمية من التربة (1 - 2 كغ) تكفي لإجراء التحاليل المطلوبة مع مراعاة تمثيل كل أفق أو طبقة بعينة منفصلة وأخذ العينات بدءاً من الأسفل باتجاه الأعلى . وبعد ذلك توضع العينات المأخوذة في أكياس بلاستيكية أو في عبوات مناسبة ويكتب بقلم الرصاص لكل عينة بطاقتان تتضمن كل منهما المعلومات المتعلقة بالعينة (اسم المنطقة ، الموقع ، رقم المقطع ، رقم العينة ، عمق العينة، اسم الأفق ، اسم جامع العينة ، تاريخ أخذ العينة ...)

. توضع البطاقة الأولى داخل العبوة أو الكيس البلاستيكي الخاص بالعينة ، بينما تربط الثانية بالعلبة أو تلتصق عليها من الخارج .

ويتوقف عدد المقاطع الواجب تجهيزها في وحدة المساحة على درجة تعقيد سطح الأرض (مستوي ، منحدر . . .) من جهة ، وعلى درجة التفصيل المطلوبة (مقياس الخريطة) من جهة أخرى ، ويجوز عادة مقطع كل 0,5-1 هـ. ولا بد من الإشارة هنا إلى أنه من الممكن جمع عينات التربة من الأعماق المختلفة بدون اللجوء إلى عمل مقطع أرضي ، ويستخدم لهذا الغرض أدوات خاصة تدعى مسابر التربة Soil augers (شكل رقم 1) ، التي تختلف عن بعضها من حيث الشكل والموصفات الأخرى تبعاً للغرض من جمع عينات التربة ونوعية التربة، وتؤخذ العينات هنا بدءاً من الأعلى باتجاه الأسفل من السبر ذاته .

جدول عرضي

شكل رقم (1) : بعض نماذج مسابر التربة

١-١-٢- جمع العينات من أجل دراسة خصوبة التربة وتقييمها

إن دراسة خصوبة التربة وتحديد محتواها من العناصر الغذائية المختلفة يتطلب جمع ما يدعى بالعينات المركبة Composite samples التي تُجمع عندما تكون الظروف مناسبة لذلك سواء قبل الزراعة ، أو في أثناء موسم النمو على فترات زمنية محددة . وتتكون العينة المركبة الواحدة من مجموعة من العينات الإفرادية Sub - samples المأخوذة بحجم وعمق متماثلين وبالطريقة ذاتها . ويتوقف عدد العينات الإفرادية المكونة للعينة المركبة الواحدة على عوامل عدة كطبيعة التربة واختلافاتها الظاهرية والدقة المرغوبة والعنصر المراد تعيينه والمساحة التي تُعامل كوحدة حقلية مستقلة . وعادة يتراوح هذا العدد بين 5 - 25 عينة إفرادية للعينة المركبة الواحدة . ويمكن الاكتفاء بعدد قليل من العينات الإفرادية في الترب غير المسمدة أو المسمدة بكميات قليلة من الأسمدة ، في حين تكون هناك حاجة إلى أخذ عدد أكبر من العينات الإفرادية في الترب المسمدة بكميات كبيرة من الأسمدة . أما فيما يتعلق بكيفية جمع العينات الإفرادية فهناك العديد من الطرائق المتبعة (شكل رقم 2) أكثرها شيوعاً تلك التي يتم فيها جمع العينات الإفرادية في أثناء السير على خط متعرج (على شكل حرف W) ضمن الحقل أو قطعة الأرض أو وحدة المساحة المراد تمثيلها بعينة مركبة واحدة . يعقب ذلك خلط العينات الإفرادية بشكل جيد ومن ثم أخذ عينة بحدود 1 - 1,5 كغ تكون بمنزلة عينة مركبة ممثلة للحقل أو لقطعة الأرض المطلوب دراسة خصوبتها . توضع العينة المركبة في عبوة مناسبة وتزود ببطاقتين تتضمن كل منهما المعلومات الأساسية الخاصة بالعينة (المنطقة ، المزرعة ، رقم العينة ، العمق ... إلخ) وبعض المعلومات الإضافية (جدول رقم 1) . وتوضع البطاقة الأولى داخل العبوة ، أما الثانية فتربط بالعبوة أو تثبت عليها من الخارج .

شكل رقم (2)

بعض الطرائق المتبعة في جمع العينات الإفرادية المكوّنة للعينّة المركبة

وتتوقف المساحة التي يتم تمثيلها بعينة مركبة واحدة على وحدة المساحة التي تعامل كوحدة حقلية مستقلة ، وعادة تمثل العينة المركبة الواحدة مساحة تتراوح بين 1 - 8 هـ . ويجدر التنويه هنا إلى ضرورة الانتباه إلى عدم أخذ عينات إفرادية من مناطق مختلفة ظاهرياً في أثناء تشكيل العينة المركبة ، بل يفضل جمع عينة مركبة مستقلة من كل بقعة أو منطقة تُبدي اختلافاً ظاهرياً واضحاً عن المناطق الأخرى للحقل . ويتوقف العمق الذي تجمع منه العينات الإفرادية المكونة للعينّة المركبة على نوع المحصول المزروع أو المرغوب زراعته ويكتفى عادةً بأخذ العينات من عمق واحد هو عمق طبقة الحراثة (0 - 30 سم) بالنسبة

لمعظم الخضار والمحاصيل الحقلية ، بينما يفضل أخذ العينات من الحقول الخاصة بأشجار الفاكهة من عمقين مختلفين على الأقل (0 - 30 و 60 سم) . ويتم أخذ العينات باستعمال مسابر التربة (*) أو بواسطة أدوات مناسبة (رفش، مجرفة ، . . . الخ) بعد استبعاد البقايا النباتية والسماد البلدي والأجسام الغريبة كافة عن سطح التربة .

١-٢ - تحضير العينات للتحليل المخبري Laboratory processing

تُجرى معظم التحاليل المخبرية للتربة على التربة الجافة هوائياً Air - dried soil ، باستثناء بعض التحاليل (كتقدير النترات والأمونيوم مثلاً) التي تتم على التربة بعد أخذها من الحقل مباشرة ، وفي حال تعذر ذلك يوضع جزء من التربة فور وصولها إلى المخبر في البرّاد حتى تتوفر إمكانية تحليله وذلك بهدف تخفيض النشاط الميكروبيولوجي في التربة إلى أدنى حد ممكن . وتُعطى العينات ، بعد وصولها إلى المخبر أرقاماً مخبرية خاصة مميزة لكل منها، ثم تجفف هوائياً وذلك بوضع عينة التربة على شكل طبقة رقيقة فوق طبق معدني أو بلاستيكي أو فوق قطعة من الورق المقوى في مكان خال من الغبار وأبخرة الحموض والنشادر وفي منأى عن التيارات الهوائية . وبعد نشر العينة بهذه الطريقة يتم تفنيت الكتل الترابية الكبيرة يدوياً وتستبعد الحجارة والبقايا النباتية والحيوانية الظاهرة إضافة إلى الأجسام الغريبة ، ثم تترك العينات حتى تجف هوائياً ، كما يمكن تجفيف العينات في الفرن على درجة 30°C .

وبعد جفاف العينات تقسم كل عينة إلى قسمين : يُحفظ القسم الأول بحالته الطبيعية في عبوة مناسبة توضع عليها بطاقة العينة . أما القسم الثاني فيوزن ومن

(*) يجب أن تكون المسابر المستخدمة مصنوعة من الفولاذ غير القابل للصدأ Stainless steel فيما إذا كان الهدف جمع العينات من أجل تقدير محتواها من العناصر الصغرى .

ثم يتم تحضيره من أجل التحاليل المخبرية المختلفة ، حيث يتم تفتيته (*) في جرن خزفي باستعمال مدقة خشبية أو خزفية مزودة بنهاية مطاطية ، ثم يُمرّر من خلال منخل أقطار فتحاته 2 مم . وتكرر هاتان العمليتان (التفتيت والنخل) حتى لا يبقى فوق المنخل سوى الحصى الذي يوضع جانباً بعد إزالة الكتل الترابية المتجمعة عليه عن طريق الفك باليد ، ثم يوزن الحصى وتحسب نسبته المئوية . أما الجزء المار من خلال المنخل (> 2 مم) ، الذي يدعى التربة الناعمة Fine earth فيتم خلطه جيداً ثم يوضع في عبوة بلاستيكية مناسبة يُثبت عليها من الخارج بطاقة تتضمن المعلومات الضرورية عن العينة وتُحفظ في مكان مناسب بعيداً عن المؤثرات الكيميائية والحرارية ، وعلى هذا الجزء تُجرى معظم التحاليل المخبرية .

(*) كما يمكن طحن التربة في مطحنة مصنوعة من الفولاذ غير القابل للصدأ لتجهيزها لمختلف التحاليل باستثناء التحليل الميكانيكي وتقدير العناصر الصغرى .

الفصل الثاني

تحديد الخصائص الكيميائية الأساسية للتربة

مقدمة

يتطلب إجراء الكثير من التحاليل الكيميائية للتربة الحصول على محلول التربة ، لكن الحصول على هذا المحلول تعترضه الكثير من المشاكل ومن أهمها صعوبة استخلاصه ، كما أن الكميات المستخلصة منه عادةً تكون غير كافية للتحليل المخبري ، لذلك اقتصر استعمال هذا المحلول على بعض الدراسات الخاصة .

٢-١ - تقدير تفاعل التربة (pH)

Determination of Soil Reaction (pH)

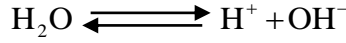
مقدمة :

من المعلوم أن رقم الـ (pH) يعبر عن اللوغاريتم السالب لتركيز أيونات الهيدروجين في المحلول ؛ أو عن لوغاريتم مقلوب تركيز هذه الأيونات :

$$\text{pH} = - \text{Log}_{10} [\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = \text{Log}_{10} \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

حيث $[\text{H}^+]$ تركيز أيونات الهيدروجين في المحلول (mole / L) .
ولما كان تركيز أيونات الهيدروجين في الماء النقي مساوياً لتركيز أيونات الهيدروكسيل فيه عند الدرجة (25 °C):



$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

يكون ثابت الجدار الشاردي للماء (Kw) مساوياً لـ :

$$K_w = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$$

لذلك يكون الماء النقي متعادلاً، حيث:

$$\text{pH} = \text{POH} = 7$$

وزيادة تركيز أيونات الهيدروجين في المحلول من ($1 \times 10^{-7} \text{ mole/L}$) تنخفض قيمة الـ (pH) إلى ما دون الـ (7) وتزداد حموضة المحلول، أما ارتفاع تركيز أيونات الهيدروكسيل عن ($1 \times 10^{-7} \text{ mole/L}$) فيرافقه ارتفاع في قيمة الـ (pH) إلى أعلى من (7) وازدياد في قلوية المحلول.

ويعبر (pH) التربة عن حموضة التربة أو قلوبتها ويعطي فكرة واضحة عن خصائص التربة وتركيبها ومدى جاهزية العناصر المغذية فيها للنبات، كما يساعد في تحضير التنبؤ عن المعدل معدنة المادة العضوية وإمكانية نجاح زراعة محصول ما في التربة. وتتراوح قيمة (pH) الترب الزراعية عموماً ما بين (3-10)، وتتأثر هذه القيمة بكل نوع وكمية الطين وبمحتوى التربة من المادة العضوية والكربونات الكلية والقواعد المتبادلة والأملاح الذائبة.

وتصنف الترب تبعاً للـ (pH) إلى متعادلة، أو قلووية، أو حامضية ... إلخ وفق ما هو مبين في الجدول التالي :

جدول () : تصنيف التربة تبعاً لرقم الـ (pH)

تصنيف التربة	الـ pH	تصنيف التربة	الـ pH
متعادلة	٧,٣ - ٦,٦	شديدة الحموضة	٤,٥ >
خفيفة القلوية	٧,٨ - ٧,٤	حامضية جداً	٤,٥ - ٤,٠
متوسطة القلوية	٨,٤ - ٧,٩	حامضية	٥,٥ - ٥,١
قلوية	٩,٠ - ٨,٥	متوسطة الحموضة	٦,٠ - ٥,٦
شديدة القلوية	٩,٠ <	خفيفة الحموضة	٦,٥ - ٦,١

يمكن قياس (pH) التربة بطرائق متعددة في التربة الرطبة مباشرة، أو في عجينتها المشبعة، أو في معلق مائي لها، أو في مستخلصاتها المائية أو الملحية، وتعد طريقة الدلائل وطريقة جهاز قياس الـ pH من أكثر هذه الطرائق انتشاراً.

٢-١-١- تعيين (pH) التربة باستعمال الدلائل :

طريقة العمل :

- ١- ضع نحو (٥,٠) غ من التربة في جفنة خزفية (أو على صفيحة من الخزف) وأضف إليها قطرتين من محلول الدليل الثلاثي.
- ٢- أضف قطرة أخرى من الدليل الثلاثي بعد مرور نحو دقيقة واحدة على الإضافة الأولى للدليل ، ثم أمل الجفنة لينزاح جزء من الدليل بعد مروره على التربة .
- ٣- لاحظ لون الدليل المزاح وحدد (pH) التربة اعتماداً على الجدول التالي:

الجدول رقم ()

اللون	pH التربة
أصفر شمعي	٤
أخضر	٥
أخضر رمادي	٦
أزرق فاتح	٧
بنفسجي مزرق	٨
قرمزي	8.5 ≤

٤- كرّر التجربة على عينة أخرى من التربة مستعملاً دليل أزرق التيمول إذا كان اللون المتشكل للدليل الثلاثي بنفسي مزرق أو قرمزي ، ثم حدّد (pH التربة اعتماداً على الجدول التالي :

الجدول رقم ()

اللون	pH التربة
أصفر	٧
زيتوني	٨
أزرق فاتح	٩
أزرق غامق	١٠

الكواشف :

الدليل الثلاثي : أدب (0.25) غ من كل من بروم كريسول الأخضر والقرمزي والأحمر في (١٠٠ مل من الماء المقطر .
دليل أزق التيمول : أدب (0.1) غ من أزرق التيمول في (١٠٠) مل من الماء المقطر .

٢-١-٢ - تعيين الـ (pH) بواسطة جهاز قياس الـ pH :

المبدأ :

تعتمد هذه الطريقة أساساً على قياس فرق الجهد المتولد عبر الكترود زجاجي (الكترود دليل) Glass (Indicator) Electrode نتيجة لاختلاف فعالية (أو تركيز) أيونات الهيدروجين داخل وخارج الكترود ويمكن تعريف هذا الجهد من خلال معادلة نرنست Nernst equation :

$$E = \left(\frac{RT}{nF} \right) \text{Log} \left[\frac{K}{(M)} \right]$$

حيث :

R - ثابت الغازات (8.313 Joules) .

T - درجة الحرارة المطلقة (298° K) .

n - شحنة الأيون .

F - ثابت فاراداي (96.500 Coulombs) .

(M) - الفعالية الأيونية للأيون المراد قياسه.

ولما كان من غير الممكن قياس فرق الجهد المتولد بين الكترود الزجاجي والمحلول اعتماداً على الكترود الزجاجي فقط لذلك لا بد من وجود الكترود كهربائي آخر يكون ثابت الجهد بالنسبة للمحلول ولا يتأثر بتركيز الأيون الموجود ويعرف هذا الكترود بالكترود المرجع أو الكترود الكالوميل (Reference Electrode) Calomel .

ورغم اختلاف أجهزة قياس الـ pH - meters pH نماذجها ومواصفاتها إلا أنها تتشابه في مبدأ عملها وفي أجزائها الأساسية. ويتكون جهاز الـ pH من الكترودين يؤلف كل منهما نصف خلية كهربائية متصلان عن طريق دائرة كهربائية بمقياس لفرق الطاقة الكهربائية مدرج بقيم الـ pH ويتكون الكترود الأول (الكترود الدليل

(من الفضة - كلوريد الفضة أو الكاينون هيدروكينون وينتهي هذا الالكترود بغشاء زجاجي مصنوع من خليط نقي ويملاً داخله محلول ممدد من حمض HCl . حيث ينشأ خلال الغشاء الزجاجي فرق طاقة كهربائية يتناسب مع الاختلاف في تركيز أيونات الهيدروجين بين المحلول الداخلي للالكترود والمحلول المراد قياس قيمة الـ (pH الخاصة به. أما الالكترود الآخر (الالكترود المرجع) فيتكون من الزئبق والكالوميل (Hg / Hg₂ Cl₂) على صورة عمود موضوع داخل أنبوبة زجاجية حاوية على محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم، وبعد هذا الالكترود مكملاً للخلية الكهربائية. وقد يجمع الالكترودان معاً في الكترود واحد في بعض أجهزة قياس الـ pH .

الطريقة :

- شغل جهاز قياس الـ pH واتركه بوضعية العمل لمدة (١٥ - ٢٠) دقيقة قبل الاستخدام .
- عاير الجهاز باستخدام محاليل دائرية (موقية) محدّدة الـ pH .
- زن (٢٠) غ تربة جافة هوائياً وضعها في كأس بيشر .
- أضف (٥٠) مل ماء مقطر وامزج جيداً .
- حرّك المعلق على فترات منتظمة لمدة (٣٠) دقيقة مستخدماً محرك زجاجي مزود بنهاية مطاطية .
- حرّك المعلق مجدداً ثم اغمس الكترودي جهاز قياس الـ pH في المعلق وخذ قراءة الـ pH بعد استقرارها (بعد مرور ٣٠ ثانية) .
- اغسل الالكترودات بالماء المقطر ثم جففها قبل استخدامها مجدداً في قياس pH عينة أخرى ، وفي نهاية العمل .

الأدوات والأجهزة والكواشف اللازمة :

- جهاز قياس الـ pH - meter .
- كؤوس زجاجية (١٠٠ مل)، ميزان كهربائي، محرك زجاجي.
- محاليل موقية (Buffer Solutions) (pH : 4 , 7 , 9.2) .

صورة لجهاز قياس pH

٢-٢ - تقدير الكربونات الكلية أو الكلس الفعال

Determination of Total Carbonate and Active Lime

مقدمة

تحتوي الترب عادةً على أنواع مختلفة من الكربونات مثل كربونات الكالسيوم (كالسيت Calcit)، وكربونات المغنيزيوم (ماغنيزيت Magnezit)، و كربونات الكالسيوم و المغنيزيوم (دولوميت Dolomit)، وكربونات الصوديوم وغيرها ويختلف محتوى الترب من الكربونات الكلية باختلاف المناخ السائد والصخور الأم المكونة للتربة وعوامل عديدة أخرى، فقد لا تولف الكربونات الكلية إلا آثاراً في بعض الترب كترب المناخات الرطبة، في حين قد تصل نسبتها في البعض الآخر إلى 50 % أو أكثر من وزن التربة الجافة كما في ترب المناخات الجافة . وتحتل كربونات الكالسيوم المكان الأول بين أنواع الكربونات من حيث نسبة تواجدها في التربة ، وتدعى بالترب الكلسية Calcareous soils تلك الترب التي تحتوي على نسبة عالية من الكربونات الكلية، يكون معظمها على شكل كربونات كالسيوم ويمكن القول إن معظم ترب المناطق الجافة عبارة عن ترب كلسية .

ومما لا شك فيه أن كربونات الكالسيوم تساعد عند وجودها في التربة بنسبة بسيطة على زيادة تحبب التربة وتحسين بنائها، لكن ارتفاع نسبتها يترافق غالباً مع تدني خصوبة التربة وانخفاض إنتاجيتها، ويعود ذلك إلى تأثير كربونات الكالسيوم السلبي في إتاحة العناصر الغذائية و جاهزيتها للنبات، فكثير من العناصر الغذائية كالفسفور والحديد والمنغنيز والزنك والبورون تصبح أقل جاهزية للنبات مع ارتفاع محتوى التربة من كربونات الكالسيوم.

وتزداد فعالية كربونات الكالسيوم في التربة بازدياد نعومة حبيباتها، ويدعى بالكلس الفعّال Active lime ذلك الجزء من حبيبات كربونات الكالسيوم التي تماثل

في أبعادها حبيبات الطين (> 0.002 مم) والمتمتعة بسطوح كبيرة تكسبها نشاطاً كيميائياً يمكّنها من التفاعل مع أوكزالات الأمونيوم خلال زمن معين من الرج.

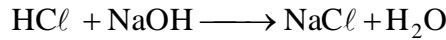
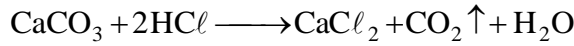
٢-٢-١ - تقدير الكربونات الكلية Determination of Total Carbonate

تُقَدَّر الكربونات الكلية في التربة بطرائق شتى أهمها الطريقة الحجمية وطريقة الكالسيومتر .

٢-٢-١-١ - الطريقة الحجمية Volumetric Method

المبدأ

تعتمد هذه الطريقة على إضافة كمية زائدة من حمض كلور الماء المعلوم النظامية إلى وزن محدّد من التربة ، فيتفاعل جزء منه مع الكربونات الموجودة في التربة ويعاير الجزء الزائد عن التفاعل رجياً بواسطة محلول معلوم النظامية من هيدروكسيد الصوديوم :



ومن معرفة كمية الحمض المستهلكة في التفاعل مع الكربونات يمكن حساب النسبة المئوية للكربونات في التربة. وفي الواقع تشمل هذه الطريقة تقدير الأنواع المختلفة من الكربونات الموجودة في التربة رغم التعبير عن النتيجة بما يعادل كربونات الكالسيوم .

الأدوات

دورق مخروطي سعة 250 مل (عدد 2)، ماصة، مخبار مدرج سعة 100 مل ، قمع، ورق ترشيح، سحّاحة، قارورة غسل، ميزان، مجفف زجاجي Dessicator .

الكواشف

محلول هيدروكسيد الصوديوم (0,5 N): يذاب 20 غ من هيدروكسيد الصوديوم النقي بالماء المقطر في دورق معياري سعة لتر ، ثم يمدد الحجم بالماء المقطر حتى العلامة عندما يبرد المحلول . بعدئذ تحدد نظامية المحلول الناتج بالضبط بمعيارته بمحلول فتالات البوتاسيوم الحامضية بوجود دليل الفينول فتالين .

محلول فتالات البوتاسيوم (0,1 N): يجفف 6 - 8 غ من فتالات البوتاسيوم الحامضية $KHC_8H_4O_4$ النقية في الفرن على درجة $110^{\circ}C$ لمدة 2 - 3 ساعة. وبعد التبريد في مجفف زجاجي يوزن 5,1035 غ وتوضع في دورق معياري سعة 250 مل ، ثم تذاب بالماء المقطر ويكمل الحجم بالماء المقطر أيضاً حتى العلامة.

محلول حمض كلور الماء (1 N): يضاف 83 مل من حمض كلور الماء المركز (SP.gr .1,19 ; HCl 37% إلى حوالي 200 مل من الماء المقطر في دورق معياري سعة لتر ، ثم يمدد الحجم بالماء المقطر حتى العلامة. بعد ذلك تعين نظامية المحلول الناتج بالضبط بواسطة المعايرة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم المعروف النظامية بوجود الفينول فتالين كدليل . دليل الفينول فتالين (1 %): يذاب 1 غ من الفينول فتالين في 100 مل من الايتانول . محلول كلوريد الكالسيوم (1 N): يذاب 55 غ من كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$ في لتر من الماء المقطر .

طريقة العمل

- 1 - اطحن حوالي 10 غ من التربة الجافة هوائياً (> 2 مم) في جرن خزفي .
- 2 - زن ١-٥^(*) غ تربة جافة (> 0,150 مم) وضعها في دورق مخروطي سعة 250 مل .
- 3 - أضف ١٠ مل^(**) بالضبط من حمض كلور الماء (1 N) وحرك جيداً .

(*) تحدد الكمية المطلوبة من التربة لهذا الاختبار اعتماداً على نتائج الكشف الكيفي عن الكربونات في التربة .

(**) يضاف الحمض آخذين بعين الاعتبار أن 10 مل من 1 N HCl تتفاعل ، كحد أقصى ، مع 0,5 غ من $CaCO_3$.

4 - اترك الدورق لليوم التالي ، أو سخّن على نار هادئة حتى $^{\circ}C (60 - 50)$ لإتمام التفاعل ثم دعه حتى يبرد. تأكد من كون الوسط حمضي بواسطة ورق عباد الشمس.

5 - أضف 50 مل ماء مقطر بواسطة مخبر مدرج.

6 - رشّح في دورق مخروطي سعة 250 مل ناقلاً التربة، بمساعدة الماء المقطر، نقلاً كميّاً إلى ورقة الترشيح، ثم أغسل التربة بمحلول كلوريد الكالسيوم (1 N) على عدة دفعات للتخلص من الهيدروجين المدمص نتيجة إضافة الحمض.

7 - أضف 2 - 4 قطرات من دليل الفينول فتالين إلى الراشح ، ثم عاير بمحلول هيدروكسيد الصوديوم المعروف النظامية حتى ظهور اللون الوردي وثباته لمدة 15 ثانية. سجّل الحجم المستهلك من هيدروكسيد الصوديوم.

الحساب

$$\text{CaCO}_3(\%) = [(V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}}) - (V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}})] \times \frac{50}{1000} \times \frac{100}{W}$$

حيث

$N_{\text{HCl}}, V_{\text{HCl}}$ - حجم محلول حمض كلور الماء (مل)، ونظاميته.

$N_{\text{NaOH}}, V_{\text{NaOH}}$ - حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم (مل)ن ونظاميته.

W - وزن عينة التربة (غ).

مثال :

نفرض أنه استهلك 30 مل من 0.50 N Na OH ، في معايرة الحجم الزائد من حمض كلور الماء 0.97 N HCl ، وأن وزن عينة التربة كان 3 غ والحجم المضاف من الحمض 25 مل، فيكون:

$$\text{CaCO}_3 = [(25 \times 0,97) - (30 \times 0,50)] \times \frac{50}{1000} \times \frac{100}{3} = 15,42\%$$

٢-٢-١-٢-٢ طريقة الكالسيومتر Calcimeter Method

المبدأ

تعتمد هذه الطريقة على تعيين حجم CO_2 المنطلق من مفاعلة وزن معين من التربة بحمض HCl ، ومن ثم مقارنته بحجم CO_2 المنطلق من مفاعلة وزن محدد من $CaCO_3$ النقية بحمض HCl ضمن ظروف مماثلة من الضغط الجوي ودرجة الحرارة.

فإذا علمنا أن جزيئاً غرامياً واحداً (100 غ) من $CaCO_3$ النقية تحرر 22,4 لترًا من CO_2 في الشرطين النظامين، أمكننا اعتماداً على حجم CO_2 المنطلق من عينة التربة معرفة كمية الكربونات الكلية التي تحويها هذه العينة معبراً عنها على صورة كربونات كالسيوم.

تمتاز هذه الطريقة بسهولة وسرعتها، كما أنها تعطي نتائج جيدة شريطة ضبط الجهاز المستعمل بعد كل سلسلة من التجارب.

الأدوات : جهاز الكالسيومتر Calcimter ، ميزان حسّاس، داورق مخروطية (٢٥٠ مل) أنابيب اختبار سعة ٧ مل .

- 1 - أنبوب على شكل حرف (U)
نُرج أحد فرعيه بالسّم 3 .
- 2 - أسطوانة زجاجية فارغة .
- 3 - صنبور .
- 4 - وعاء التفاعل .
- 5 - زجاجة تحوي محلولاً ملوناً .

شكل رقم (9)

جهاز الكالسيومتر Calcimeter

الكواشف

كربونات الكالسيوم : مسحوق من كربونات الكالسيوم النقية CaCO_3 .
حمض كلور الماء (4 mole / L) : يوضع في دورق معياري سعة (١) لتر حوالي ٤٠٠ مل من الماء المقطر ، ثم يضاف تدريجياً (٤٣٠) مل من حمض كلور الماء المركز ($1,19 / \text{cm}^3$ و 38 % HCl) ويكمل الحجم بالماء المقطر إلى لتر .

طريقة العمل

- ١- اضبط جهاز الكالسيومتر على الرقم صفر لكافة السحاحات المستخدمة في القياس وذلك من خلال وضع وعاء الاحتباس الحاوي على الماء المقطر في الوضع العلوي (الصمام في الوضع العمودي وضعية إزالة الهواء) .
أضف عند الحاجة قليلاً من الماء المقطر إلى وعاء الاحتباس حتى يرتفع مستوى الماء إلى الـ (0) في السحاحة .
- ٢- زن (0,200) غ و (0,400) غ بالضبط من كربونات الكالسيوم النقية ، وضع كل منها في دورق مخروطي سعة (٢٥٠) مل .
- ٣- زن (0,5 - 10) غ تربة (تبعاً لنسبة الكربونات الكلية المتوقعة فيها والتي يمكن معرفتها من الاختبار الكيفي) وضعها في دورق مخروطي سعة (٢٥٠) مل .
- ٤- خذ في أنبوب اختبار (٧) مل من حمض كلور الماء ، ثم ضع أنبوب الاختبار في الدورق المخروطي مع الحرص على عدم انسكاب أي جزء من الحمض على العينة المراد تحليلها (استعمل ملقط مناسب) .
- ٥- ضع الدورق في المكان المخصص له بعد إغلاقه بشكل محكم ، ثم ضع الصمام في الوضعية الأفقية (وضعية القياس) .
- ٦- اقلب الدورق رأساً على عقب حتى تصبح العينة على تماس مباشر مع حمض كلور الماء .

٧- كرّر الخطوات ٤ ، ٥ ، ٦ على كافة العينات المختبرة كما في ذلك عينات كربونات الكالسيوم النقية .

٨- سجل القراءة الناتجة في كل عمود بعد مرور ٣٠ - ٦٠ دقيقة ، مع الحرص على تحريك دورق التفاعل من حين لآخر .

٩- استعمل ماء الصنبور ومن ثم الماء المقطر في تنظيف الدوارق المخروطية وأنايب الاختبار بعد كل استعمال .

ملاحظة : ينصح بإجراء اختبار على عينة من كربونات الكالسيوم النقية في كل ساحة قبل إجراء الاختبار على العينات المدروسة وذلك بهدف إشباع الماء المقطر في الساحة وبغاز CO₂ قبل الشروع بالقياس في تقليل من الخطأ الحاصل .

الحساب

حدّد كمية الكربونات الكلية في العينة اعتماداً على العلاقة التالية :

$$\text{Ca CO}_3 (\%) = \frac{W_1 \times V_2 \times 100}{W_2 \times V_1}$$

حيث :

W₁ - وزن عينة من كربونات الكالسيوم النقية والجافة تماماً (غ) .

W₂ - وزن عينة التربة (غ) .

V₁ - حجم الغاز المنطلق من العينة المستعملة من كربونات الكالسيوم (مل) .

V₂ - حجم الغاز المنطلق من عينة التربة (مل) .

التقدير الكيفي للكربونات الكلية في التربة

- خذ (٢ - ٥) غ تربة جافة هوائياً في جفنة خزفية ورطبّ ببضع قطرات من الماء لطرد الهواء ثم أضف بضع قطرات من حمض كلور الماء الممدد (١٠ %) .

- حدّد المحتوى التقريبي للتربة المختبرة من الكربونات الكلية اعتماداً على الجدول التالي :

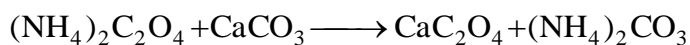
الجدول رقم () : تقدير محتوى التربة من الكربونات الكلية بالتحليل الكيفي

وزن التربة المقترح أخذه للتحليل الكمي (غ)	محتوى التربة التقريبي من الكربونات الكلية (%)	طبيعة التفاعل مع حمض كلور الماء
10	1 >	لا يوجد فوران
5	5 - 1	فوران ضعيف - متوسط الشدة فقاعات صغيرة - متوسطة الحجم
2	15 - 5	فوران متوسط - قوي الشدة فقاعات متوسطة - كبيرة الحجم
1	25 - 15	فوران شديد يستمر لفترة طويلة فقاعات كبيرة الحجم
0.5	25 <	فوران شديد جداً يستمر لفترة طويلة ، فقاعات كبيرة الحجم

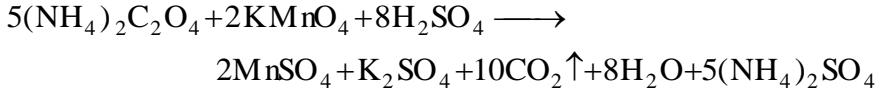
٢-٢-٢ - تقدير الكلس الفعّال Determination of Active Lime

المبدأ

يقدر الكلس الفعّال بطريقة دورينو - غالية Drouineau - Galet التي تعتمد على معاملة التربة بكمية زائدة من اوكزالات الأمونيوم تكفي للتفاعل مع الحبيبات الناعمة من كربونات الكالسيوم وتزيد :



وبمعايرة الحجم الزائد من الأوكزالات رجعياً بمحلول معروف النظامية من برمنغنات البوتاسيوم في وسط حمضي يمكن معرفة كمية أوكزالات الأمونيوم المستهلكة في التفاعل، وبالتالي يمكن حساب النسبة المئوية للكلس الفعّال في التربة :



الأدوات:

زجاجة رج ، هزاز ميكانيكي، كأس زجاجي سعة 100 مل، قمع زجاجي، ورق ترشيح، ماصة سعة 10 مل، سحاحة، ورق مخروطي سعة 250 مل، أسطوانة مدرجة سعة 100 مل، ميزان حرارة، قارورة غسل، ميزان كهربائي.

الكواشف

أوكزالات الأمونيوم (0,2 N): يذاب 14,211 غ من أوكزالات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ بقليل من الماء المقطر في دورق معياري سعة 1 لتر، ثم يكمل الحجم بالماء المقطر حتى العلامة المحددة.

برمنغنات البوتاسيوم (0,2 N): يذاب 6,321 غ من برمنغنات البوتاسيوم KMnO_4 في حوالي 800 مل من الماء المقطر، ثم يغلى المحلول لمدة ربع ساعة ويترك ليبرد، بعدئذ يرشّح المحلول في دورق معياري سعة 1 لتر ويكمل الحجم إلى العلامة بالماء المقطر المغلي والمبرد.

اوكزالات الصوديوم (0,2 N): يوزن 6,700 غ من اوكزالات الصوديوم $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ المجففة على درجة 110°C ، ثم تذاب بقليل من الماء المقطر في دورق معياري سعة 500 مل ويكمل الحجم إلى العلامة بالماء المقطر. يستخدم المحلول الناتج في ضبط نظامية محلول برمنغنات البوتاسيوم.

حمض كبريت ممدد (1 : 10): يوضع حوالي 200 مل ماء مقطر في دورق معياري سعة لتر ثم يضاف بحذر 91 مل من حمض الكبريت المركز. وبعد أن يبرد المحلول يكمل الحجم بالماء المقطر حتى العلامة.

طريقة العمل

- 1 - زن 2 غ تربة وضعها في زجاجة رج .
- 2 - أضف 50 مل من محلول اوكزالات الأمونيوم (0,2 N)، ثم رج على هزاز ميكانيكي لمدة ساعة.
- 3 - رشّح مستقبلاً الراشح في كأس زجاجي (اطرح الجزء الأول من الراشح، أو أعد ترشيحه إذ كان عكراً).
- 4 - خذ بالماصة 10 مل بالضبط من الراشح وضعها في دورق مخروطي وأضف إليها 55 مل من حمض الكبريت الممدد، ثم سخن المحلول حتى $70 - 80^{\circ}C$.
- 5 - عاير الزائد من اوكزالات الأمونيوم والمحلول ساخن بوساطة برمنغنات البوتاسيوم (0,2 N) حتى ظهور اللون الوردي وثباته لمدة نصف دقيقة ثم سجل الحجم المستهلك من البرمنغنات وليكن (B) مل.
- 6 - خذ بالماصة 10 مل بالضبط من محلول اوكزالات الأمونيوم وعاملها معاملة الراشح نفسها وسجل الحجم المستهلك من البرمنغنات وليكن (A) مل.
- 7 - خذ بالماصة 10 مل بالضبط من محلول اوكزالات الصوديوم 0,2 N في دورق مخروطي وعاملها معاملة الراشح نفسها، وسجل الحجم المستهلك من محلول برمنغنات البوتاسيوم في هذه المعاييرة، ثم أحسب نظامية محلول البرمنغنات من العلاقة التالية:

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

حيث : N_1, V_1 - تعبّر عن نظامية محلول اوكزالات الصوديوم وحجمه.
 N_2, V_2 - تعبّر عن نظامية محلول برمنغنات البوتاسيوم وحجمه.

الحساب

$$\text{Active lime (\%)} = [(A-B) \times N] \times \frac{V}{v} \times \frac{50}{1000} \times \frac{100}{W}$$

حيث

A - حجم برمنغنات البوتاسيوم (مل) المستهلك في معايرة 10 مل من محلول أوكزالات الأمونيوم.

B - حجم برمنغنات البوتاسيوم (مل) المستهلك في معايرة 10 مل من مستخلص التربة.

N - نظامية محلول برمنغنات البوتاسيوم.

V , v - الحجم الكلي للمستخلص (مل)، والحجم المأخوذ على الترتيب.

W - وزن عينة التربة (غ).

مثال

نفرض أنه لزم لمعايرة 10 مل من المستخلص 7,8 مل من محلول برمنغنات البوتاسيوم (0,2 N)، كما لزم 9,9 مل من محلول البرمنغنات لمعايرة 10 مل من محلول أوكزالات الأمونيوم فيكون:

$$\text{Active lime} = \frac{[(9,9-7,8) \times 0,2] \times 50 \times 50 \times 100}{10 \times 1000 \times 2} = 5,25\%$$

٢-٣- تقدير سعة التبادل الكاتيوني

Determination of Cation Exchange Capacity

مقدمة

من المعلوم أن غرويات التربة (الطين والدُّبال) تحمل شحنات كهربائية سالبة يمكنها أن تتعادل كهربائياً عن طريق ادمصاص هذه الغرويات لعدد مكافئ من الشحنات الموجبة (الكاتيونات). ويدعى العدد الأعظمي من الكاتيونات التي يمكن أن يحتفظ بها وزن معين من التربة بصورة متبادلة بالسعة التبادلية أو سعة التبادل الكاتيوني للتربة Soil Cation Exchange Capacity ، ويعبّر عنها بعدد ميلي مكافئات الكاتيونات المتبادلة (المدمصة) في 100 غرام من التربة الجافة (ميلي مكافئ / 100غرام) (*). ويرمز لها اختصاراً بـ "C.E.C." أو " T " . وتتأثر سعة التبادل الكاتيوني للتربة بالعديد من العوامل نذكر منها: قوام التربة، كمية فلزات الطين ونوعها، محتوى التربة من المادة العضوية و الدبال، التركيب الكيميائي للتربة ... الخ. كما تتأثر بتفاعل التربة (الـ pH) أيضاً.

يشكّل الكالسيوم والمغنزيوم إضافة إلى البوتاسيوم والصوديوم القسم الأعظم من سعة التبادل الكاتيوني للتربة الطبيعية، وتقدر مساهمة كل من هذه الكاتيونات في سعة التبادل الكاتيوني على النحو التالي:

$Na^+ + K^+ 5\%$ ، $Ca^{2+} 80\%$ ، $Mg^{2+} 15\%$ ، ويرمز لمجموع القواعد (Na^+ , K^+) ، والقواعد الأرضية (Ca^{2+} , Mg^{2+}) المتبادلة بالرمز " S " أي أن:

$$S = Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + Na^+$$

ويعبّر عادة عن التشبع بالقواعد كنسبة مئوية من سعة التبادل الكاتيوني للتربة ، ويرمز لها بـ " V " ، أي أن :

(*) كما يعبّر حديثاً عن سعة التبادل الكاتيوني بـ Kg Soil (+) / C mol حسب نظام

الـ S.I. ، حيث : C mol (+) / Kg = meq / 100 g .

$$\text{Base Saturation \%} = \text{V \%} = \frac{S}{\text{CEC}} \times 100$$

ويعد تقدير سعة التبادل الكاتيوني ونسبة التشبع بالقواعد لتربة ما تقيماً لخصوبة هذه التربة، فالكاتيونات المتبادلة تشكل المصدر الرئيس للعناصر الغذائية التي يحتاجها النبات. وكون هذه الكاتيونات موجودة بحالة توازن مع نظيراتها في محلول التربة فإن أي انخفاض في تركيز الكاتيونات الذاتية نتيجة امتصاص النبات سيرافقه تحرر لمقدار مكافئ من هذه الكاتيونات من على سطوح غرويات التربة. عكس ذلك يحصل عند التسميد حيث يُحتفظ بقسم لا بأس به من العناصر الغذائية المضافة بحالة مدمصة على غرويات التربة.

وتتراوح سعة التبادل الكاتيوني للتربة بين 10 - 100 ميلي مكافئ / 100غ، وتكون سعة التبادل الكاتيوني في الترب الطينية والغنية بالمادة العضوية أعلى مما هي عليه في الترب الرملية أو الفقيرة بالمادة العضوية. وتقدر سعة التبادل الكاتيوني بطرائق شتى، فيما يلي سنذكر بعضاً منها:

٢-٣-١ - طريقة خلات الأمونيوم (طريقة التقطير Distillation Method)

المبدأ

تعتمد هذه الطريقة على إشباع التربة بمحلول خلال الأمونيوم ($\text{CH}_3\text{COONH}_4, 1\text{N}$, pH = 7) ، حيث تتبادل أيونات الأمونيوم مع الكاتيونات التي تحتل مواقع الامصاص، ثم يُغسلُ الزائد من خلات الأمونيوم بالكحول الإيثيلي (شكل رقم 10). وفي المرحلة التالية يُزاحُ الأمونيوم المدمص بمحلول كلوريد البوتاسيوم وتقدر كميته بالتقطير والمعايرة بمحلول حمضي، فتكون كمية الأمونيوم المقدر مساوية لسعة التبادل الكاتيوني للتربة.

تصلح هذه الطريقة للترب الطبيعية، ويعاب عليها عدم صلاحيتها للترب الكلسية نظراً لنويان كربونات الكالسيوم في محلول خلاص الأمونيووم المستخدم في هذه الطريقة ، وبالتالي اشتراك كل من الكالسيوم و الأمونيووم في إشباع التربة أثناء عملية الرش.

شكل رقم (10)

مخطط يبين كيفية تقدير الكاتيونات المتبادلة وسعة التبادل الكاتيوني

- 1 - طبقة من الصوف الزجاجي .
- 2 - طبقة من الرمل الخشن (الكوارتز) .
- 3 - طبقة من التربة المخلوطة مع الرمل الخشن .

شكل رقم (11)

نموذجان من أنابيب الترشيح المستخدمة في تقدير سعة التبادل الكاتيوني

الأدوات

أنبوب ترشيح (شكل رقم 11) ، دوارق معيارية سعة 100 مل ، كأس زجاجية ، ورق ترشيح سريع أو صوف زجاجي ، جهاز تقطير الأمونيوم (أو وحدة تقطير كلدال) ، ماصة ، جهاز تحليل باللهب Flame photometer .

الكواشف

محلول خلات الأمونيوم (pH = 7, 1N) : ويحضر بإذابة 77 غ من خلات الأمونيوم CH_3COONH_4 في الماء المقطر ، ومن ثم يمدد الحجم إلى لتر . ويمكن تحضيره أيضاً بإضافة 68 مل من ماءات الأمونيوم المركزة إلى حوالي 700 مل من الماء المقطر ، ومن ثم يضاف 57 مل من حمض الخل الثلجي ويضبط pH المحلول على الرقم 7 باستخدام حمض الخل المركز أو ماءات الأمونيوم ثم يكمل الحجم إلى لتر بالماء المقطر .

محلول كلوريد البوتاسيوم (10 %) : يذاب 100 غ من كلوريد البوتاسيوم KCl الجاف في الماء المقطر ويكمل الحجم إلى لتر ، ثم يضاف 2,5 مل من HCl (1 M) .

كاشف نسلر : ويحضر بإذابة 35 غ من يود البوتاسيوم KI و 13 غ من كلوريد الزئبق $HgCl_2$ في 700 مل من الماء المقطر ، ثم يضاف إلى المحلول الناتج 300 مل من ماءات الصوديوم 6N $NaOH$.

كحول إيثيلي (96 %) .

محلول هيدروكسيد الصوديوم (45 %) ، **محلول حمض البوريك (1 %)** ، **محلول حمض الكبريت (0,01)** ، **دليل مزدوج** : أنظر تقدير الأمونيوم في التربة .

طريقة العمل

أ - تحضير التربة للترشيح

1 - سدّ أنبوب الترشيح من الجهة السفلية بورقة ترشيح، أو بسدادة من الصوف الزجاجي أو القطن .

2 - ضع في الأنبوب 10 غ من الرمل (المغسول بحمض كلور الماء ومن ثم بالماء المقطر) على شكل طبقة تعلو السدادة .

3 - زن 10 غ من التربة الجافة التي لا تتجاوز أبعاد حبيباتها الـ 2 مم ، ثم أخلطها مع 30 غ من الرمل المغسول بحمض كلور الماء والماء المقطر وضعها في الأنبوب.

4 - ضع في الأنبوب 10 غ أخرى من الرمل على شكل طبقة تعلق خليط التربة والرمل.

ب - الترشيح

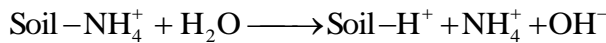
1 - رشّح عبر عمود التربة 250 مل من محلول خلات الأمونيوم (*) على خمس دفعات (كل دفعة 50 مل) وأجمع الرشاحة الناتجة (رشاحة A) في دورق معياري سعة 250 مل. وبعد انتهاء الترشيح من المفترض أن تصبح التربة مشبعة بأيونات الأمونيوم (NH₄ - Soil).

2 - اغسل الزائد من خلات الأمونيوم بواسطة 100 مل من الإيتانول (**) على خمس دفعات، ثم تأكد من اختفاء أيونات الأمونيوم بواسطة كاشف نسلر الذي يعطي تلوّن بني مصفر عند وجود NH₄⁺ في المحلول .

3 - رشّح بعد ذلك 100 مل من محلول كلوريد البوتاسيوم على خمس دفعات مستقبلاً الرشاحة الناتجة (رشاحة B) في دورق معياري سعة 100 مل، حيث تصبح التربة في نهاية الترشيح مشبعة بأيونات البوتاسيوم (K - Soil) .

د - تقدير القواعد المتبادلة

يتم تقدير القواعد المتبادلة في رشاحة خلات الأمونيوم (رشاحة A):



(*) يجب إزالة الأملاح الذائبة من التربة قبل إضافة خلات الأمونيوم ، وذلك بغسل عمود التربة بـ 100 مل من الماء المقطر المغلي على خمس دفعات .

(**) لا يستعمل الماء المقطر في هذه الحالة تجنباً لحدوث تفاعل حلمهة Hydrolysis بين الأمونيوم المدمص والماء .

1 - تقدير البوتاسيوم والصوديوم المتبادلين

خذ حجماً مناسباً (25 - 50) مل من الرشاحة (A) في كأس زجاجية وقدر فيها كمية البوتاسيوم والصوديوم بواسطة جهاز اللهب متبعاً الطريقة نفسها المستخدمة عند تقدير هذين العنصرين في مستخلص التربة (انظر تقدير البوتاسيوم والصوديوم في التربة) .

2 - تقدير الكالسيوم والمغنسيوم المتبادلين

يمكن تقدير الكالسيوم والمغنسيوم بواسطة جهاز التحليل باللهب اللهب (شريطة استعمال غاز الاستيلين + الهواء كمصدر للطاقة)، أو عن طريق المعايرة بالفرسينات، و بواسطة جهاز الامتصاص الذري (انظر تقدير الكالسيوم والمغنسيوم في التربة) .

د - تقدير سعة التبادل الكاتيوني

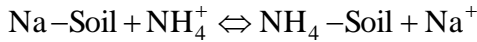
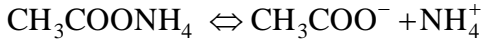
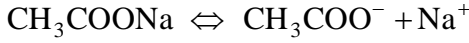
يجري تقدير الأمونيوم في رشح كلور البوتاسيوم (رشاحة B) بالتقطير في محلول قياسي من حمض الكبريت و المعايرة الرجعية بمحلول من هيدروكسيد الصوديوم (انظر تقدير الأمونيوم في التربة). فتكون كمية الأمونيوم بالملي مكافئ في 100 غرام تربة جافة مساوية لسعة التبادل الكاتيوني للتربة المختبرة .

٢-٣-٢ - طريقة خلات الصوديوم (طريقة باور Bower's Method)

المبدأ

تستخدم طريقة Bower في تقدير سعة التبادل الكاتيوني للتربة المحتوية على نسبة مرتفعة من كربونات الكالسيوم (التربة الكلسية) وسلفاته (التربة الجبسية). ويقوم مبدأ هذه الطريقة على إشباع التربة بمحلول خلات الصوديوم (CH_3COONa ; 1N, pH = 8.2)، وفي مرحلة لاحقة يُغسل الزائد من خلات الصوديوم بالكحول الايتيلي ومن ثم يُزاح الصوديوم المُدمص بمحلول خلات

الأمونيوم ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$; 1N, pH = 7) وتقدَّر كميته في الرشاحة الناتجة التي تعد مساوية لسعة التبادل الكاتيوني للتربة المختبرة:



حيث: X تشير إلى الكاتيونات المدمصة على غرويات التربة.

الأدوات

جهاز طرد مركزي ، كأس زجاجية ، ورق معياري سعة 100 مل ، جهاز تحليل باللهب

• Flame photometer

الكواشف

محلول خلات الصوديوم (1N , pH = 8,2) : يذاب 136 غ من خلات الصوديوم $3\text{H}_2\text{O}$.
في الماء المقطر ثم يمدد الحجم إلى حوالي 800 مل بالماء المقطر ، بعدئذ يضبط pH المحلول على 8,2 بواسطة حمض الخل أو ماءات الصوديوم ، ثم يكمل الحجم إلى لتر .

محلول خلات الأمونيوم (1N , pH = 7) : يحضر بالطريقة سابقة الذكر .

• محول إيثيلي (95 %) .

طريقة العمل

- 1 - ضع 4 غ من التربة الجافة في أنبوب الطرد المركزي سعة 50 مل .
- 2 - أضف إلى التربة 33 مل من محلول خلات الصوديوم ، ثم ضع سدادة الأنبوب بإحكام ورج يدوياً (أو على رجّاج ميكانيكي) لمدة خمس دقائق .

3 - أنقل الأنبوب إلى جهاز الطرد المركزي، وشغّل الجهاز (بمعدل ٨٠٠٠ دورة / دقيقة) لمدة 10 دقائق، ثم اسكب المحلول الرائق في كأس زجاجية (محلول A) .

4 - كرّر عملية إضافة 33 مل من خلات الصوديوم والتفيل كما سبق ثلاث مرات على الأقل.

5 - كرّر العملية السابقة ثلاث مرات أخرى ، لكن باستخدام الكحول الإيثيلي عوضاً عن خلات الصوديوم، وأجمع المحلول الرائق في كأس زجاجية.

6 - كرّر العملية السابقة نفسها ثلاث مرات أخرى باستخدام محلول خلات الأمونيوم هذه المرة (33 مل في كل مرة) ، واجمع المحلول الرائق في ورق معياري سعة 100 مل، ثم أكمل الحجم إلى العلامة مستخدماً خلات الأمونيوم (محلول B) .

7 - قدّر كمية الصوديوم في محلول خلات الأمونيوم (محلول B) بجهاز التحليل باللهب Flame photometer بالطريقة نفسها المستخدمة عند تقدير هذا العنصر في مستخلص التربة. استخدام محاليل قياسية للصوديوم بتركيز: 20 , 30 , 40 , 0 , 1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 10 ميلي مكافئ Na / لتر خلات الأمونيوم (انظر تقدير الصوديوم في التربة).

8 - أحسب كمية الصوديوم مقدرة بالميلي مكافئ / 100 تربة جافة التي تكون مساوية لسعة التبادل الكاتيوني للتربة المدروسة.

٢-٣-٣ - طريقة كلور الكالسيوم Calcium Chloride Method

المبدأ

تقوم هذه الطريقة على إشباع التربة بمحلول كلوريد الكالسيوم (CaCl_2 ; 1 N, pH = 7)، ثم يُغسلُ الزائد من كلوريد الكالسيوم بالماء المقطر. وفي المرحلة الثانية يُزاح الكالسيوم المدمص باستخدام محلول من كلوريد الصوديوم

(NaCl, 1 N) ، ثم تُعاير كميته في الرشاحة الناتجة التي تكون معبرةً عن سعة التبادل الكاتيوني للتربة المختبرة.

الأدوات

دورق مخروطي سعة 500 مل ، ماصة ، سحّاحة ، قمع زجاجي ، ورق ترشيح ، مخبر مدرج ، دورق معياري سعة 250 مل ، كأس زجاجية ، قارورة غسل .

الكواشف

محلول كلوريد الكالسيوم (1N , pH = 7) : ويحضر وفق الآتي :

- محلول (A) : يضاف 15 مل من تري إيثانول أمين Triethanolamin إلى 400 مل من الماء المقطر ، ثم يضاف 5 مل من HNO_3 المركز ويجانس المحلول جيداً .
- محلول (B) : يذاب 55,5 غ من كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$ في 400 مل من الماء المقطر .
- يضاف محلول (A) إلى محلول (B) ويكمل الحجم إلى لتر بالماء المقطر ، ثم يضبط pH المحلول الناتج على الرقم 7 (إذا دعت الحاجة لذلك) بواسطة حمض الأزوت أو تري إيثانول أمين .

محلول كلوريد الصوديوم (1N) : يذاب 58,5 غ من كلوريد الصوديوم النقي في الماء المقطر ويكمل الحجم إلى لتر .

محلول نترات الفضة (0,01 N) : يذاب 1,70 غ من نترات الفضة الجافة في لتر من الماء المقطر .

محلول EDTA, 0.01N ، دليل الميروكسيد ، محلول هيدروكسيد الصوديوم 4N : انظر تقدير الكالسيوم في التربة.

طريقة العمل

- 1 - زن ٤ غ تربة جافة وضعها في دورق مخروطي سعة ٢٥٠ مل، ثم انقع التربة بـ 25 مل من كلوريد الكالسيوم ليوم كامل .
- 2 - أنقل التربة كميّاً إلى قمع زجاجي مزود بورقة ترشيح بمساعدة محلول كلوريد الكالسيوم .

3 - رشح حوالي 75 مل من محلول كلوريد الكالسيوم عبر التربة الموجودة على ورقة الترشيح خلال ساعتين، بحيث يصبح مجموع الكمية الكلية المضافة من كلوريد الكالسيوم مساوٍ لـ 100 مل، وفي نهاية عملية الترشيح هذه تصبح التربة مشبعة بأيونات الكالسيوم (Ca - Soil) .

4 - اغسل الزائد من كلوريد الكالسيوم بالماء المقطر، ثم اختبر تمام عملية الغسل بواسطة محلول من نترات الفضة.

5 - رشح الآن خلال التربة 100 مل من محلول كلوريد الصوديوم (1 N) على عدة دفعات حيث تصبح التربة في نهاية هذا الترشيح مشبعة بأيونات الصوديوم (Na - Soil)، بينما تتحرر أيونات الكالسيوم المدمصة إلى المحلول. استقبل الرشاحة الناتجة في دوز معياري سعة 100 مل ، ثم أكمل الحجم حتى العلامة بمحلول كلوريد الصوديوم.

6 - قدر كمية الكالسيوم في الرشاحة الأخيرة عن طريق المعايرة بالفرسينات، أو بجهاز التحليل باللهب، أو بجهاز الامتصاص الذري AAS (أنظر تقدير الكالسيوم في التربة) وعبر عنها بالميلي مكافئ / 100 غ تربة جافة فتكون القيمة الناتجة مساوية للسعة التبادلية للتربة المختبرة.

الحساب

$$CEC (meq / 100g \text{ Soil}) = \frac{A \times N \times V \times 100}{v \times W}$$

حيث

- . A , N - حجم الفرسين المستهلك في المعايرة (مل)، ونظاميته على التوالي .
- . V , v - الحجم الكلي لرشح كلوريد الصوديوم (مل)، والحجم المأخوذ منه للمعايرة على الترتيب.
- . W - وزن عينة التربة (غ).

مثال

نفرض أنه استهلك ١٥ مل من محلول الفرسين 0,01N EDTA ; في معايرة أيونات الكالسيوم الموجودة في ١٠ مل من رشاحة كلوريد الصوديوم، فيكون:

$$CEC = \frac{15 \times 0,01 \times 100 \times 100}{10 \times 4} = 37,5 \text{ meq / 100 g Soil}$$

٢-٤ - تقدير الجبس Determination of Gypsum

ينتشر وجود الجبس $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ في ترب المناطق الجافة وشبه الجافة . وتذوب بلورات الجبس جزئياً في الماء إذ تقدر انحلاليته في الماء بـ 2.6 غ / ل. ويساعد تقدير محتوى التربة من الجبس في تحديد خصائص التربة والتعرف عليها. وهناك العديد من الطرائق المستخدمة في هذا المجال أكثرها شيوعاً طريقة الترسيب بالأسيتون، وطريقة الاستخلاص بمحلول حمض كلور الماء.

٢-٤-1- تقدير الجبس بطريقة الترسيب بالأسيتون :

يقوم مبدأ هذه الطريقة على استخلاص الجبس بواسطة الماء المقطر ومن ثم ترسيبه بواسطة الأسيتون CH_3COCH_3 . وفي خطوة لاحقة يفصل الجبس ثم يذاب في حجم معلوم من الماء المقطر وتقدر الناقلية (الموصالية) الكهربائية للمحلول الناتج. ومن منحنى العلاقة بين الناقلية الكهربائية والتراكيز المختلفة للجبس يمكن استخراج تركيزالجبس في المحلول بعد معرفة ناقلية الجبس، وذلك وفق ما هو مبين في الجدول التالي:

الجدول رقم () : الناقلية الكهربائية لمحاليل متدرجة التركيز من الجبس

CaCO ₄ (meq / L)	الناقلية الكهربائية عند درجة حرارة 25°C (m S / cm)
1	0.121
2	0.226
5	0.500
10	0.900
20	1.584
30.5	3.205

الأجهزة والكواشف اللازمة :

- جهاز طرد مركزي مزود بأنابيب مناسبة (سعة ١٥ مل) .
- جهاز قياس الناقلية الكهربائية Conductivity meter .
- رجّاج آلي ترددي (قلاب) .
- أسيتون CH₃CO CH₃ نقي .

طريقة العمل :

- ضع (5) غراماً من التربة الجافة هوائياً في زجاجة أو قارورة بلاستيكية سعة 500 مل .
- أضف (100) مل من الماء المقطر، وذلك تبعاً للمحتوى المتوقع من الجبس حيث تزداد نسبة الماء للتربة مع ارتفاع محتوى التربة من الجبس .
- أحكم إغلاق الزجاجة، ثم ضعها على رجّاج آلي ترددي ورج لمدة (30) دقيقة .
- رشّح المعلق خلال ورق ترشيح مضاعف ومطوي . أعد ترشيح القطرات الأولى ثانية فوق ورقة الترشيح نفسها .
- ضع (5) مل من الرشاحة في أنبوب المنقلة (سعة ١٥ مل) .
- أضف (5) مل من الأسيتون (وذلك تبعاً للحجم المأخوذ من المستخلص) وامزج محتويات الأنبوب جيداً ، ثم دعه جانباً لمدة 10 دقائق .

- ضع الأنابيب في المثقلة، ثم ثقل عند سرعة قدرها (2000) دورة في الدقيقة لمدة (5) دقائق
- تخلص من الجزء الرائق من المحلول بإلابانة، ثم ضع الأنبوب مقلوباً فوق ورقة ترشيح وانتظر لمدة (5) دقائق لتصفية بقايا الرائق.
- أضف مجدداً (5) مل من الأسيتون للراسب في أنبوب التثقيب حتى انحلال الراسب المتشكل ثم رج يدوياً.
- ضع الأنابيب مجدداً في المثقلة وثل عند سرعة قدرها (2000) دورة في الدقيقة لمدة (5) دقائق.
- تخلص من الجزء الرائق من المحلول بإلابانه ثم جفف كما مر سابقاً.
- أضف (10) مل من الماء المقطر ورج يدوياً حتى يذوب الراسب.
- قس الناقلية الكهربائية للمحلول الناتج، ثم حدد تركيز كبريتات الكالسيوم من الحظ البياني الذي يربط بين تركيز محاليل $CaSO_4$ (ميلي مكافئ / لتر) والناقلية الكهربائية المقابلة لها، أو حسابياً.

الحساب :

حدد محتوى التربة من الجبس أخذاً بعين الاعتبار نسبة الماء للتربة عند الاستخلاص والوزن المكافئ للجبس :

$$\text{Gypsum} = \frac{C \times V \times 200 \times 0.08609}{u \times W}$$

(% in Soil)

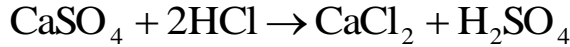
حيث :

- C : كمية الجبس (meq / L) المستخرجة من الخط البياني (أو الجدول).
- V : الحجم المضاف من الماء (ml) لإذابة الجبس.
- g : حجم المستخلف (ml) المأخوذ لتقدير EC .
- W : وزن عينة التربة (g) المقابل للتر واحد من المستخلص المستعمل .

ملاحظة : تعاد العملية بأخذ وزن أقل من التربة إذا كانت قيمة الناقلية الكهربائية المقاسة $EC > 0.085 \text{ ms/cm}$.

٢-٤-٢ - طريقة استخلاص الجبس بواسطة (HCl) :

يقوم مبدأ هذه الطريقة على استخلاص الجبس من التربة بمحلول (HCl 0.2 N) . حيث يتم التفاعل على النحو التالي :



ويجري تقدير أيونات السلفات في الرشاحة عن طريق ترسيبها بواسطة محلول كلور الباريوم .

الكواشف اللازمة :

- محلول (0.2 N HCl) : أضف (16.4) مل من حمض (HCl) إلى دورق حجمي سعة (1) لتر يحوي على ماء مقطر ، ثم مدد الحجم بالماء المقطر حتى العلامة وجانس جيداً .
- محلول (10 % HCl) : خذ (236.4) مل من حمض كلور الماء المركز ، ومدد الحجم حتى (1) لتر بالماء المقطر .
- محلول (10 % NH_4OH) : خذ (422) مل من ماءات الأمونيوم المركزة ومدد محلول (10 % BaCl_2) بالماء المقطر حتى (1) لتر .

طريقة العمل :

- 1 - زن (١-٥ غ تبعاً لمحتوى التربة من الجبس) من التربة المارة من خلال منخل أقطار ثقبه (0.25) مم ، ثم ضعها في كأس زجاجية تحوي (100) مل من محلول (HCl 0.2 N) . حرّك جيداً واترك الكأس لليوم التالي .
- 2 - رشح العينة، ثم اغسل التربة على ورقة الترشيح بمحلول (HCl 0.2 N) عدة مرات حتى التخلص النهائي من أيونات SO_4^{2-} (التي يمكن الكشف عنها في الرشاحة الناتجة ببضع قطرات من محلول BaCl_2) .

- 3 - اجمع الرشاحة في كأس زجاجية سعة (500) مل ثم بخر محتويات هذه الكأس على سخان كهربائي حتى يصبح حجمها بحدود (150 - 200) مل.
- 4 - عدّل حموضة الرشاحة بواسطة محلول (10 % NH₄ OH) .
- 5 - أضف محلول (10 % HCl) حتى يصبح الوسط حامضياً .
- 6 - سخّن الرشاحة حتى الغليان .
- 7 - أضف للرشاحة وبالتدرّج (10) مل من محلول (10 % BaCl₂) الساخن واترك العينة لمدة ساعتين في مكان دافئ.
- 8 - رشّح العينة باستخدام ورق ترشيح خالي من الرماد.
- 9 - اغسل ورقة الترشيح وما عليها من راسب بالماء الساخن المحمض ببضع قطرات من محلول (10 % HCl) حتى التخلص من كل أيونات الباريوم (التي يمكن الكشف عنها ببضع قطرات من محلول (10 % H₂SO₄) .
- ضع ورقة الترشيح وما عليها من راسب (BaSO₄) في بوتقة معروفة الوزن. ثم ضع البوتقة في مرمدة على درجة حرارة لا تزيد عن 600°C لمدة ساعتين، ثم زن البوتقة بعد تبريدها.
- أ- احسب وزن الكبريتات الكلية في التربة ، ثم اطرح منها وزن الكبريتات الذائبة لتحصل على وزن الكبريتات الموجودة في الجبس :

$$SO_4 \text{ (g/100g)} = \left(P \times \frac{100}{W} \times 0.4114 \right) - P_1$$

حيث :

- P - وزن راسب كبريتات الباريوم (غ) في العينة المأخوذة للتحليل.
- W - وزن عينة التربة الجافة تماماً (غ) المأخوذة للتحليل.
- P₁ - النسبة المئوية للكبريتات الذائبة في التربة المقدره بالطريقة الوزنية أو الحجمية.

0.4141 - معامل تحويل (BaSO₄) إلى (SO₄).

ب - احسب النسبة المئوية للجبس على النحو التالي :

$$\text{Gypsum in Soil} = \text{SO}_4 (\%) \times 1.79$$

حيث :

1.79 معامل التحويل من (SO₄) إلى (Ca SO₄.2H₂O) .

الاختبار الكيفي للكشف عن الجبس

- ضع نحو (5) مل من المستخلف المثلج للتربة في أنبوب طرد مركزي سعة (15) مل.

- أضف نحو (5) مل من الأسيتون واقلب الأنبوب رأساً على عقب عدة مرات.

- اترك الأنبوب لمدة 30 دقيقة في حامل الأنابيب.

- لاحظ ظهور الراسب أو العكر الأبيض الذي يعد مقداره دليلاً عن وجود الجبس في التربة.

٢-٥- مستخلصات التربة :

٢-٥-١ - المستخلصات المائية Water extracts

تُجرى التحاليل الكيميائية ، وخاصةً المتعلقة منها بالأيونات الموجودة بحالة ذائبة في المحلول الأرضي ، على المستخلصات المائية للتربة عادةً . وتمتاز مثل هذه المستخلصات ببساطتها وسرعة إجرائها وكبر الكميات التي نحصل عليها للتحليل المخبري . ويقصد بالمستخلص المائي للتربة Soil water extract ذلك الراشح الذي نحصل عليه من التربة الجافة بعد معاملتها بالماء المقطر وفق نسبة معينة والرج لفترة من الزمن تختلف باختلاف التحليل المرغوب إجراؤه. فإذا أُشبعَت التربة بالماء ، أي إذا أُضيف إليها الماء المقطر حتى الوصول إلى درجة التشبع الرطوبي ، ثم استخلص المحلول المائي منها دعي هذا المستخلص بالمستخلص

المشبع Saturation extract . أما إذا أضيفت كمية معينة من الماء المقطر إلى كمية معينة من التربة ثم استخلص المحلول المائي من هذه التربة فإننا نحصل على نوع آخر من المستخلصات المائية حسب نسبة التربة إلى الماء. فالمستخلص الناتج عن معاملة 10 غ تربة جافة بـ 10 مل من الماء المقطر يدعى بمستخلص 1 : 1 ، والمستخلص الناتج عن معاملة 5 غ تربة بـ 25 مل من الماء المقطر يدعى بمستخلص 1 : 5 ، وهكذا يمكن تحضير مستخلصات مختلفة حسب نسبة التربة إلى الماء المضاف مثل مستخلص 1 : 1 أو 2,5 : 1 أو 5 : 1 أو 10 : 1 أو 25 : 1 إلخ ، حيث يرمز العدد الأول باستمرار إلى التربة والثاني إلى الماء .

يعد استخدام مستخلص العجينة المشبعة ضرورياً في بعض الاختبارات ، كتلك المتعلقة بالترب المالحة والقلوية ، حيث يفضل على المستخلصات المائية في بعض المدارس نظراً لمناسبة الكمية التي نحصل عليها للتحليل من جهة ، ولإمكان نسب ما يحتويه من أملاح وأيونات إلى ظروف التربة الطبيعية من جهة أخرى . فالنسبة المئوية للماء في التربة عند التشبع Saturation مساوية تقريباً ضعفي النسبة المئوية للماء في التربة عند السعة الحقلية Field Capacity ، ومساوية أربعة أضعاف النسبة المئوية للماء في التربة عند نقطة الذبول Wilting Point ، مما يعني إمكانية معرفة أو على الأقل أخذ فكرة عن تركيز أيون من الأيونات تحت ظروف التربة في الحقل إذا عُرف تركيز هذا الأيون في مستخلص العجينة المشبعة . أما بالنسبة للمستخلصات الأخرى فهي لا تمثل في الواقع ظروف الحقل الطبيعية . وكلما ازدادت نسبة الماء للتربة عند تحضير المستخلص بَعْدَ تمثيل الناتج للظروف الحقلية . ولا شك أن بساطة تحضير مثل هذه المستخلصات وكبر حجم المستخلص الذي نحصل عليه وسهولة ترشيحه تحت تأثير قوة الجاذبية الأرضية من الأمور التي ساعدت على انتشار استعمالها .

ويتطلب استعمال المستخلص المائي في التحاليل المختلفة أن يكون المستخلص المستعمل صافياً وخالياً من غرويات التربة ، وللحصول على رشح

نقي من المستخلصات المختلفة لابد من مراعاة بعض النقاط في أثناء جمع الراشح أو في أثناء الاستخلاص . فالقطرات الأولى من الراشح عادة تكون عكرةً ، لذلك يجب استبعادها أو إعادة ترشيحها ، ويراعى عند الترشيح جعل مستوى المعلق على ورقة الترشيح أخفض بحوالي 1 سم من الحافة العلوية لورقة الترشيح ، كما يراعى عدم سكب المعلق أو قطرات منه على جوانب القمع خارج ورقة الترشيح ، ويمكن استعمال محرّك زجاجي لهذه الغاية بهدف توجيه سكب المعلق وسط ورقة الترشيح . وقد يتطلب الأمر أحياناً استعمال أوراق ترشيح دقيقة المسام للحصول على راشح صافٍ تتطلبه بعض التحاليل وبعض الأنواع من الترب .

ومن الطبيعي أن يختلف تركيب المستخلص المائي تبعاً لأنواع الترب المستعملة وتبعاً لنسبة التربة إلى الماء المضاف . ويحتوي المستخلص المائي عادةً على المركبات أو الأملاح السريعة الذوبان في الماء . أما المركبات والأملاح البطيئة الذوبان في الماء فيتوقف وجودها في المستخلص على نوع المستخلص المستعمل (أي نسبة التربة إلى الماء) من ناحية ، وعلى مدة الرج والفترة الزمنية التي يترك خلالها المعلق الترابي قبل استخلاصه من ناحية أخرى . فكلما ازدادت نسبة الماء إلى التربة أو ازدادت مدة الرج أو الفترة الزمنية التي يترك خلالها المعلق الترابي قبل استخلاصه ، ازدادت الكمية الذائبة من هذه المركبات في المستخلص ما لم يصل المستخلص إلى حد الإشباع . وعادةً لا تقدّر المركبات البطيئة الذوبان في الماء في المستخلص المائي مباشرةً ، وإنما تُتبع طرائق خاصة لهذا الغرض . ويُعد المستخلص المائي مناسباً لتقدير الكاتيونات ($Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+$) والأنيونات

($SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, HCO_3^-, Cl^-$) الذائبة ، بالإضافة إلى البورون (ماء ساخن).

فيما يلي نذكر طريقة تحضير مستخلص العجينة المشبعة والمستخلصات الأخرى .

مستخلص العجينة المشبعة Saturation Extract

تحضير العجينة المشبعة

لتحضير العجينة المشبعة Saturated paste اتبع الخطوات الآتية:

- 1 - خذ حجماً من التربة المارة خلال منخل أقطار فتحاته 2 مم ، وضعه في كأس بلاستيكية أو جفنة من البورسلان .
- 2 - أضف كميات قليلة من الماء المقطر حتى يبيل الماء كتلة التربة بكاملها ، ثم أضف عدة نقاط أخرى من الماء المقطر حتى يبدو سطح التربة لامعاً قليلاً مراعيّاً تحريك التربة قبل أن تبتل كلياً منعاً لتشكل كتلة طينية يصعب على الماء اختراقها وتبليها .
- 3 - أخلط التربة بواسطة محرك زجاجي حتى تصبح كالعجينة قابلة للسكب ببطء من الوعاء عند إمالاته ، أو تكاد تسيل لتغلق الفجوة المتشكلة عند تحريك المحرك الزجاجي حركة دائرية .
- 4 - اترك العجينة لمدة ساعة من الزمن أو أكثر ، ثم أفحصها ، فإذا كان سطحها غير لامع وجب ترطيبها ببضع نقاط من الماء المقطر واخلطها مجدداً حتى التجانس، أما إذا تجمع الماء على سطحها فيجب إضافة قليل من التربة الجافة إليها واخلطها جيداً حتى التجانس .وبهذا تصبح العجينة المشبعة جاهزة للاستخلاص.

بعض الملاحظات حول تحضير العجينة المشبعة

- أ - يفضل تحضير العجينة المشبعة باستعمال التربة الجافة هوائياً .
- ب - تتوقف كمية التربة المستعملة في تحضير العجينة المشبعة على حجم المستخلص المراد الحصول عليه ، وتعد كمية في حدود 250 غ مناسبة لتعطي مستخلصاً كافياً لأغراض مختلفة.
- ج - من الضروري معرفة كمية الماء المضافة عند تحضير العجينة المشبعة لمعرفة نسبة ماء الإشباع فيها .

د - يتطلب تحضير العجينة المشبعة من بعض أنواع التربة اتخاذ احتياطات خاصة . فمن أجل تحضير العجينة المشبعة من التربة العضوية مثلاً ، تُبلل التربة ليوم كامل ، فإذا جفت بعض الشيء وفقدت لمعانها وجبت إضافة الماء إليها ثانيةً ، ومن ثم مزجها لإعادة صفات العجينة المشبعة إليها .

استخلاص العجينة المشبعة

1 - أنقل العجينة المشبعة بعد تحضيرها إلى قمع بوخنر Buchner Funnel مركب على دورق ذي فتحة جانبية ، بعد وضع ورقة ترشيح على القمع من نوع دقيق المسام (Whatman No. 42 أو ما يعادله) .

2 - صل الفتحة الجانبية للدورق بمضخة تفريغ ، ثم شغل هذه المضخة فتلاحظ بدء رشح المستخلص المشبع إلى داخل الدورق ، حيث يمكن وضع أنبوب اختبار أو وعاء زجاجي آخر داخل الدورق وتحت القمع مباشرة لاستقبال المستخلص فيه .

3 - أوقف مضخة التفريغ عن العمل بعد انتهاء عملية الترشيح ، أي عندما يبدأ الهواء بالمرور خلال ورقة الترشيح وبعد انقطاع تنقيط المستخلص من القمع .

4 - أعد سكب الراشح على التربة بعد إيقاف مضخة التفريغ عندما تكون بداية الراشح عكرةً ، أو ارم هذا الجزء من المستخلص ، أما إذا استمر تنقيط المستخلص عكراً فمن المحتمل دخول جزء من العجينة تحت ورقة الترشيح ، أو تمزق ورقة الترشيح .

5 - احتفظ بالمستخلص لإجراء الاختبارات الضرورية عليه (الأيونات الذائبة ، EC) .

ملاحظات حول مستخلص العجينة المشبعة

أ - إذا كان الغرض من المستخلص تعيين ملوحة التربة وجب استخلاص العجينة المشبعة بعد عدة دقائق من تحضيرها ، لأن ترك العجينة المشبعة للتربة المحتوية على بعض الأملاح كالجبس ($Ca SO_4 . 2 H_2O$) مثلاً يرفع الناقلية الكهربائية للمستخلص التي تقدر على أساسها الأملاح الذائبة .

ب - يفضل ترك العجينة لفترة 6 - 16 ساعة قبل استخلاصها عند الرغبة في إجراء مختلف التحاليل الكيميائية على المستخلص .

د - يراعى عند الرغبة في تعيين الكربونات والبيكربونات في مستخلص العجينة المشبعة إضافة محلول من هكساميتا فوسفات الصوديوم 1000ppm $(Na_2PO_4)_6$ بمعدل 0,2 مل لكل 25 مل من المستخلص منعاً لترسب كربونات الكالسيوم في أثناء حفظ المستخلص قبل تحليله.

مستخلص 1:1 أو 5:1 أو 10:1

- 1 - ضع وزناً مناسباً من التربة (> 2 مم) الجافة في زجاجة أو ورق مناسب وأضف إليها الكميات اللازمة من الماء المقطر حسب نوع المستخلص .
- 2 - اغلق الزجاجة (أو الدورق) بسدادة مناسبة ثم رجها في هزاز ميكانيكي لمدة 15 دقيقة .
- 3 - بعد انتهاء الرج ، اترك الزجاجة جانباً لمدة ربع ساعة على الأقل . ثم عد إلى الرج ثانية لمدة 5 دقائق .
- أما عند الرج اليدوي ، فتقلب الزجاجة وترج بشدة لمدة 10 ثوانٍ وتكرر هذه العملية أربع مرات خلال نصف ساعة .
- 4 - رشّح المعلق خلال ورقة ترشيح مناسبة (Whatman No. 42 أو ما يعادلها).
- 5 - احتفظ بالمستخلص لإجراء الاختبارات الخاصة بتقدير الأنيونات والكاتيونات الذائبة .

٢-٥-٢ - الاختبارات الكيفية على المستخلص المائي Qualitative Analysis

تحتوي المستخلصات المائية للترب على تراكيز متفاوتة من الأنيونات والكاتيونات ، فيما يلي سنذكر بعض الاختبارات الكيفية على المستخلص المائي للتربة التي تساعد في تحديد الحجم اللازم أخذه من المستخلص لإجراء التقدير الكمي لمحتواه من بعض الأيونات الشائعة .

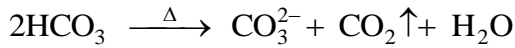
الكواشف Reagents

محلول نترات فضة (0,1N) : يذاب 17 غ من نترات الفضة $AgNO_3$ في 100 مل ماء مقطر .
 حمض آزوت (1 N) : يمدد 62 مل من HNO_3 المركز بالماء المقطر إلى لتر ويمزج جيداً .
 كلور الباريوم (10%) : يذاب 10 غ من كلور الباريوم $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ في 100 مل ماء مقطر .
 حمض كلور الماء (1 N) : يضاف 82 مل من حمض كلور الماء إلى حوالي 300 مل ماء مقطر ، ثم يمدد الحجم بالماء المقطر إلى لتر .
 دليل فينول فتالين (1%) : يذاب 1 غ من الفينول فتالين في 50 مل إيتانول ، ثم يمدد الحجم بالماء المقطر حتى 100 مل .
 أوكزالات أمونيوم (2%) : يذاب 2 غ من أوكزالات الأمونيوم $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ في 100 مل ماء مقطر .
 حمض الخل (ممدد) : يمدد 10 مل من حمض الخل الثلجي بالماء المقطر إلى 100 مل .
 موليبديات الأمونيوم : يذاب 5 غ من موليبديات الأمونيوم $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ في 50 مل ماء مقطر بمساعدة التسخين ويرشح الناتج إذا كان عكراً ، ثم يضاف 50 مل من حمض الأزوت المركز ويمدد الحجم بـ 100 مل ماء مقطر .
 كلور القصديري $SnCl_2 \cdot 2H_2O$: بلورات ناعمة .

طريقة العمل Procedure

1 - الكشف عن الكربونات CO_3^{2-} والبيكربونات HCO_3^-

خذ 5 مل من المستخلص المائي 1 : 5 وضعها في أنبوب اختبار وأضف نقطتين من دليل الفينول فتالين . إن ظهور لون وردي دليل على وجود الكربونات .
 سخّن في حال عدم ظهور لون وردي ، حتى الغليان فظهور اللون الوردي الآن دليل على وجود البيكربونات التي تحولت إلى كربونات بالتسخين :



2 - تقدير الكلور Cl^-

خذ 5 مل من المستخلص المائي 1 : 5 وضعها في أنبوب اختبار ثم أضف نقطتين من حمض الأزوت (1 N) ووضعه نقاط من محلول نترات الفضة . إن ظهور راسب أو عكارة بيضاء من كلور الفضة دليل على وجود الكلور في المستخلص . حدّد حجم المستخلص المائي اللازم للتقدير الكمي لهذا الأيون اعتماداً على الجدول رقم (2) .

3 - تقدير الكبريتات SO_4^{2-}

ضع 5 مل من المستخلص المائي في أنبوب اختبار ، وأضف نقطتين من حمض كلور الماء (10 %) وبضع نقاط من كلور الباريوم (10 %) ، ثم سخن حتى الغليان واترك الأنبوب جانباً حتى يبرد . إن ظهور عكارة أو راسب أبيض من كبريتات الباريوم دليل على وجود الكبريتات في المستخلص . حدّد حجم المستخلص المائي اللازم للتقدير الكمي لهذا الأيون اعتماداً على الجدول رقم (2) .

4 - الكشف عن الفوسفات $(H_2PO_4^-, HPO_4^{2-})$

ضع 5 مل من المستخلص المائي في أنبوب اختبار وأضف إليها 5 - 6 قطرات من محلول موليبيدات الأمونيوم ، ثم رج جيداً وأضف بلورتين من كلور القصديري . إن ظهور لون أزرق دليل على وجود الفوسفات في المستخلص .

5 - تقدير الكالسيوم Ca^{2+}

خذ 5 مل من المستخلص المائي وضعها في أنبوب اختبار وأضف إليها 3 - 4 قطرات من حمض الخل الممدد و 5 - 6 قطرات من اوكزالات الأمونيوم (2 %) ، ثم رج الأنبوب جيداً ودعه لفترة من الزمن . إن ظهور عكارة أو راسب أبيض من اوكزالات الكالسيوم دليل على وجود الكالسيوم في المستخلص . حدّد حجم المستخلص المائي اللازم للتقدير الكمي اعتماداً على الجدول رقم (2) .

جدول رقم (2) : الحجم اللازم من المستخلص المائي للتقدير الكمي لبعض الأيونات اعتماداً على الاختبارات الوصفية للمستخلص المائي

الاختبار	شكل الراسب وكميته	محتوى المستخلص مغ/100 مل	محتوى التربة غ/100 غ	الحجم اللازم من المستخلص للتقدير الكمي (مل)
الكلور	راسب كبير قطني	$10 <$	بضعة أجزاء من عشرة	5
	عكر شديد	$10 - 5$	بضعة أجزاء من مائة	25
	عكر خفيف	$1 - 0,1$	بضعة أجزاء من ألف	$50 \leq$
الكبريتات	راسب كبير يترسب بسرعة	$50 <$	بضعة أجزاء من عشرة	5
	عكر يظهر مباشرة	$10 - 1$	بضعة أجزاء من مائة	25
	عكر خفيف يظهر ببطء	$1 - 0,5$	بضعة أجزاء من ألف	$50 \leq$
الكالسيوم	راسب كبير يترسب بسرعة	$50 <$	بضعة أجزاء من عشرة	5
	عكر يظهر بوضوح عند الرج	$10 - 1$	بضعة أجزاء من مائة	25
	عكر خفيف يظهر بعد مرور فترة من الزمن	$1 - 0,1$	بضعة أجزاء من ألف	$50 \leq$

٢-٦- تعيين الأملاح الكلية الذائبة

Determination of Total Soluble Salts

مقدمة :

تحتوي التربة على كميات وأشكال مختلفة من الأملاح الذائبة ، وتعتبر المعادن الأولية Primary Minerals ، المصدر الرئيسي لها في التربة ، وبشكل عام تحتوي ترب المناطق الرطبة على كميات من هذه الأملاح أقل مما هي عليه في ترب المناطق الجافة ، حيث تلعب الظروف المناخية دوراً مهماً في ذلك ، ففي ترب هذه المناطق تقل كميات الأمطار السنوية وبالتالي لا تتاح الفرصة لغسل الأملاح، الناتجة بشكل رئيسي عن عملية التجوية الكيميائية إلى الآفاق السفلى ، كما أن ارتفاع درجات الحرارة يزيد من شدة التبخر ، حيث يرتفع الماء الأرضي الحاوي على الأملاح بالخاصة الشعرية إلى الطبقات العليا ، وتترسب الأملاح على سطح التربة ، وتدعى الترب الحاوية على كميات كبيرة من الأملاح القابلة للذوبان في الماء إذا أدى هذا التراكم الملحي إلى إعاقة ، أو منع النمو الطبيعي للنباتات ، بالترب المالحة.

تنشأ الملوحة أيضاً عند استخدام مياه ري مالحة ، وكذلك عند ارتفاع مستوى الماء الأرضي ، كما أن الرياح تقوم بنقل رذاذ البحار ، والمحيطات إلى ترب المناطق المجاورة .

وتختلف النباتات اختلافاً كبيراً في قدرتها على تحمل تراكيز معينة من الأملاح المنحلة ، كما تختلف حساسيتها تجاه أنواع محددة منها ، ونسبة أيوناتها إلى بعضها، لذلك فإن دراسة الملوحة تتطلب معرفة نوعية الأملاح ، إضافة إلى الكمية الاجمالية لها في التربة ، وتتراوح الموصلية الكهربائية لمستخلصات العجينة المشبعة Saturation Extract بين 0.1 - 20 ميلي مو / سم ، وتعتبر الموصلية الكهربائية للمستخلص المشبع إذا لم تزيد عن 2 ميلي مو / سم مناسبة لأغلب

المحاصيل ، وتتأثر أغلب المحاصيل إذا وقعت بين 2 - 4 ، ويلاحظ أن الكثير من المحاصيل تبدي حساسية تجاه الأملاح ، إذا كانت الموصلية 4 - 8 ، بينما يلاحظ عدد قليل جداً من النباتات المقاومة للملوحة تنمو في ترب تكون الموصلية الكهربائية E . C لمستخلصاتها أكبر من 8 ميلي/سم .

الطرائق المستخدمة :

٢-٦-١ - طريقة التجفيف :

مبدأ الطريقة : تعتمد طريقة التجفيف على أخذ حجم محدد من مستخلص التربة، ثم تجفيفه في فرن عند درجة 105 °C حتى تمام الجفاف ، وبمعرفة وزن الراسب وحجم المستخلص المأخوذ للتجفيف ، يمكن حساب النسبة المئوية للأملاح الكلية الذائبة في التربة .

طريقة العمل :

- 1 - حُضِرَ مستخلص تربة 1 : 5 (بأخذ 20 غ تربة ، وإضافة 100 مل من الماء المقطر) .
- 2 - أنقل من 25 - 50 مل من المستخلص إلى جفنة بورسلانية معروفة الوزن تماماً بعد تسخينها عند درجة 105 °C ، وتبريدها ، وتكرار ذلك حتى ثبات الوزن .
- 3 - ضع الجفنة على حمام بخاري ، وبخر حتى قرب الجفاف ، ثم جفف في فرن عند درجة حرارة 105 °C .
- 4 - برد الجفنة ثم سجل وزنها بدقة .
- 5 - كرر عملية التجفيف والتبريد حتى ثبات الوزن .

الحساب :

$$TSS(\%) = (A - B) \times \frac{VT}{Vt} \times \frac{100}{W_s}$$

حيث :

Total Soluble Salts . النسبة المئوية للأملاح الكلية الذائبة .

A - وزن الجفنة مع الراسب الجاف مقدره بالغرام .

B - وزن الجفنة فارغة مقدره بالغرام .

Ws - وزن التربة بالغرام .

100 - معامل التحويل إلى نسبة مئوية .

VT - الحجم الكلي للمستخلص بالمل .

Vt - الحجم المأخوذ من المستخلص بالمل .

٢-٦-٢ - طريقة الموصلية الكهربائية (EC)Electrical Conductivity

مبدأ الطريقة : تعتمد هذه الطريقة على أن الموصلية الكهربائية لمستخلصات التربة وعينات المياه ، تزداد بارتفاع تركيز الأملاح الذائبة المتشردة فيها ، وذلك عند درجة حرارة معينة ، وهي عكس المقاومة ، التي ترتبط بعلاقة عكسية مع تركيز هذه الأملاح في المحلول . والموصلية الكهربائية EC لمحلول ، عبارة عن الموصلية الكهربائية لمحلول حجمه 1 سم³ ، وموجود بين صفيحتين مربعيتين من البلاتين مساحة كل منهما 1 سم² ، والمسافة بينهما 1 سم ، وبما أن الموصلية الكهربائية هي مقلوب المقاومة التي واحدتها الأوم (Ohm) ، فقد استخدم مو/سم (mhos / cm) كوحدة لقياس الموصلية الكهربائية للمحاليل ، واستخدام أجزائها .
مليمو / سم (m m hose / cm) ، مكرو مو / سم (μ mhos / cm) حيث أن :

$$1 \text{ mho} = 1000 \text{ m mhos} \quad , \quad 1 \text{ m mho} = 1000 \mu \text{ mhos}$$

يمكن أن يعبر عن الموصلية الكهربائية لمحلول بالوحدات الدولية بالديسيسيمنس / م (d s / m) وأجزائها ، وليس هناك أي اختلاف بين مليمو / سم وميليسيمنس / سم حيث أن :
 $1 \text{ mho} / \text{cm} = 1 \text{ m S} / \text{cm}$

مبدأ عمل جهاز الموصلية الكهربائية :

يتألف الجهاز من أربع مقاومات Resistance يمكن تمثيلها كما في الشكل رقم (8) ، اثنتان منهما متساويتان R_1 ، R_2 ومقاومتان متغيرتان R_V ، R_X . يتم وصل فرق طاقة بين النقطتين C ، D ويتم تعبير المقاومة المتغيرة R_V حتى ينعدم مرور التيار إلى B ، والذي يعطي قيمة الصفر على جهاز الغلفانومتر . وعندها يكون فرق الطاقة للنقطة A مساوياً لفرق الطاقة للنقطة B ، وكذلك فرق الطاقة الكهربائية بين $A D$ مساوياً لفرق الطاقة بين $B D$. ويكون فرق الطاقة (الجهد) E مساوياً إلى جداء المقاومة في شدة التيار أي :

$$E = RI$$

حيث :

- E - فرق الجهد مقدراً بالفولت .
- R - المقاومة الكهربائية مقدرة بالأوم .
- I - شدة التيار مقدرة بالأمبير .

وبذلك يكون :

$$R_X I = R_2 I' \quad (1)$$

$$R_V I = R_1 I' \quad (2)$$

الشكل رقم (8) يمثل مخطط مبسط لمبدأ عمل جهاز الموصلية الكهربائية

وبقسمة العلاقة (1) على (2) نجد :

$$\frac{R_x}{R_v} = \frac{R_2}{R_1} \Rightarrow R_x = \frac{R_2}{R_1} R_v$$

وبما أن المقاومتين R_1 ، R_2 ثابتتان ومعروفتان ، فإنه يمكن معرفة المقاومة الكهربائية للعينة (المقاومة R_x) وهي المقاومة الكهربائية للمطول الذي سيتم وصله بالجهاز .

ويوضع تدريج مناسب على المقاومة المتغيرة R_v ، بحيث يتم قراءة مقلوب المقاومة $\frac{1}{R_x}$ (أي التوصيل الكهربائي للعينة بالميلمو / سم وأجزائه) ، يصبح بالإمكان معرفة الموصلية الكهربائية للعينة مباشرة .

طريقة العمل :

أولاً - تحضير مستخلص التربة :

- أ - باستخدام مستخلص تربة 1 : 1 أو 5 : 1 كما سبق .
- ب - باستخدام مستخلص العجينة المشبعة :
- 1 - زن 200 غ تربة إلى كأس زجاجي ، ثم أضف حوالي 40 مل ماء مقطر .
- 2 - تابع إضافة دفعات من الماء المقطر حتى تظهر التربة مبتلة (من خلال الزجاج) ، ويبدو سطحها لامعاً .
- 3 - اخلط التربة بقضيب زجاجي ، ثم أضف قطرات من الماء المقطر إذا دعت الحاجة حتى تبدو بشكل عجينة قابلة للسكب ببطيء من الكأس .
- 4 - اترك العجينة لمدة ساعة ، فإذا تجمع الماء على السطح ، ووجب إضافة كميات قليلة من التربة الجافة إليها ثم خلطها ، أما إذا كان سطحها عديم اللمعان ، فيجب إضافة قطرات من الماء وخلطها .

- 5 - أنقل العجينة (*) المشبعة إلى ورقة ترشيح دقيقة المسام (واتمان 42) موضوعة فوق قمع بوخنر ، والمزود بفتحة جانبية للتفريغ .
- 6 - تعرّض العينة للتفريغ بوصل الفتحة الجانبية للقمع بمضخة التفريغ .
- 7 - تجمع الرشاحة ضمن ورق مخروطي ، أو أنبوب اختبار موضوع تحت قمع الترشيح.
- ثانياً - قياس الموصلية الكهربائية للمستخلص أو عينة المياه :**
- 1 - اغسل المسبر الخاص بالجهاز بالماء المقطر ، ثم بالمحلول المراد قياس موصلية الكهربائية .
- 2 - ضع المسبر في كأس زجاجي تحتوي على حوالي 50 مل من مستخلص التربة على أن يتم غمر الفتحتين الجانبيتين للمسبر في المحلول .
- 3 - شغل الجهاز ، ثم قس حرارة المحلول .
- 4 - خذ القراءة الموافقة مقدرة بالميلمو / سم .
- 5 - يمكن التأكد من دقة عمل الجهاز بضبط قيمة الـ EC لحمض كلور الماء N 0.1 أو N 0.01 عند درجة حرارة معينة حسب تعليمات الجهاز المستخدمة .

الحساب :

$$TSS(meq/L) = 12.5 \times EC^{(*)}$$

$$TSS (\% \text{ in extract}) = 0.064 \times EC$$

$$TSS(\% \text{ in Soil}) = 0.064 \times EC \times \frac{VT}{Ws}$$

$$TSS(ppm \text{ in Soil}) = 640 \times EC \times \frac{VT}{Ws}$$

(*) يراعى في حالة العينات المحتوية على جبس عدم الانتظار طويلاً في استخلاص العجينة المشبعة ، لأن تركها فترة من الزمن تزيد من كمية الأملاح في المستخلص .

(*) الرقم 12.5 هو رقم تجريبي وتقع قيمته بين 8 - 20 فيما إذا احتوى المحلول على نوع واحد من الأملاح ، وقد يستعمل الرقم 10 بدلاً منه في بعض المخابر .

حيث :

TSS - الأملاح الكلية الذائبة . (Total Soluble Salts)

meq / L - مليمكافئ / ليتر .

EC - الموصلية الكهربائية مقدره ب ميلمو / سم .

12.5 - معامل التحويل من EC إلى مليمكافئ / ليتر .

0.064 - معامل التحويل من EC إلى نسبة مئوية في المحلول .

VT - الحجم الكي للمستخلص مقدراً ب مل .

Ws - وزن التربة بالغرام .

ppm - جزء بالمليون .

مثال :

في أثناء تقدير الأملاح الكلية الذائبة في مستخلص تربة 5 : 1 كانت
الموصلية الكهربائية للمستخلص EC مساوية 2.4 mmho / cm فتكون النسبة
المئوية للأملاح الذائبة في التربة .

$$TSS (\% \text{ in Soil}) = 2.4 \times 0.064 \times 5 = 0.768 \text{ m mho}$$

أو 768 μ mho

وكمية الأملاح مقدره ب مليمكافئ / ليتر مساوية :

$$TSS (\text{ meq / L}) = 12.5 \times EC = 30 \text{ meq / L}$$

٢-٧- تقدير الكلور Determination of chloride

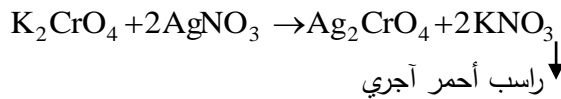
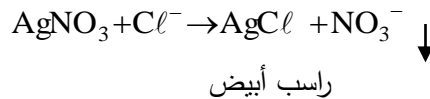
تحتوي التربة على نسب متفاوتة من الكلور ، وتعتبر معادن التربة، والأسمدة المضافة ، من المصادر الهامة لوجوده في التربة ، كما تساهم مياه البحار ، والمحيطات ، بتزويد التربة بهذا العنصر وذلك عن طريق الرياح التي تقوم بحمله على شكل كلور صوديوم .

يوجد الكلور في التربة على شكل أملاح سهلة الذوبان في الماء ، لذلك يرتفع تركيزه في تربة المناطق الجافة ، وذلك بسبب انخفاض معدل رشحه إلى الطبقات الأدنى (نظراً لقلّة معدل الهطل) .

تختلف المحاصيل في درجة تحملها لتراكيز مرتفعة من هذا العنصر ، ويمكن اعتبار النسبة 0.02 % الحد الحرج لوجوده في التربة .
يتم تعين الكلور في مستخلصات التربة، وفي المياه أيضاً بعدة طرائق نذكر منها:

الطريقة الحجمية Volumetric Analysis :

مبدأ الطريقة : تعتمد هذه الطريقة على الترسيب المجزأ لمالحين قليلي الذوبان في الماء هما : كلور الفضة ، وكرومات الفضة ، وذلك عن طريق الإضافة التدريجية لنترات الفضة (معلومة النظامية) إلى محلول يحوي شوارد الكلور، وتركيز بسيط من كرومات البوتاسيوم (والمستخدمة كمشعر) ، فعندما تترسب جميع شوارد الكلور ، تبدأ عندها ترسب الكرومات على شكل كرومات الفضة ذات اللون الأحمر الآجري دالة على نهاية المعايرة ، وذلك حسب التفاعلات التالية :



إن جداء انحلال $AgCl$ يساوي :

$$SP_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = 1.7 \times 10^{-10}$$

وجداء انحلال Ag_2CrO_4 يساوي :

$$SP_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = 1.7 \times 10^{-12}$$

حيث أن : $[Ag^+]$, $[CrO_4^{2-}]$, $[Cl^-]$ تمثل التراكيز المولية لهذه الشوارد .
SP : جداء الانحلال وهو مقدار ثابت .

ومن المعلوم أن المركبات ضعيفة الانحلال والتي يكون جداء انحلالها أقل ، هي التي تتشكل أولاً ، ثم الأكبر فالأكبر . وعلى الرغم من أن جداء انحلال كرومات الفضة ، أقل من كلور الفضة فإن كلور الفضة هو الذي يتشكل أولاً ، ولا يبدأ تشكل الراسب Ag_2CrO_4 ، إلا بعد الإنتهاء من ترسيب جميع شوارد الكلور ، ويعود السبب إلى أن قاعدة جداء الانحلال صحيحة وذلك للمركبات ضعيفة الانحلال في الماء ذوات الأشكال المتماثلة مثل $AgCl$, $BaSO_4$ والتي تعطى علاقة انحلاليتها كما يلي :

$$S = \sqrt{SP}$$

أما المركبات ضعيفة الانحلال بالماء من الشكل AM_2 أو A_2M مثل

$$S = \sqrt[3]{\frac{SP}{4}} \quad Ag_2S , Ag_2CrO_4 \quad \text{فإن انحلاليتها تعطى بالعلاقة}$$

فإذا ما نظرنا إلى انحلالية $AgCl$, Ag_2CrO_4 فإننا نجد أن :

$$S_{AgCl} = 1,2 \times 10^{-5}$$

$$S_{Ag_2CrO_4} = 7,6 \times 10^{-5}$$

وبالتالي انحلالية مركب كرومات البوتاسيوم أكبر ، والمركب الذي يتشكل أولاً هو كلور الفضة . ومن أجل إعطاء فكرة عن حساسية التفاعل لتشكيل كلا

الراسبين في آن واحد أي : $AgCl$, Ag_2CrO_4 ، فإنه يمكن إيجاد علاقة ما بين تركيز شوارد الكلور ، وتركيز شوارد الكرومات كما يلي :

$$[Ag^+] = \frac{SP_{AgCl}}{[Cl^-]} \quad : \text{ من أجل } AgCl$$

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{SP_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}} \quad : \text{ ومن أجل } Ag_2CrO_4$$

$$\frac{SP_{AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{\sqrt{SP_{Ag_2CrO_4}}}{\sqrt{[CrO_4^{2-}]}} \Rightarrow \frac{\sqrt{[CrO_4^{2-}]}}{[Cl^-]} = \frac{\sqrt{SP_{Ag_2CrO_4}}}{SP_{AgCl}} = \frac{1,3 \times 10^{-6}}{1,7 \times 10^{-10}} \approx 10000$$

أي أنه لا يتشكل كلا الراسبين إلا في الحالة التي تكون فيها النسبة السابقة أكثر من عشرة آلاف مرة .

الأدوات : ماصة حجمية سعة 10 مل ، ورق مخروطي سعة 150 مل ، سحاحة .

الكواشف :

محلول نترات فضة 0.01 N : يذاب 1,699 غ من نترات الفضة المجففة عند درجة 105 مئوية في لتر من الماء المقطر (يحفظ المحلول في زجاجة عاتمة) .

محلول 0.01 N NaCl : يذاب 0,5845 غ من كلور الصوديوم النقي ، والمجفف عند درجة حرارة 105 مئوية لمدة ساعتين في ليتر من الماء المقطر .

محلول كرومات بوتاسيوم 5 % : يؤخذ 5 غ من كرومات البوتاسيوم ، وتذاب في 50 مل من الماء المقطر ، ثم يضاف إليها قطرات من محلول 1 N من نترات الفضة حتى الحصول على لون أحمر - رشح المحلول السابق ومدد الحجم إلى 100 مل بالماء المقطر وجانس بالمحلول .

الطريقة :

1 - خذ 10 مل من مستخلص التربة بوساطة ماصة ، وانقلها إلى ورق مخروطي .

2 - أضف أربع قطرات من مشعر كرومات البوتاسيوم .

3 - عاير بمحلول نترات الفضة حتى اللحظة التي يبدأ عندها الراسب الأحمر بالظهور ، وسجل حجم نترات الفضة اللازمة للمعايرة .

ملاحظة : تجب معايرة محلول نترات الفضة بوساطة محلول N0.01 من كلور الصوديوم ، وذلك لمعرفة نظامية نترات الفضة ، وذلك حسب الخطوات السابقة.

الحساب :

يمكن حساب كمية الكلور في التربة مقدراً بالميليكافئ / 100 غرام أو كنسبة مئوية وفق ما يلي :

$$Cl^{-}(\text{meq}/100\text{gr}) = (N.V)_{\text{AgNO}_3} \times \frac{VT}{Vt} \times \frac{100}{W_s} \quad (1)$$

$$Cl^{-} \% = (N.V)_{\text{AgNO}_3} \times \frac{VT}{Vt} \times \frac{100}{W_s} \times 0,0355 \quad (2)$$

وتحسب كمية الكلور في عينات المياه مقدرة بـ مليمكافئ / ليتر أو غرام / ليتر حسب ما يلي :

$$Cl^{-}(\text{meq}/L) = (N.V)_{\text{AgNO}_3} \times \frac{1000}{Vt} \quad (3)$$

$$Cl^{-}(\text{gr}/L) = (N.V)_{\text{AgNO}_3} \times \frac{1000}{Vt} \times 0,0355 \quad (4)$$

- حيث $(N.V)_{\text{AgNO}_3}$: نظامية وحجم محلول نترات الفضة .
- $V T$: الحجم الكلي للمستخلص مقدراً بـ مل .
- $V t$: الحجم المأخوذ للتحليل مقدراً بـ مل .
- W_s : وزن التربة بالغرام (المستخدمة لعمل المستخلص) .
- 0,0355 : من أجل التحويل من ميليكافئ إلى غرام .

مثال : تم تحضير مستخلص تربة 1 : 10 ، وعند معايرة 10 مل منه بنترات الفضة N0.01 ، تطلب ذلك وسطياً 1,2 مل ، فتكون النسبة المئوية للكلور في التربة مساوية :

$$Cl^{-}(\%) = (0,01 \times 1,2) \times \frac{100}{10} \times \frac{100}{10} \times 0,0355 = 0,0426$$

وبالمغ في 100 غ تربة كما يلي :

$$Cl^{-}(\text{mg}/100\text{gr}) = 42,6$$

٢-٨- تقدير الكربونات ، والبيكربونات الذائبة

Determination of Soluble Carbonate and Bicarbonate

مقدمة :

تعتبر أيونات الكربونات الذائبة (CO_3^{-2}) في التربة سامة جداً للنباتات، ووجودها في المستخلص المائي للتربة بأية نسبة ، دليلاً على سوء خواصها ، وتوجد هذه الشاردة في مستخلصات الترب المالحة القلوية ، أو القلوية التي تحوي على نسبة عالية من الصوديوم المدمص .

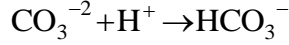
أما أيون البيكربونات (HCO_3^{-}) فيوجد في معظم مستخلصات التربة على شكل بيكربونات العناصر القلوية NaHCO_3 ، KHCO_3 ، والقلوية الترابية $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2, \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ وأن وجود أيون البيكربونات بنسبة تزيد على 1.4 ميليماكافئ في 100 غرام تربة ، يدل على تجاوزه الحد الحرج .

الطريقة المستخدمة (طريقة المعايرة) :

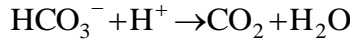
مبدأ الطريقة :

تعتمد هذه الطريقة على معايرة الكربونات أولاً في حجم محدد من مستخلص التربة بوساطة محلول من حمض الكبريت معلوم النظامية ، وبوجود مشعر الفينول

فتالين ($PH = 8.2 - 10$) حتى تحول لون المشعر من الوردى الخفيف إلى عديم اللون في نهاية المعايرة ، وعندها تتحول الكربونات الذائبة إلى بيكربونات وفق التفاعل التالي :



ينتهي تحول الكربونات الذائبة إلى بيكربونات عند $PH = 8.2$ (ضمن مجال تحول مشعر فينول الفثالين) وبما أن حجم حمض الكبريت (V_1) المستخدم للمعايرة ، قد حوّل الكربونات إلى بيكربونات فقط ، فإن الحجم اللازم من الحمض لتحويلها إلى CO_2 ، H_2O هو ضعف الحجم المقروء على السحاحة ، أي : (2 V_1) . أما معايرة البيكربونات فتتم في الدورق نفسه الذي عُيرت فيه الكربونات ، وذلك بالمعايرة بحمض الكبريت ، وبوجود مشعر برتقالي الميثيل (مجال تحوله $PH = 3.1 - 4.4$) ، والذي يتغير لونه في نهاية المعايرة من الأصفر إلى الأحمر البرتقالي ، حيث تتحول البيكربونات (الناجمة عن تحول الكربونات في المرحلة الأولى للمعايرة ، وتلك الموجودة أصلاً في المحلول) إلى CO_2 ، H_2O وفق التفاعل التالي :



ينتهي هذا التفاعل عند PH حامضي (3.8) أي ضمن مجال PH تحول الدليل ، ويكون حجم حمض الكبريت اللازم لمعايرة البيكربونات مساوياً الحجم النهائي المقروء على السحاحة (V_2) ، مطروحاً منه الحجم اللازم لمعايرة كامل الكربونات أي ($2 V_1$) .

ومن معرفة عدد مليمكافئات الكربونات ، والبيكربونات الذائبة في مستخلص التربة ، يمكن حساب النسبة المئوية لها أو أية نسبة أخرى .

الكواشف :

- 1 - دليل برتقالي الميتيل : يؤخذ 1 غ منه ويحل في 100 مل ماء مقطر .
 - 2 - دليل الفينول الفتالين : يؤخذ 1 غ منه ويحل في 100 مل من الكحول الايثيلي 70 % .
 - 3 - حمض كبريت 0.01 N : يضاف حجم قدره 2.8 مل من H_2SO_4 المركز (95.6 %) إلى دورق حجمي سعة 1 ليتر يحتوي مسبقاً على حوالي 300 مل من الماء المقطر ، ويمزج جيداً ، ثم يكمل الحجم بوساطة الماء المقطر ، ويجانس المحلول . ينقل من المحلول السابق 100 مل ، وتمدد بالماء المقطر حتى 1000 مل . إن نظامية هذا المحلول تقريبية وتساوي 0.01 N ، ويتم ضبطها بدقة بمعاييرتها بمحلول 0,01 N من نترات الصوديوم معروفة النظامية بدقة ، وذلك بأخذ 10 مل من الحمض وإضافة 2 قطرة من مشعر الميتل أو برتقالي الميتيل ، ومعاييرتها حتى اللون الأصفر .
 - 4 - محلول نترات الصوديوم 0.01 N : يؤخذ وزن قدره 19.0680 غراماً من نترات الصوديوم النقية $Na_2 B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ بعد وزنها على ميزان تحليلي بدقة 0.2 مغ ، إلى دورق معياري سعة 1000 مل ، ثم تذاب بقليل من الماء المقطر الساخن حتى تمام الانحلال ، ثم يكمل الحجم بالماء المقطر وتمزج جيداً .
- يؤخذ من المحلول السابق 100 مل وتخفف حتى 1000 مل فنحصل على محلول 0.01 N من نترات الصوديوم ذي النظامية المضبوطة بدقة .

طريقة العمل :

- 1 - أنقل 10 مل من مستخلص التربة إلى دورق مخروطي سعة 150 مل .
- 2 - أضف 4 - 5 قطرات من دليل فينول الفتالين ، فيتلون المحلول باللون الوردي (في حال وجود كربونات ذائبة) .
- 3 - عاير بمحلول H_2SO_4 ذي النظامية المضبوطة (0,01 N) حتى زوال اللون الوردي .
- 4 - سجل الحجم المستهلك من H_2SO_4 ، وليكن (V_1) مل .
- 5 - أضف 4 - 5 قطرات من دليل برتقالي الميتيل ، فيتلون المحلول باللون الأصفر .

6 - عاير بالحمض (ابتداءً من الحجم الناتج من المعايرة الأولى V_1) حتى تحول اللون إلى أحمر برتقالي ، وسجل الحجم النهائي للحمض المستهلك في المعايرة وليكن V_2 مل .

الحساب :

إن الحجم V_1 (حمض الكبريت) الناتج من المعايرة الأولى قد حوّل الكربونات الذائبة في حال وجودها إلى بيكربونات ، (أي عاير نصفها فقط) أي أنه يلزم ضعف الحجم من H_2SO_4 لمعايرة كامل الكربونات ، وبالتالي فإن الحجم اللازم لمعايرة الكربونات الذائبة هو $2 V_1$.

$$CO_3^{-2} (\text{meq} / 100\text{gr}) = (N \cdot 2V_1)_{H_2SO_4} \times \frac{VT}{Vt} \times \frac{100}{W_s} \quad (1)$$

$$CO_3^{-2} (\%) = (N \cdot 2V_1)_{H_2SO_4} \times \frac{VT}{Vt} \times \frac{100}{W_s} \times 0.03 \quad (2)$$

وبما أن الحجم V_2 هو الحجم اللازم لمعايرة HCO_3^- ، CO_3^{-2} معاً ، فإن الحجم اللازم من الحمض لمعايرة HCO_3^- فقط هو $(V_2 - 2V_1)$.

$$HCO_3^- (\text{meq} / 100\text{gr}) = N_{H_2SO_4} (V_2 - 2V_1)_{H_2SO_4} \times \frac{VT}{Vt} \times \frac{100}{W_s} \quad (3)$$

$$HCO_3^- (\text{meq} / 100\text{gr}) = N_{H_2SO_4} (V_2 - 2V_1)_{H_2SO_4} \times \frac{VT}{Vt} \times \frac{100}{W_s} \times 0.061 \quad (4)$$

حيث :

N : نظامية (عيارية) H_2SO_4 المستخدم في المعايرة .

V_1 : حجم H_2SO_4 المستهلك في المعايرة الأولى (باستخدام مشعر الفينول

فتالين)

V_2 : حجم H_2SO_4 المستهلك في المعايرتين الأولى والثانية .

VT : الحجم الكلي لمستخلص التربة .

V_t : الحجم المأخوذ من مستخلص التربة .

W_s : وزن التربة بالغرام .

CO_3^{-2} (meq / 100 gr) : تركيز الكربونات الذائبة بالميليكافئ / 100 غ تربة .

HCO_3^{-} (meq / 100gr) : تركيز البيكربونات الذائبة بالميليكافئ / 100 غ تربة .

CO_3^{-2} % : النسبة المئوية للكربونات في التربة .

HCO_3^{-} % : النسبة المئوية للبيكربونات في التربة .

ويمكن حساب تركيز الكربونات والبيكربونات الذائبة مقدرة بالميليكافئ / ليتر كما يلي :

$$CO_3^{-2} \text{ (meq / L)} = (N \cdot 2V)_{H_2SO_4} \times \frac{1000}{V_t} \quad (5)$$

$$HCO_3^{-} \text{ (meq/L)} = N_{H_2SO_4} (V_2 - 2V_1)_{H_2SO_4} \frac{1000}{V_t} \quad (6)$$

حيث :

CO_3^{-2} (meq / L) : تركيز الكربونات الذائبة مقدرة بالميليكافئ / ليتر .

HCO_3^{-} (meq / L) : تركيز البيكربونات الذائبة مقدرة بالميليكافئ / ليتر .

1000 : للتحويل من ميليكافئ في الحجم المأخوذ إلى ميليكافئ/لتر .

مثال :

تم أخذ 20 مل من عينة مياه من أجل تقدير CO_3^{-2} , HCO_3^{-} ، وقد تبين بنتيجة المعايرة أن حجم حمض الكبريت المستهلك في المعايرة الأولى كان مساوياً 3.5 مل ، وكان الحجم النهائي للحمض (في المرحلتين الأولى والثانية) مساوياً 23.5 مل . فإذا كانت نظامية H_2SO_4 مساوية 0.01 N ، فإن تركيزهما بالميليكافئ بالتر يكون :

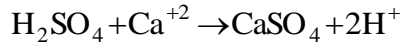
$$\text{CO}_3^{-2} (\text{meq / L}) = 0.01 \times 7 \frac{1000}{20} = 3.5$$

$$\text{HCO}_3^{-} (\text{meq / L}) = 0.01(23.5 - 7) \frac{1000}{20} = 8.25$$

ملاحظات :

1 - إذا لم يظهر اللون الوردي عند إضافة مشعر فينول الفثالين ، دل ذلك على عدم وجود الكربونات الذائبة .

2 - في حال العينات الكلسية ، يفضل استخدام حمض كلور الماء على حمض الكبريت (تشكل كبريتات كالسيوم) ، حيث تحتوي هذه التربة على نسبة مرتفعة من الكالسيوم الذائب ، والذي يؤدي إلى تشكل عكارة من CaSO_4 وفق التفاعل التالي :



↓
راسب أبيض

وبالتالي فإن جزءاً من الحمض المضاف في أثناء المعايرة ، يستهلك لتشكيل

. CaSO_4

3 - يتم إضافة قطرة واحدة من هكساميتا فوسفات الصوديوم عيار واحد بالألف في حال استخدام مستخلص العجينة المشبعة بعد فترة من الزمن ، وذلك لمنع ترسب كربونات الكالسيوم في أثناء الإنتظار .

٢-٩ - تقدير الكبريتات Determination of sulfate

مقدمة :

يعتبر البيريت Pyrite من أهم مصادر الكبريت في التربة ، حيث يوجد فيه على شكل سولفيد ، ويتحول السولفيد إلى سلفات في أثناء عمليات التجوية Weathering في التربة ، ويوجد الكبريت في تربة المناطق الجافة وشبه الجافة

مترسباً على شكل كبريتات كالسيوم (جبس) $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ وكبريتات مغنزيوم $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

وعلى الرغم من أن الكبريت يعد من العناصر الأساسية الكبرى لنمو النبات، إلا أن أعراض نقصه في الترب نادراً ما تلاحظ، إذ يضاف بشكل غير مباشر مع الأسمدة، ومياه الري، كما أن المصانع تطرح كميات لا بأس بها من المركبات الكبريتية. ويؤدي ارتفاع تركيز شاردة السلفات عن حد معين في التربة إلى سمية بعض النباتات، ومن المعتقد أن السمية ناتجة عن عدم التوازن في امتصاص العناصر، حيث أن وجود شاردة السلفات بتركيز عالي يعيق من امتصاص النبات للكالسيوم، وتظهر السمية بالسلفات عند محتوى كلي لها يتجاوز عتبة سمية شوارد السلفات في التربة أي: 14.2 ملغمكافئ / 100 غ تربة (0.68 %) .
ولتعيين السلفات أهمية كبيرة في تصنيف ملوحة التربة (كلوريدية، كلوريدية-سلفاتية، سلفاتية .. إلخ)، ولا يتوقف ذلك على تركيز الشاردة في المستخلص، وإنما على نسبتها التي تشكلها بالمليكمافئ من مجموع الأيونات الأخرى.

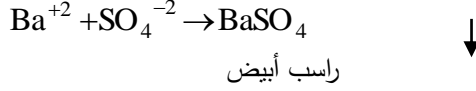
طرائق تقدير الكبريتات :

يتم تعيين الكبريتات في المستخلصات المائية للترب بطرائق متعددة أكثرها انتشاراً الطريقة الوزنية، والطريقة الحجمية، وتعتبر الطريقة الوزنية ذات دقة كبيرة، إلا أن تنفيذها يتطلب وقتاً كبيراً، وتعتبر الطريقة الحجمية أقل دقة من سابقتها، إلا أنها طريقة سريعة، وسهلة الإنجاز.

٢-٩-١ - الطريقة الوزنية Gravimetric Analysis :

مبدأ الطريقة :

تعتمد الطريقة الوزنية على معاملة حجم محدد من مستخلص التربة بمحلول كلوريد الباريوم في وسط حمضي (PH > 2) ، حيث يتشكل ملح قليل الانحلال في الماء هو BaSO₄ وفق التفاعل التالي :



ويعرف وزن الراسب الجاف المتشكل (بعد عملية غسل الراسب وترشيحه ثم تجفيفه وحرقه) ، وحجم مستخلص التربة المستخدم في التحليل ، يمكن معرفة تركيز السلفات بالميليمكافئ في 100 غرام من التربة ، أو كنسبة مئوية .

الكواشف :

(1) محلول كلور الباريوم BaCl₂.2H₂O N1 :

ينقل 122.2 غ من كلور الباريوم إلى دورق سعة 1000 مل ، ثم تحل بقليل من الماء المقطر ثم يكمل الحجم بالماء المقطر إلى لتر ويجانس المحلول .

(2) حمض كلور الماء HCl N6 :

أضف بحدز إلى دورق حجمي سعة 100 مل ، يحوي حوالي 30 مل ماء مقطر بوساطة اسطوانة مدرجة ، 49.4 مل HCl مركز ذو الكثافة 1.190 ، ثم أكمل الحجم حتى العلام بالماء المقطر وامزج جيداً .

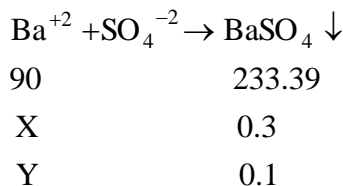
(3) محلول نترات فضة AgNO₃ N 0.01 :

يذاب 1.7 غ من نترات الفضة في ليتر من الماء المقطر ، ويحفظ المحلول في زجاجة بنية بعيدة عن الضوء .

طريقة العمل :

أ - تحديد حجم مستخلص التربة الواجب أخذه لإجراء عملية الترسيب :

إن الحجم الواجب أخذه من مستخلص التربة ، يجب أن يحقق وزناً للراسب $BaSO_4$ بحدود 0.1 - 0.3 غ ، ويمكن حساب وزن الكبريتات في المستخلص ، والتي تحقق الوزن السابقة للراسب في المجال المذكور كما يلي :

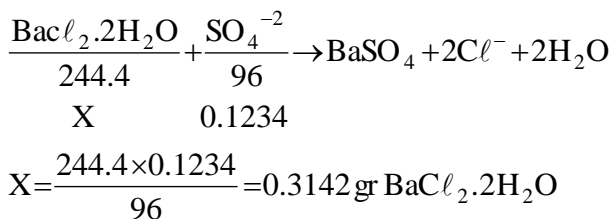


$$X = \frac{0.3 \times 96}{233.39} = 0.1234 \text{ gr} \quad , \quad Y = \frac{0.1 \times 90}{233.39} = 0.0386 \text{ gr}$$

حيث X ، Y : تعبران عن وزن الكبريتات في المستخلص بالغرام ، أي أن حجم المستخلص المستخدم في تقدير الكبريتات في الطريقة الوزنية ، من المناسب احتوائه على الكبريتات بوزن يتراوح بين 0.038 - 0.1234 غ ، أي ما يعادل 0.79 - 2.75 ميليمكافى ، ويمكن معرفة ذلك استناداً إلى نتائج الاختبارات الوصفية لمستخلص التربة .

ب - تحديد كتلة كلور الباريوم اللازمة لإجراء عملية الترسيب :

يمكن حساب وزن كلور الباريوم اللازم لإجراء عملية الترسيب ، وذلك حسب وزن الراسب المتوقع ، فلو كان وزن الراسب في حده الأقصى أي : 0.3 غ ، فإنه يمكن حساب وزن كلور الباريوم اللازم كما يلي :



ويمكن أخذ الوزن السابق من كلور الباريوم N1 كما يلي :

$$\begin{array}{ll}
1000\text{ml} & 122.2\text{ gr BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\
X & 0.3142\text{ gr BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\
X=2.6\text{ml BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} & 1\text{N}
\end{array}$$

حيث X : الحجم الواجب أخذه من كلور الباريوم للحصول على ترسيب تام .
وعادة يؤخذ حجم أكبر بمرة ونصف من أجل ضمان عملية الترسيب ، ويعتبر
الحجم 4 مل من كلور الباريوم كافي لهذا الغرض .

د - ظروف إجراء عملية الترسيب :

- 1 - يجب أن تجري عملية الترسيب عند $\text{PH} > 2$ ، وبذلك لا تترسب كربونات الباريوم ، والتي تكون منحلة عند $\text{PH} > 3$.
- 2 - إن جميع الأنيونات التي تعطي رواسب في أثناء تفاعلها مع أيونات الباريوم في وسط معتدل لاتعيق عملية الترسيب .
- 3 - لا تترسب كبريتات الكالسيوم وفق هذه الطريقة ، بسبب أن جداء انحلال كبريتات الباريوم أقل بكثير من جداء انحلال كبريتات الكالسيوم أي :

$$\text{SP}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{+2}][\text{SO}_4^{-2}] = 9.9 \times 10^{-11}$$

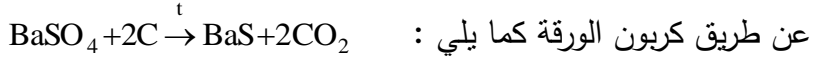
$$\text{SP}_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{+2}][\text{SO}_4^{-2}] = 6.6 \times 10^{-5}$$

- حيث أن $[\text{SO}_4^{-2}]$ ، $[\text{Ba}^{+2}]$ ، $[\text{Ca}^{+2}]$ تمثل التراكيز المولية للشوارد .
- 4 - يجب أن نتجنب قدر الإمكان الغسل المتكرر للراسب ، لأن انحلاله في الماء المقطر تساوي 7.9×10^{-3} مول / ليتر .

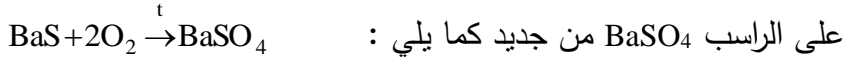
- 5 - يجب إجراء الترسيب في محاليل ساخنة ، وباستخدام محاليل ساخنة ، وأن تجري الإضافة ببطء ، وقطرة قطرة مع إجراء التحريك بقضيب زجاجي ، ثم يترك الراسب فترة من الزمن بتماس مع المحلول من أجل عملية التهضيم ، حيث يؤدي ذلك إلى خلق ظروف مناسبة لذوبان البلورات الصغيرة ، ونمو بلورات كبيرة ، وتقلل من الظواهر الإدمصاصية للراسب (عن طريق تقليل سطح التماس بين

الراسب والمحلول) ، كما أنها تمنع من تشكل ظاهرة الراسب الغروي (البيتزه)، والذي يمكن أن يمر عبر مسام ورق الترشيح .

6 - يمكن أن تحصل حالة إرجاع لكبريتات الباريوم في أثناء حرق ورقة الترشيح



ويمكن تلافي ذلك ، بتحميم الراسب فترة أطول في الهواء ، حيث نحصل



7 - يجب أن تتم عملية التحميم في درجات الحرارة $600-800^\circ\text{C}$ حيث تؤدي الحرارة المرتفعة إلى تشكل BaO ، وبالتالي لا تتطابق الصيغة الوزنية مع الصيغة



د - إجراء عملية الترسيب والحصول على وزن الراسب الجاف :

1 - ضع في كأس زجاجي 25 - 100 مل من مستخلص التربة (حسب الفقرة أ) ، ثم أضف إلى كل 50 مل من المستخلص ، 1 مل حمض كلور الماء N 6 ، ثم سخن حتى قرب الغليان .

2 - خذ 5 مل من BaCl_2 N 1 ، ومدد المحلول إلى 50 مل ، ثم سخن في كأس زجاجي حتى قرب الغليان .

3 - أضف محتويات الكأس الزجاجي الحاوي على كلور الباريوم ، قطرة قطرة، مع التحريك ، إلى الكأس المحتوي على الكبريتات .

4 - ضع الكأس الزجاجي المحتوي على الراسب على حمام مائي ، وعندما يبدو السائل فوق الراسب رائقاً ، تأكد من تمام عملية الترسيب ، بإضافة 2-3 قطرات من كلوريد الباريوم الساخن ، فإذا لم يظهر عكر ، دلّ ذلك على الترسيب التام ، وفي حالة ظهور عكارة ، يكون من الضروري إضافة كميات أخرى من الباريوم ، واختبارها كما سبق .

5 - اترك الكأس للتهديم لمدة ساعتين على حمام مائي ، ثم برد .

6 - افصل السائل الذي يعلو الراسب عن طريق الإبانة فوق القمع الحاوي على ورق ترشيح عديم (*) الرماد Achless كما هو موضح في الشكل رقم (3) .

الشكل رقم (3) الغسل بالإبانة . a - الوضعية قبل البدء بصب المحلول
d,c,b - الوضعية خلال صب المحلول . e - الوضعية بعد صب المحلول .

7 - اغسل الراسب في الكأس بحوالي 20 مل من الماء المقطر ، ثم اترك الكأس بشكل مائل حتى ينفصل الراسب مرة أخرى ، ثم افصله بالإبانة (كما في البند رقم 6) .

8 - تكرر عملية الغسل حوالي 3 مرات .

9 - انقل الراسب نقلاً كميّاً إلى ورق الترشيح بعد إضافة كمية مناسبة من الماء المقطر إليه ، وتحريكه ، ويستخدم قضيب زجاجي للمساعدة في عملية النقل كما هو موضح في الشكل رقم (4) ، ثم يغسل الكأس الحاوي على الراسب بقليل من الماء المقطر ، ثم تنقل المحتويات إلى ورق الترشيح ، وإذا كانت هناك دقائق من

(*) تتراوح كتلة الرماد المتبقي بعد عملية الحرق لمثل هذه الأوراق ما بين 0.00003 - 0.00007 غراماً، ويمكن إهمالها في أثناء التحليل الوزني فيما عدا التحاليل التي تتطلب دقة عالية جداً ، وعند ذلك يستعان بالرقم الموجود على غلاف أوراق الترشيح لمعرفة كتلة الرماد الناتج عن الحرق ، وإدخاله في الحسابات .

الراسب متوضعة على جدران أو قعر الكأس ولم يتم جرفها ، فإنه يُلجأ إلى ذلكها بوساطة قضيب زجاجي ذو نهاية مطاطية ، ثم نقلها إلى ورقة الترشيح ، وتكرر هذه العملية حتى يبدو الكأس تحت الضوء شفافاً ، وخالياً من البقايا .

الشكل رقم (4) غسل دقائق الراسب من على قعر وجدران الكأس فوق الراسب

10 - اغسل الراسب فوق ورق الترشيح بكميات قليلة من الماء الساخن محاولاً جرف الراسب إلى المخروط السفلي لورقة الترشيح كما هو موضح في الشكل رقم (5) .

11 - تنتهي عملية غسل الراسب ، عندما تعطي الفطرات الأخيرة للراشح ، تفاعلاً سلبياً مع نترات الفضة .

الشكل رقم (5) غسل الراسب على رقة الترشيح

a - الوضعية قبل الغسل

b - الوضعية بعد الغسل

12 - تجفيف الراسب ، وحرقه ، وإجراء عملية الوزن :

يتم نقل القمع بما يحتويه من ورق ترشيح وراسب إلى مجفف كهربائي ، ويترك حتى تمام الجفاف ، ثم تخرج ورقة الترشيح من القمع الزجاجي ، ويتم طيها بشكل نصف دائرة ، وتنثنى ، وتلف كما هو موضح في الشكل رقم (6) .

الشكل رقم (6) كيفية لف الفلتر مع الراسب

a , b , c - طي أطراف الفلتر ، d - لف الفلتر على شكل لولبي ، e - الفلتر الملفوف مع الراسب ثم يتم وضع ورقة الترشيح في بوتقة من البورسلان معلومة الوزن بدقة (سبق تعريضها إلى درجة حرارة مساوية لدرجة حرارة حرق الراسب ، ولا يتعدى الفرق بين وزنتين متتالين لها ، بعد عملية الحرق ، والتبريد 0.0002 غراماً) ، وتجري عملية الحرق على مثلث خزفي كما هو موضح في الشكل رقم (7) .

يتم وضع البوتقة بعيدة عن لهب مصباح بنزن بمسافة 8 - 10 سم ، ويجب عدم السماح لورقة الترشيح بالإشتعال ، وفي حال اشتعالها تغطي مباشرة بغطاء البوتقة ، وعندما يتوقف انطلاق الغازات ، يتم وضع البوتقة في فرن ترميد عند درجة حرارة

شكل رقم (7) تحميم البوتقة

على اللهب

°C 600-800 ، أو تتم متابعة الحرق على لهب مصباح البنزن عند الدرجة نفسها ،

وفي هذه الحالة تجب إمالة البوتقة بزاوية 45 درجة ، ويتم الحرق حتى الحصول على راسب بلون أبيض ، خال من الاسوداد ، ثم تبرد البوتقة ، وتوزن، ثم تحرق ثانية ، وتبرد وذلك حتى الحصول على وزنتين للبوتقة لا يتعدى الفارق بينهما 0.0002 غراماً ، ثم يُحسب وزن الراسب من الفرق بين وزن الجفنة مع الراسب ، ووزنها فارغة .

الحساب :

يمكن حساب النسبة المئوية للكبريتات في التربة أو عدد المليمكافئات في 100 غرام تربة كما يلي :

$$SO_4^{-2} (\%) = a \times \frac{mSO_4^{-2}}{mBaSO_4} \times \frac{VT}{Vt} \times \frac{100}{W_s}$$

$$SO_4^{-2} (\text{meq}/100) = SO_4^{-2} (\%) \times \frac{1000}{48}$$

حيث :

$SO_4^{-2} (\%)$: النسبة المئوية للكبريتات في التربة .

a : وزن راسب كبريتات الباريوم بالغرام .

$\frac{mSO_4^{-2}}{mBaSO_4}$: النسبة بين الوزن الجزيئي لكل من SO_4^{-2} , $BaSO_4$, وتساوي 0.411

V T : الحجم الكلي للمستخلص بالمل .

V t : الحجم المأخوذ للتحليل بالمل .

W_s : وزن التربة بالغرام .

$\frac{1000}{48}$: للتحويل من غرام إلى مليمكافئ

مثال : في أثناء تقدير الكبريتات في التربة بالطريقة الوزنية ، تبين أن وزن الراسب كان مساوياً 0.1246 غ ، فإذا علمت أن حجم المستخلص المأخوذ للتحليل كان

مساوياً 50 مل ، وأن 100 مل ماء مقطر قد أضيفت إلى 20 غ تربة ، فاحسب النسبة المئوية للكبريتات في التربة ، وعدد المليمكافئات في 100 غ تربة أيضاً .

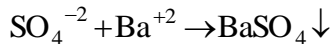
$$\text{SO}_4^{-2}(\%)=0.1246 \times 0.411 \times 2 \times 5 = 0.5121$$

$$\text{SO}_4^{-2}(\text{meq} / 100\text{gr}) = \frac{0.5121 \times 1000}{48} = 10.67$$

٢-٩-٢ - الطريقة الحجمية Volumetric Analysis :

المبدأ :

تعتمد هذه الطريقة على ترسيب الكبريتات في حجم محدد من مستخلص التربة على شكل كبريتات باريوم ، عن طريق إضافة كلور الباريوم ، بحجم ، ونظامية معلومتين ، بحيث تكون الكمية المضافة ، تزيد عن حدود التفاعل مع الكبريتات ، ومن ثم معايرة الفائض من Ba^{+2} بمحلول عياري من الـ EDTA ، وباستخدام مشعر الكالسئين .



تتم عملية الترسيب في وسط حمضي عند $\text{PH} > 2$ ، وتتم المعايرة في وسط شديد القلوية : $\text{PH} < 13$ ، وبمعرفة عدد مليمكافئات الباريوم المضافة ، وعدد مليمكافئات الـ EDTA اللازمة لمعايرة مجموع كل من الباريوم الفائض عن عملية الترسيب ، والكالسيوم الموجود أصلاً في المحلول ، وكذلك معرفة عدد مليمكافئات الـ EDTA اللازمة لمعايرة الكالسيوم (والتي يمكن معرفتها بمعايرة حجم محدد من المستخلص في عينة مستقلة) ، يمكن معرفة عدد مليمكافئات الباريوم المتفاعلة مع شاردة الكبريتات ، والتي تساوي عدد مليمكافئات SO_4^{-2} في المحلول .
وبمعرفة حجم المستخلص المستخدم ، والحجم الكلي له ، ووزن التربة أيضاً نستطيع حساب كمية الكبريتات في التربة إما بالمليمكافئ / 100 غ تربة ، أو كنسبة مئوية .

الكواشف :

1 - محلول EDTA - Na₂ N 0.01 : يوزن 1.9 gr تقريباً من الملح الصوديومي للـ EDTA ، ويذاب في ليتر من الماء المقطر ، ثم يعاير بمحلول قياسي من المغنيزيوم بوجود الأيروكروم بلاك T عند PH = 9.5 - 10 .

2 - محلول قياسي من الزنك N 0.01 : يوزن بالضبط 1.4377 غ من كبريتات الزنك المائية ZnSO₄ · 7H₂O ذات الوزن الجزيئي 287.54 ، وتحل في كمية من الماء المقطر ، ثم يكمل الحجم إلى ليتر ، ويجانس المحلول جيداً .

3 - محلول كلوريد مغنيزيوم N 0.01 : يذاب 1.0165 غ من كلوريد المغنيزيوم المائي MgCl₂ · 6H₂O في قليل من الماء المقطر ، ثم يكمل الحجم بالماء المقطر إلى لتر ، ويعاير بالـ EDTA بعد ضبط عياريته ، ويوجد مشعر الأيروكروم بلاك T (عند PH 9.5-10)

4 - محلول كلوريد باريوم N 0.01 : ينقل 1.222 غ من كلوريد الباريوم BaCl₂·2H₂O إلى دورق حجمي سعة ليتر ، وتحل بقليل من الماء المقطر ، ويتم الحجم إلى ليتر ، ثم يعاير بمحلول EDTA القياسي بطريقة عكسية ، وباستخدام كلور المغنيزيوم ، ومشعر ابروكروم بلاك T عند PH = 9.5 - 10 (تتم المعايرة العكسية بإضافة كمية زائدة من EDTA إلى حجم معين من كلور الباريوم ، ثم يعاير الفائض من الـ EDTA بكلور المغنيزيوم القياسي) .

5 - محلول منظم (دائري) PH = 9.5 - 10 : يذاب 54 غ من كلور الأمونيوم NH₄Cl في 100 - 200 مل من الماء المقطر ، ثم يضاف إليها 300 مل من ماءات الأمونيوم % 25 ، ثم يكمل الحجم حتى اللتر بالماء المقطر ، ثم يجري اختبار PH المحلول بوساطة جهاز الـ PH ، حيث يتم تعديلها إذا لزم الأمر بالحمض ، أو الأساس .

6 - حمض كلور الماء N 6 : يضاف إلى دورق حجمي سعة 1000 مل حوالي 300 مل ماء مقطر ، ثم يضاف بوساطة سلندر 494 مل من HCl المركز ذو الكثافة 1.19 ، ثم يكمل الحجم بالماء المقطر ، ويجانس جيداً .

7 - ماءات بوتاسيوم N 5 : يوزن 372.5 غ من KOH ، وتنقل إلى دورق حجمي سعة 1000 مل ، ثم يضاف إليها حوالي 300 مل ماء مقطر ، ثم تحرك حتى تمام الانحلال ، ثم يتم الحجم بالماء المقطر ، ويجانس المحلول جيداً .

8 - دليل ابروكروم بلاك T : يحل 0.5 غ ابروكروم بلاك الأسود مع 4.5 غ هيدروكسيل أمين حمض كلور الماء في 100 مل من الكحول الإيثيلي (يضاف هيدروكسيل أمين حمض كلور

الماء كمادة حافظة تمنع أكسدته بمرور الزمن) ويصلح هذا الدليل عادة للاستخدام لفترة تصل إلى عدة شهور .

9 - دليل الكالسيوم : يخلط غ من الكالسيوم مع 100 غ من كلور البوتاسيوم ، وتطحن جيداً ، ثم تمزج .

طريقة العمل :

1 - ينقل 50 مل من مستخلص التربة إلى دورق مخروطي ، ويضاف إليها 1 مل من حمض كلور الماء N 6 ، ثم يسخن المحلول حتى قرب الغليان .

2 - خذ حجماً مناسباً من كلوريد الباريوم (25 - 100 مل) ثم أضفها إلى دورق مستخلص التربة قطرة قطرة ، بحيث تكون الكمية المضافة تزيد عما يحتاج إليه ترسيب الكبريتات ، ثم سخن الدورق حتى قرب الغليان ، واتركه للتهضيم لمدة ساعتين .

3 - أضف قطرة من دليل الأخضر المالاكايت من أجل تحديد الحموضة .

4 - أضف قطرات متتابعة من KOH (N 5) مع التحريك حتى اختفاء اللون الأخضر للمالاكايت (يحصل ذلك عند PH مساوياً 13.2) ، ثم أضف 2 مل KOH أخرى لجعل الوسط قلوياً شديداً جداً .

5 - أضف 3 قطرات من دليل الكالسيوم ، فتحصل على لون أخضر مصفر متألق .

6 - عاير بالـ EDTA ذي النظامية المضبوطة حتى ظهور لون برتقالي وردي وسجل الحجم المستهلك .

7- (*) خذ حجماً مستقلاً من المستخلص ، وعاير الكالسيوم فقط (يتم حساب عدد مليمكافئات الكالسيوم في حجم مساوٍ للحجم المأخوذ من أجل تقدير الكبريتات) .

(*) تتم معايرة الكالسيوم والباريوم فقط باستخدام مشعر الكالسيوم ، ولا يمكن معايرة Mg^{+2} به ، لذلك يقتصر ارتباطه فقط بالكالسيوم ، وذلك عند أخذ حجم مستقل من مستخلص التربة ومعايرته .

الحساب :

$$\text{SO}_4^{-2} (\text{meq} / 100\text{gr}) = A - (B - C) \frac{VT}{Vt} \times \frac{100}{W_s}$$
$$\text{SO}_4^{-2} (\%) = \text{SO}_4^{-2} (\text{meq} / 100\text{gr}) \times \frac{48}{1000}$$

حيث :

- A - عدد مليمكافئات الباريوم المضافة إلى المستخلص .
B - عدد مليمكافئات الـ EDTA المستخدمة لمعايرة الكالسيوم والباريوم الزائد.
C - عدد مليمكافئات الـ EDTA المستخدمة لمعايرة الكالسيوم في عينة مستقلة للمستخلص.
V T - الحجم الكلي للمستخلص بالمل ، V t - الحجم المأخوذ من المستخلص بالمل.

- W_s - وزن التربة بالغرام ، 100 - للتحويل إلى نسبة مئوية .
(meq / 100 gr) - مليمكافئ في 100 غرام تربة ، (%) - نسبة مئوية .
 $\frac{48}{1000}$ - معامل التحويل من مليمكافئ إلى غرام .

مثال :

تم إضافة 25 مل من كلور الباريوم N 0.01 إلى 50 مل من مستخلص التربة ، وفي أثناء المعايرة بالـ EDTA N 0.01 ، تطلب ذلك وسطياً 38 مل ، وتبين أن معايرة الكالسيوم في 10 مل من المستخلص قد استهلك من الـ EDTA حجماً مقداره 5,2 مل ، وأن 10 غ تربة تم استخدامها لعمل مستخلص كلي حجمه 100 مل. وتكون النسبة المئوية للكبريتات في التربة :

$$\%(\text{SO}_4^{-2}) = 0.25 - (0.38 - 0.26) \times \frac{100}{50} \times \frac{100}{10} \times \frac{48}{1000} = 0.1248\%$$

الفصل الثالث

تحديد الخصائص الخصوبية للتربة

٣-١- تقدير المادة العضوية

Determination of Organic Matter

مقدمة :

تتراوح نسبة المادة العضوية في التربة الزراعية من أقل من 1 % وحتى أكثر من 10 % من وزن التربة ، وهي تلعب دوراً هاماً في تغذية النبات ، وتعد من المؤشرات الهامة للحكم على خصوبة التربة . وبالإضافة إلى قدرتها على ادمصاص العديد من الكاتيونات المتبادلة ، فإنها تتمتع بسعة إدمصاصية عالية للماء ، والضروري لنمو ، وتطور النبات .

يوجد الكربون في التربة بعدة أشكال ، ويقصد بالمادة العضوية في التربة : أنها تلك البقايا ، نباتية كانت ، أو حيوانية المنشأ ، والموجودة في التربة ، مضافاً إليها الكائنات الحية الدقيقة الموجودة ، سواء كانت هذه البقايا متحللة ، أو مقاومة للتحلل .

طرائق تقدير المادة العضوية في التربة :

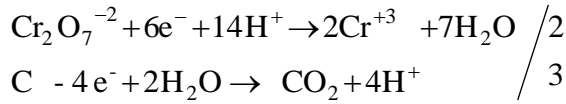
٣-١-١- طريقة الحرق الجاف Dry Combustion :

تعتمد هذه الطريقة على تسخين عينة التربة ضمن حاضنة عند درجة حرارة 105°C ، وذلك لحساب نسبة الماء الهيجروسكوبي ، ثم حرقها ضمن مرمدة عند درجة حرارة 700°C ، وتستخدم هذه الطريقة في الترب العضوية وغير الكلسية.

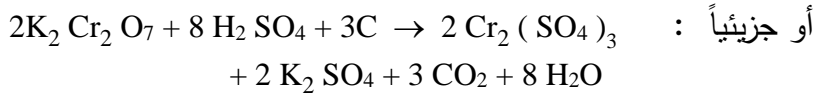
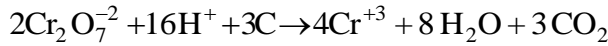
٣-١-٢ - طريقة الأكسدة الرطبة بواسطة ديكرومات البوتاسيوم حسب

: Walkley and Black

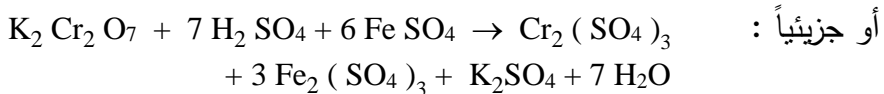
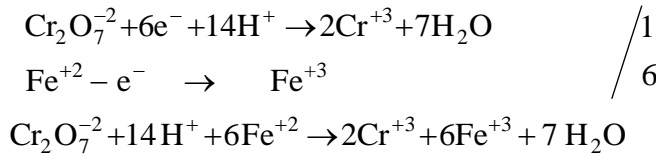
مبدأ الطريقة : تعتمد الطريقة على إضافة كمية زائدة من محلول ديكرومات البوتاسيوم معلومة الحجم والنظامية إلى وزن محدد من التربة في وسط شديد الحموضة ، حيث يتم أكسدة الكربون العضوي كما يلي :



بالجمع نجد :



ثم يعاير الفائض من ديكرومات البوتاسيوم بواسطة محلول معلوم النظامية من مادة مرجعة مثل سلفات الحديدي FeSO_4 أو ملح مور $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ بوجود مشعر داي فينيل أمين الذي يتحول لونه من أزرق بنفسجي إلى أخضر في نهاية المعايرة :



وبمعرفة حجم ديكرومات البوتاسيوم المتفاعلة مع الكربون العضوي يمكن حساب النسبة المئوية للكربون العضوي وكذلك النسبة المئوية للمادة العضوية .

الكواشف :

1 - محلول ديكرومات البوتاسيوم ($K_2Cr_2O_7$ 1 N) : تجفف كمية من ديكرومات البوتاسيوم عند درجة حرارة $105^\circ C$ لمدة ساعتين ، ثم توضع في مجفف زجاجي حتى تبرد ، ثم يذاب 49.04 غ منها في حجم مناسب من الماء المقطر ، ثم يكمل الحجم إلى لتر بالماء المقطر ، ويمزج حتى تمام الذوبان .

2 - محلول حمض كبريت مع سلفات الفضة : يذاب 25 غ من سلفات الفضة Ag_2SO_4 في ليتر من حمض الكبريت المركز .

3 - حمض فوسفور مركز H_3PO_4 (85 %)

4 - مشعر داي فينيل أمين (Diphenylamine Indicator) : يذاب 1 غ داي فينيل أمين في 100 مل من حمض الكبريت المركز .

5 - محلول سلفات الحديدي 0.5 N : يذاب 140 غ سلفات الحديدي المائية النقية $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ في كمية قليلة من الماء المقطر ، ثم يضاف 15 مل من حمض الكبريت المركز ويبرد المحلول ، ثم يخفف إلى لتر بالماء المقطر .

ملاحظة : تجب معايرة محلول سلفات الحديدي المحضر في الفقرة رقم 5 بوساطة محلول عياري من ديكرومات البوتاسيوم في وسط حمضي شديد ، وذلك لمعرفة نظاميته المضبوطة كما يلي :

ينقل 10 مل بالضبط من محلول ديكرومات البوتاسيوم ذي النظامية المضبوطة N 1 إلى دورق مخروطي ، ثم يضاف إليها بوساطة مخبر مدرج 20 مل محلول حمض الكبريت مع سلفات الفضة ، ثم يحرك الدورق ، ويترك ليبرد . يضاف بعدها حوالي 150 مل ماء مقطر بحدز ، ثم يضاف 1 مل مشعر داي فينيل أمين ، ويعاير بعدها بوساطة محلول سلفات الحديدي ذي النظامية التقريبية حتى الحصول على اللون الأخضر ، ثم تحسب نظاميته المضبوطة من القانون :

$$(N_1 \cdot V_1)_{K_2Cr_2O_7} = (N_2 \cdot V_2)_{FeSO_4}$$

حيث : N_1 V_1 - نظامية وحجم ديكرومات البوتاسيوم .

N_2 V_2 - نظامية وحجم كبريتات الحديدي .

طريقة العمل :

- 1 - زن 1 غ تربة مطحونة ومنخولة في منخل أقطار ثقوبه 0.25 مم ، وانقلها إلى دورق مخروطي سعة 500 مل .
- 2 - أضف 10 مل من محلول ديكرومات البوتاسيوم 1 N بواسطة سحاحة (محلول رقم 1) .
- 3 - أضف 20 مل من حمض الكبريت المركز - سلفات فضة ، بواسطة سلندر ، وبحذر (محلول رقم 2) ، ثم حرك المحتويات بهدوء .
- 4 - أترك المحلول يبرد لمدة نصف ساعة تقريباً .
- 5 - أضف 150 مل ماء مقطر ، مل حمض فوسفور مركز (محلول رقم 3).
- 6 - أضف 1 مل مشعر داي فينيل أمين (محلول رقم 4) ، ثم عاير بواسطة محلول سلفات الحديدي المقيس مسبقاً ، حتى تحول اللون من أزرق بنفسجي إلى أخضر ، ثم سجل حجم سلفات الحديدي المستهلك في المعايرة .

الحساب :

إن عدد ميليماكافئات الكربون العضوي يساوي عدد مليماكافئات ديكرومات البوتاسيوم المتفاعلة فعلاً مع الكربون العضوي أي :

$$(N.V)_{OC} = (N.V)_{K_2Cr_2O_7} - (N.V)_{FeSO_4}$$

حيث :

- $(N.V)_{OC}$ - ميليماكافئ كربون عضوي .
 - $(N.V)_{K_2Cr_2O_7}$ - ميليماكافئ كرومات بوتاسيوم = حجم المحلول × نظاميته .
 - $(N.V)_{FeSO_4}$ - ميليماكافئ كبريتات حديدي = حجم المحلول × نظاميته .
- وبالتالي فإن عدد ميليماكافئات الكربون في العينة المدروسة يساوي :

$$OC(meq) = (N.V)_{K_2Cr_2O_7} - (N.V)_{FeSO_4}$$

حيث : OC (meq) - ميليمكافى كربون عضوي في العينة المدروسة .
ومن أجل حساب كمية الكربون العضوي مقدراً بالميليمكافى / 100 غ تربة
يمكن أن نكتب :

$$OC(meq/100) = OC (meq) \times \frac{100}{W_s} \quad (1)$$

حيث : W_s - وزن التربة بالغرام .
ويمكن حساب كمية الكربون العضوي في التربة مقدراً كنسبة مئوية وزنية كما
يلي :

$$OC (%) = OC (meq) \times \frac{100}{W_s} \times 0.003 \quad (2)$$

حيث : OC (%) - النسبة المئوية للكربون العضوي في التربة .
0.003 - معامل التحويل من ميليمكافى إلى غرام باعتبار المكافى الغرامى للكربون
مساوياً 3 . وبما أن كمية الكربون العضوي المتأكسد وفق هذه الطريقة يساوي 75
% نستطيع تصحيح العلاقة رقم (2) كما يلي :

$$TOC (%) = OC (meq) \times \frac{100}{W_s} \times \frac{100}{75} \times 0.003 \quad (3)$$

حيث : TOC - كمية الكربون العضوي الكلي Total Organic Carbon .
وبما أن كمية الكربون العضوي تعادل تقريباً 58 % من المادة العضوية يمكن
حساب النسبة المئوية للكربون العضوي في التربة كما يلي :

$$TOM(%) = OC (meq) \times \frac{100}{W_s} \times \frac{100}{75} \times \frac{100}{58} \times 0.003 \quad (4)$$

حيث : TOM - مادة عضوية كلية Total organic matter .
أو

$$TOM \% = 1.724 \times TOC (\%) \quad (5)$$

مثال : في أثناء تقدير المادة العضوية في التربة تبين أن حجم كبريتات الحديدي ذي النظامية N 0.4981 المستهلكة لمعايرة الديكرومات الزائدة كان مساوياً 13.6 مل ، وكان حجم محلول ديكرومات البوتاسيوم المضافة 10 مل ونظاميتها N 1 ، فإذا كان وزن التربة مساوياً 1 غ فما هي النسبة المئوية للكربون العضوي الكلي في التربة ، وماهي النسبة المئوية الكلية للمادة العضوية في التربة أيضاً ؟ .

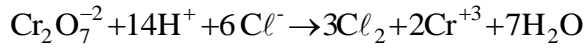
$$O C (meq) = (1 \times 10) - (0.4981 \times 13.6) = 3.226$$

$$TOC(\%) = 3.226 \times \frac{100}{1} \times \frac{100}{75} \times 0.003 = 1.29 \%$$

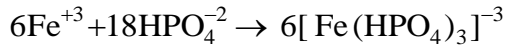
$$TOM (\%) = 1.29 \times 1.724 = 2.22 \%$$

ملاحظات :

1 - يضاف محلول سلفات الفضة من أجل ترسيب الكلور على شكل مركب ضعيف الانحلال (AgCl) وعدم تأكسده إلى الكلور الجزيئي وفق التفاعل التالي :



2 - يضاف حمض الفوسفور من أجل ربط شوارد الحديد الثلاثي الناتجة عن عملية الأكسدة ، والموجودة أصلاً في المحلول بمعقد ثابت عديم اللون لايؤثر على وضوح نقطة نهاية المعايرة حسب التفاعل التالي :



3 - يضاف حجم أكبر من ديكرومات البوتاسيوم في حال احتواء التربة على نسبة عالية من المادة العضوية .

3-1-3 - طريقة الأكسدة الرطبة والقياس اللوني على جهاز السبكتروفوتوميتر (طريقة Westerhoff) :

مبدأ الطريقة :

تعتمد هذه الطريقة على أكسدة المادة العضوية بوساطة محلول من ديكرومات البوتاسيوم في وسط شديد الحموضة من حمض الكبريت . إن كثافة اللون الناتج بعد عملية أكسدة المادة العضوية يتناسب طردياً مع تركيزها ، فإذا ما تم عمل محاليل قياسية من حمض الأوكزاليك ، وتمت معاملتها بطريقة الأكسدة السابقة ، فإنه يصبح بالإمكان قياس امتصاصها على جهاز السبكتروفوتو ميتر عند طول موجة معينة ، ورسم منحنى بياني بين الامتصاص والتركيز ، ومن المنحنى السابق يمكن الحصول على تركيز العينة المدروسة ، ثم حساب النسبة المئوية للكربون العضوي في التربة (أنظر بحث تقدير النترات ص 101) .

الكواشف :

1 - محلول ديكرومات البوتاسيوم % 10 :

زن 100 غ من ديكرومات البوتاسيوم ثم انقلها إلى دورق حجمي سعة 1000 مل يحوي حوالي 800 مل من الماء المقطر الساخن لتسريع الانحلال ، وامزج جيداً ، وعندما يبرد المحلول ، أكمل الحجم بالماء المقطر إلى العلام .

2 - حمض كبريت مركز ($d = 1.84$)

3 - حمض أوكزاليك نقي ووزنه الجزيئي (126.07) $H_2 C_2 O_4 \cdot 2 H_2 O$

4 - محاليل قياسية :

أنقل إلى دوارق حجمية سعة 100 مل الأوزان التالية مقطرة بالميلغرام من حمض الأوكزاليك : 0.0 - 100 - 200 - 300 - 400 - 500 ، ثم أضف إلى كل دورق حوالي 1 غ من الرمل الكوارتزي (خالي من المادة العضوية) لتنظيم الغليان ، ثم عامل الدوارق الأخرى معاملة دورق التربة نفسها . إن كل 100 مغ من حمض الأوكزاليك تعادل 4.76 مغ كربون .

طريقة العمل :

- 1 - زن من 1 - 5 غ تربة حسب محتواها من المادة العضوية .
- 2 - أنقل الوزن السابقة إلى دورق معياري سعة 100 مل .
- 3 - أضف من السحاحة 15 مل من محلول ديكرومات البوتاسيوم 10 % .

- 4 - أضف من سحاحة أخرى 12 مل من حمض الكبريت المركز ، ثم حرك محتويات الدورق في أثناء فترة الإضافة .
- 5 - أنقل الدورق مباشرة إلى سخان كهربائي ، واتركه بحالة غليان خفيف لمدة عشر دقائق بالضبط ، ثم ارفع الدورق .
- 6 - أضف 50 مل ماء مقطر ، ثم حرك جيداً حتى لا يحدث انفصال للمحلول .
- 7 - برد الدورق ضمن درجة حرارة الغرفة نفسها .
- 8 - أكمل حجم الدورق بالماء المقطر إلى 100 مل ، ثم جانس المحلول بشكل جيد .
- 9 - رشح إلى دورق مخروطي نظيف وجاف ، ثم استبعد الجزء غير الرائق .
- 10^(*) - قس شدة اللون على جهاز كولوريمتر أو سبكتروفوتوميتر عند طول موجة 570 m μ بعد معايرة الجهاز بالمحاليل القياسية ، ورسم المنحني البياني .

الحساب :

$$C(\%) = \frac{A \times 4.76}{100 \times W_s} = \frac{F}{1000}$$

- حيث :
- A - التركيز المقروء من الخط البياني .
 - $\frac{4.76}{100}$ - من أجل التحويل إلى ملغ كربون عضوي .
 - W_s - وزن التربة بالغرام .
 - F - حجم الدورق النهائي الذي تم تحضير العينة فيه .
 - 1000 - للتحويل من مغ إلى غرام .
- ولحساب النسبة المئوية للمادة العضوية تُتَّبَع الخطوات كما هو الحال في الطريقة السابقة .

(*) أنظر مبدأ عمل الجهاز وطريقة تشغيله ورسم المنحني البياني للمحاليل القياسية في بحث

تقدير النتروجين ص 101 .

٣-٢ - تقدير النروجين Determination of Nitrogen

مقدمة

يُعد النروجين من أكثر العناصر أهميةً في التغذية النباتية ، وتتراوح كمية النروجين الكلي في التربة بين 0,01 و 0,4 % ، ويشكل النروجين العضوي القسم الأعظم من هذه الكمية (٩٥ - ٩٩ % من النروجين الكلي) ، بينما لا يشكل النروجين المعدني (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+) سوى قسم ضئيل منها (١ - ٥ % من النروجين الكلي) ويتحول النروجين العضوي من خلال النشاط الميكروبيولوجي في التربة إلى نروجين معدني عبر عملية النشطرة Ammonification ، فالنتاج النهائي لتحلل المركبات العضوية هو الأمونيوم NH_4^+ التي تتأكسد حيوياً متحوّلة إلى نترات NO_3^- عبر عملية النترجة Nitrification .

وتتعلق مقدرة تربة ما على الإفادة بالنروجين بسرعة النشاط الميكروبيولوجي في التربة واتجاهه ، ذلك النشاط الذي يتأثر بالعديد من العوامل مثل : رطوبة التربة ، درجة الحرارة ، التهوية ، رقم pH التربة ، كمية المادة العضوية في التربة ونسبة C / N فيها ... إلخ . لذلك فإن محتوى التربة من النروجين القابل للإفادة (المتيسر أو المتاح) Available عرضة للتغير المستمر ، ولا يمكن - تبعاً لذلك - تحديده عن طريق تحليل عينة واحدة من التربة، بل عن طريق تحليل سلسلة من العينات الترابية المجموعة في أزمان مختلفة من موسم النمو .

يمتص النبات النروجين على شكل أمونيوم NH_4^+ ونترات NO_3^- بشكل رئيس ، وغالباً يكون وجود هذين الشكلين من النروجين في التربة محدوداً فالكميات المتشكلة منهما نتيجة تحلل المادة العضوية في التربة أو المضافة بواسطة الأسمدة تُمتص من قبل النبات والأحياء الدقيقة الموجودة في التربة أو تُدمص على سطوح غرويات التربة (NH_4^+) ، أو تُغسل منها (NO_3^-) .

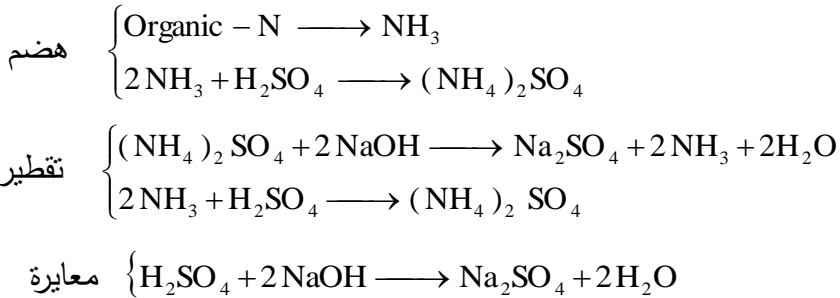
٣-٢-١ - تقدير النتروجين الكلي Total Nitrogen

يعد النتروجين الكلي دليلاً على احتياطي التربة من هذا العنصر فحوالي 0,5 - 2,5% من نتروجين التربة الكلي يتحول إلى أشكال متاحة للنبات في أي فترة من موسم النمو ويمكن القول أن محتوى التربة من النتروجين الكلي يشكل مؤشراً جيداً على مستوى خصوبة التربة بهذا العنصر. ولا شك أن معرفة كمية النتروجين الكلي في التربة ضرورية من أجل حساب نسبة الكربون إلى النتروجين C / N ratio في التربة التي تعتمد دليلاً على سرعة تحول النتروجين العضوي إلى أشكال متاحة للنبات. إضافة إلى ذلك فإن تقدير محتوى التربة من النتروجين الكلي ضروري من أجل إعطاء التوصيات السمادية المناسبة على ضوء تقدير الكميات المتحررة من نتروجين التربة الكلي لصالح النبات واستهلاك النبات المزروع من هذا العنصر.

طريقة كلدال Kjeldagl Method

المبدأ

يقوم مبدأ طريقة كلدال في تقدير النتروجين الكلي على تحويل النتروجين العضوي والنترات إلى نتروجين نشاردي $((NH_4)_2SO_4)$ (الهضم)، ومن ثم تقطير الأمونيوم واستقباله في محلول قياسي من حمض الكبريت (التقطير)، وفي المرحلة الأخيرة تُعاير الكمية الزائدة من حمض الكبريت رجعيًا بمحلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم بوجود دليل مناسب (المعايرة)، ويتم ذلك وفق التفاعلات التالية:



وهكذا يمكن من خلال معرفة الكمية المستهلكة من حمض الكبريت القياسي بالميلي مكافئ، حساب كمية النتروجين في التربة على اعتبار أن ١ ميلي مكافئ من الحمض يعادل ميلي مكافئ واحد من النتروجين .

الأدوات

جهاز هضم كدال ، وحدة تقطير كدال ، أنابيب كدال سعة (٣٠٠) مل ، ماصة ، دوق مخروطي ، سحاحة ، قارورة غسل ، ميزان كهربائي .

الكواشف

خليطة السلفات : وتحضر كالآتي :

- امزج (٩٠) غ من سلفات النحاس المائية $\text{Cu SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (المجففة في الفرن على 110°C) و (١٠) غ من بودرة السيلينيوم Se ، ثم اطحنها في هاون .
- امزج جزءاً من الخليط السابق مع (٤) أجزاء من سلفات البوتاسيوم K_2SO_4 .

محلول الدليل المزدوج : ويحضر كالآتي :

- أذب (0,2) غ من دليل أحمر الميثيل المطحون جيداً في حوالي (٥٠٠) مل كحول ايتيلي في دورق حجمي (١٠٠٠) مل (محلول A) .
- أذب (0,5) غ من دليل أزرق الميثيلين في (١٠٠) مل ماء مقطر (محلول B) .
- أضف المحلول (B) إلى الدورق الحجمي الحاوي على المحلول (A) ، ثم أكمل الحجم بالماء المقطر حتى (١) لتر .

محلول هيدروكسيد الصوديوم (30 %) : يذاب (٣٠٠) غ من هيدروكسيد الصوديوم في لتر من الماء المقطر .

محلول هيدروكسيد الصوديوم (0,1 N) : يذاب (٤) غ من ماءات الصوديوم النقية في (١) لتر ماء مقطر . اضبط نظامية المحلول الناتج بواسطة محلول HCl 0,1 N أو محلول فتالات البوتاسيوم الحامضية (0,1 N) .

محلول حمض الكبريت قياسي (0,1 N) : يحضر هذا المحلول من حمض الكبريت بتمديد 2,8 مل بالضبط من حمض الكبريت المركز (36 N) ذو الكثافة ($1,84 \text{ g/cm}^3$) إلى لتر بالماء المقطر . بعدئذ يتم ضبط نظامية المحلول الناتج عن طريق المعايرة بهيدروكسيد الصوديوم (0,1 N) بوجود دليل الفينول قتلئين .

ثيوسلفات الصوديوم $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: بودة جافة .

حمض الكبريت - ساليسيليك : يحضر بإضافة (٦٠) غ من حمض الساليسيليك $\text{HO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ COOH إلى لتر من حمض الكبريت المركز .

طريقة العمل

تتضمن طريقة العمل ثلاث مراحل أساسية : يتم في المرحلة الأولى هضم العينة في حمض الكبريت المركز فيتحول النتروجين إلى نشادر، يتم تقطيره في المرحلة الثانية في محلول من حمض الكبريت القياسي ، الذي يعاير رجعيًا في المرحلة الثالثة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي .

أ- هضم العينة في حمض الكبريت المركز Digestion

- ١- زن ٢-٥ غ من التربة المطحونة جيداً والمنخولة بمنخل أقطار فتحاته ٢ مم وضعها في أنبوب كدال جاف سعة ٣٠٠ مل ثم ضع الأنبوب في الحامل الخاص بذلك .
- ٢- استعمل أنبوب كدال آخر كشاهد Blank وعامله معاملة عينة التربة نفسها .
- ٣- أضف إلى كل من أنبوبي كدال (أنبوب العينة وأنبوب الشاهد) (٤) غ من خليطة السلفات * و (٥) مل من الماء المقطر ، ثم اتركهما للاستراحة قليلاً .
- ٤- أضف الآن (٤٠) مل من حمض الكبريت - ساليسيليك * مع التحريك المستمر للدورق ، ثم أضف (١) غ من ثيوسلفات الصوديوم *** .
- ٥- انقل حامل أنابيب كدال إلى وحدة الهضم .

* تخفّض هذه الكمية إلى ١ غ في التربة الغنية بالمادة العضوية، وتزداد إلى ١٠ غ في التربة الرملية

* تضاف سلفات البوتاسيوم بهدف رفع درجة حرارة حمض الكبريت وتقصير فترة الهضم .

** يضاف حمض الساليسيليك لإدخال النترات ضمن النتروجين المعين بهذه الطريقة ومنع فقدها على شكل غازات نتروجينية .

*** تضاف ثيوسلفات الصوديوم لإرجاع النترات المرتبطة بحمض الساليسيليك

($\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{NO}_2.\text{COOH}$) إلى شكل قابل للهضم بحمض الكبريت المركز

($\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NH}_2).\text{COOH}$) .

٧- اهضم العينة على درجة حرارة قدرها (350 °C) حتى الحصول على محلول رائق شفاف .

ب- في محلول حمض الكبريت Distillation :

١- انقل أنبوب كلدال (أنبوب الهضم) إلى المكان المخصص له في وحدة التقطير .

٢- ضع في دورق الاستقبال (أرلينة ٢٥٠ أو ٥٠٠ مل) (١٠) مل من حمض الكبريت (0,1 N) ومدد بالماء المقطر (حوالي ٢٥ مل) . أضف (١٠ - ١٢) قطرة من الدليل المزدوج ، ثم ضع دورق الاستقبال في المكان المخصص له في وحدة التقطير .

٣- أضف محلول هيدروكسيد الصوديوم (30 %) إلى الوعاء الخاص بذلك والملحق بوحدة التقطير ، وأضف ماء مقطر إلى الوعاء الآخر الملحق بوحدة التقطير .

٤- قطرّ العينة بوجود محلول هيدروكسيد الصوديوم ٣٠ % (حوالي ١٥٠ مل) والماء المقطر لمدة (٢١٠) ثانية .

٥- يفضل برمجة وحدة التقطير قبل الشروع بالتقطير على النحو التالي :

- (٥) ثانية لتزويد العينة بالماء المقطر .
- (١٠) ثانية لتزويد العينة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (٣٠ %) .
- (٢١٠) ثانية لمرحلة التقطير .
- (٩٧) ثانية لتفريغ الأنبوب من محتوياته بعد انتهاء عملية التقطير .

ج - معايرة حمض الكبريت Titration

عاير الفائض من حمض الكبريت في دورق الاستقبال بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (0,1 N) حتى تحول لون المحلول من أزرق نيلي إلى أخضر أو

أخضر مزرق ، ثم سجل الحجم المستهلك من هيدروكسيد الصوديوم في معايرة العينة (وليكن B مل) وفي معايرة الشاهد (وليكن A مل) .

طريقة الحساب

$$\text{Total N}(\%) = \frac{[(A-B) \times N] \times E \times 100}{1000 \times W}$$

حيث :

- A ، B - حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي (مل) المستهلك في معايرة الشاهد، والعينة على التوالي .
- N - نظامية محلول هيدروكسيد الصوديوم المستخدم في المعايرة .
- E - الوزن المكافئ للنتروجين (١٤,٠) .
- W - وزن عينة التربة (غ) .

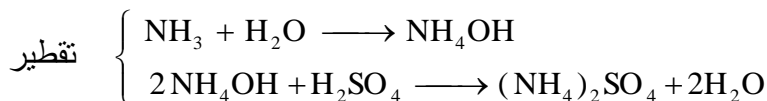
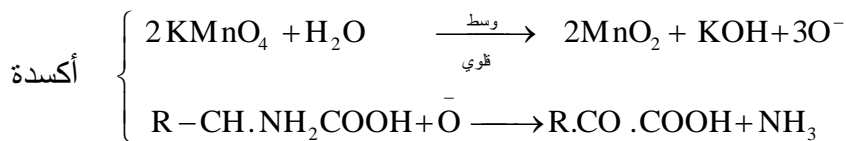
٣-٢-٢ - تقدير النتروجين القابل للإفادة Available Nitrogen

هناك طرق عدة مستخدمة في تقدير محتوى التربة من النتروجين القابل للإفادة كطريقة برمغنات البوتاسيوم وطريقة هيدروكسيد الكالسيوم وطريقة التحضين .

طريقة برمغنات البوتاسيوم Potassium Permanganate Method المبدأ

يقوم مبدأ هذه الطريقة على أكسدة المادة العضوية في التربة بواسطة برمغنات البوتاسيوم في وسط قلوي، حيث يتحول النتروجين بأشكاله كافة إلى أمونيا NH_3 يتم تقطيرها واستقبالها في محلول من حمض الكبريت معروف الحجم

والنظامية ، ثم تعابير الكمية الزائدة من الحمض رجعياً بمحلول عياري من هيدروكسيد الصوديوم بوجود أحمر الميتيل كدليل :



يُعبرُ النتروجين المقدر بهذه الطريقة عن محتوى التربة من النتروجين القابل للحملة Hydrolyzable - N ، أو النتروجين المحتمل أن يكون قابلاً لإفادة النبات . Potentially available

الأدوات

وحدة تقطير الأمونيا (نموذج Wagnar Parnas ، أو وحدة تقطير كدال) ، مخبار مدرج ، سحاحة ، ورق مخروطي ، سخان كهربائي .

الكواشف

محلول برمنغنات البوتاسيوم (% 0,32 , KMnO_4) : يذاب 3,2 غ من KMnO_4 في الماء المقطر ثم يكمل الحجم بالماء المقطر حتى اللتر .

محلول هيدروكسيد الصوديوم (% 2,5 , NaOH) : يذاب ٢٥ غ من NaOH ، ثم يمدد الحجم بالماء المقطر حتى اللتر .

محلول حمض الكبريت (H_2SO_4 , N/50) : ويحضر كآلاتي :

- يضاف ٢٨ مل من حمض الكبريت المركز إلى حوالي ٥٠ مل ماء مقطر ، ثم يمدد الحجم إلى لتر .
 - يؤخذ ٢٠ مل من المحلول السابق وتمدد بالماء المقطر إلى لتر .
 - محلول هيدروكسيد الصوديوم ($\text{NaOH}, N/50$) : ويحضر كالآتي :
 - يذاب ٤٠ غ من ماءات الصوديوم في الماء المقطر ويمدد الحجم إلى لتر .
 - يذاب ٢٠ مل من المحلول السابق ويمدد بالماء المقطر إلى لتر .
- دليل أحمر الميثيل (0,15%) : يذاب 0,15 غ من أحمر الميثيل في الكحول الايثيلي ، ثم يكمل الحجم إلى ١٠٠ مل .

طريقة العمل

- ١- زن ٢٠ غ تربة وضعها في دورق التقطير ، ثم ثبّت الدورق على جهاز تقطير الأمونيا .
- ٢- أضف إلى التربة المأخوذة ٢٠ مل من ماء مقطر و ١٠٠ مل من محلول برمنغنات البوتاسيوم (0,32%) .
- ٣- ضع ٢٥ مل من حمض الكبريت ($N/50$) في دورق الاستقبال ، ثم أضف إليها ٢ - ٣ قطرات من دليل أحمر الميثيل وأغمس نهاية أنبوب التقطير داخل المحلول الحمضي .
- ٤- أضف ١٠٠ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (2,5%) إلى دورق التقطير . أغلق الدورق بإحكام فور الانتهاء من إضافة المحلول القلوي .
- ٥- قَطُر الأمونيا المتشكلة واستقبلها في محلول حمض الكبريت . استمر في التقطير حتى توقف تشكل الأمونيا نهائياً * .

* يمكن التحقق من ذلك خلال تعريض ورقة من عباد الشمس حمراء اللون ومبللة بالماء إلى ناتج التقطير ، فتحول اللون إلى أزرق يعني عدم انتهاء عملية التقطير .

٦- عاير الكمية الزائدة من حمض الكبريت رجياً بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم (N / 50) حتى تحول اللون من الوردي نحو الأصفر ، وسجل الحجم المستهلك من المحلول القلوي (وليكن B مل) .

٧- عاير ٢٥ مل من محلول حمض الكبريت (N / 50) بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم (N / 50) كما سبق ، وسجل الحجم المستهلك من المحلول القلوي (وليكن A مل) .

الحساب

$\text{Available N (\%)} = \frac{[(A - B) \times N] \times E \times 100}{1000 \times W}$
$\text{Available N (ppm)} = \text{Available N \%} \times 1000$

حيث :

A , B - حجم محلول NaOH (مل) المستهلك في معايرة الشاهد، والعينة على التوالي.

N - نظامية محلول NaOH المستخدم في المعايرة .

E - الوزن المكافئ للنتروجين .

W - وزن عينة التربة (غ) .

٣-٢-٣ - تقدير النتروجين المعدني Mineral Nitrogen

المبدأ

يُستخلص النتروجين المعدني (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-) من التربة بواسطة محلول من كلوريد البوتاسيوم (KCl , 2 M) ، ومن ثم تُقدَّر كمية NH_4^+ والنترات NO_3^- والنتريت NO_2^- في المستخلص عن طريق تقطير الأمونيا NH_3 المتشكلة بوجود أكسيد المنغنيز لدى تقدير الأمونيوم وخليطة الديفاردا

Devarda's alloy لدى تقدير النترات والنترت ، ويُستقبل ناتج التقطير في محلول مشبع من حمض البوريك الذي يُعاير ، بعد انتهاء التقطير ، بواسطة محلول ممدد من حمض الكبريت حتى الوصول إلى $pH = 5,0$. يُقدَّر بهذه الطريقة الأمونيوم المدمص والذائب إضافةً إلى النترات والنترت، ويُعبَّر مجموع كمية NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- المقدَّرة بهذه الطريقة عن محتوى التربة من النتروجين المعدني Mineral - N .

الأدوات :

دورق مخروطي (٥٠ مل) ، مخبار مدرج ، ماصة ، سحّاحة ، جهاز تقطير الأمونيا (نموذج Wagner Parnas ، أو وحدة تقطير كلدال) ، جهاز قياس الـ pH ، ميزان كهربائي ، جفنة تبخير زجاجية أو خزفية (١٠٠ مل) ، رجّاج ميكانيكي ، دورق ترشيح .

الكواشف

كلوريد البوتاسيوم (2 M) : يذاب ١٥٠ غ من كلوريد البوتاسيوم KCl في قليل من الماء المقطر ، ثم يكمل الحجم بالماء المقطر حتى اللتر .
أكسيد المغنيزيوم : يؤخذ حوالي ٢٠ غ من أكسيد المغنيزيوم MgO الثقيل وتوضع في مرمدة على درجة حرارة $700 - 600$ °C لمدة ساعتين ، ثم تبرد في مجفف زجاجي بوجود هيدروكسيد الوتاسيوم KOH الصلب وتحفظ في زجاجة محكمة الإغلاق .
خليطة الديفاردا (50 Cu : 45 Al : 5 Zn) : تمرّر الخليطة من خلال منخل أقطار فتحاته 0,100 مم .

حمض البوريك (محلول مشبع ، $\approx 1M$) : يوضع ١٠٠ غ من حمض البوريك H_3BO_3 في دورق سعة لتر ، ثم يضاف ٦٠٠ مل من ماء مقطر ويرج الدورق جيداً ومن ثم يترك لليوم التالي .

محلول Tris (0,01 N) : ويحضر كالتالي :

- يجفف حوالي 10 غ من هيدروكسي ميثيل امينوميثان (Tris) $C_4H_{11}NO_3$ Hydroxy methyl aminomethane على درجة 80 °C لمدة ثلاث ساعات ، ثم تبرد في مجفف زجاجي وتحفظ في زجاجة محكمة الاغلاف .

- يذاب 1,2114 غ من Tris في الماء المقطر ويتم الحجم بالماء المقطر أيضاً إلى لتر . يستخدم المحلول الناتج في ضبط عيارية حمض البوريك ، وذلك بأخذ حجم محدد (١٠ مل) من هذا المحلول ومعايرتها بمحلول حمض الكبريت حتى الوصول إلى $pH = 5,0$.
- محلول موقى (Buffer solution , pH 4 & 7) :
- محول حمض كبريت ممدد (0,01 N) : ويحضر كالاتي :
- يُضاف ٢٨ مل من حمض الكبريت المركز إلى حوالي ٥٠٠ مل ماء مقطر ، ثم يمدد الحجم بالماء المقطر إلى لتر فيتم الحصول على محلول تركيزه N 1 تقريباً .
- يؤخذ ١٠ مل من المحلول السابق وتمدد بالماء المقطر حتى اللتر فنحصل على محلول تركيزه N 0,01 تقريباً .

طريقة العمل

أ- الاستخلاص Extraction

- ١- زن ٣٠ غ تربة* وضعها في دورق مخروطي سعة ٢٥٠ مل ، ثم أضف ١٥٠ مل من كلوريد البوتاسيوم** (2 M) .
- ٢- رجّ قي زجاج ميكانيكي لمدة ساعة ، ثم رشّح باستعمال ورق ترشيح مناسب (Whatman No .42) .

ب- التقطير Distillation

- ١- ضع ١ مل من محلول H_3BO_3 المشبع و ١ مل ماء مقطر في جفنة زجاجية أو خزفية سعة ١٠٠ مل ، ثم ثبّت الجفنة أسفل أنبوب التقطير بحيث نلامس نهاية أنبوب التقطير سطح السائل في الجفنة .

* يُقدّر النتروجين المعدني بعد جمع العينات مباشرة ، وإذا تعذر ذلك تحفظ العينات في الثلاجة حتى تتوفر إمكانية القيام بذلك .

** يفضل استبدال الماء المقطر بكلوريد البوتاسيوم (2 M) لدى تقدير النترات في التربة الكلسية نظراً لذوبان الكربونات في محلول KCl وتجمع بعضاً من CO_2 في محلول حمض البوريك مما يؤثر سلباً في كمية $NO_3^- - N$ المقدرة بهذه الطريقة .

٢- خذ بالماصة ٢٠ مل من الراشح الرائق وضعها في دورق التقطير .
 ٣- أضف ، لدى تقدير الأمونيوم ، 0,2 غ من أكسيد المغنزيوم إلى دورق التقطير ، ثم قطر لمدة ٤ دقائق (أو حتى يصبح حجم السائل في جفنة الاستقبال مساوياً ٣٥ مل تقريباً) . اغسل نهاية أنبوب التقطير بقليل من الماء المقطر في جفنة الاستقبال .

٤- أضف ، لدى تقدير $NO_3^- - N$ و $NO_2^- - N$ ، 0,2 غ من خليطة الديفاردا إلى الراشح ذاته في دورق التقطير ، ثم قطر كما سبق في حالة الأمونيوم .
 ٥- استعمل شاهداً (بدون تربة) وعامله معاملة راشح التربة ذاتها ، وذلك بوجود أكسيد المغنزيوم لدى تقدير الأمونيوم وخليطة الديفاردا لدى تقدير النترات والنترت .

ج - المعايرة Titration

١- عاير ناتج تقطير راشح التربة بواسطة محلول H_2SO_4 حتى $pH = 5$ ، وسجل الحجم المستهلك من الحمض (وليكن A مل) .
 ٢- عاير ناتج تقطير الشاهد بمحلول حمض الكبريت 0,01 N حتى $pH = 5$ ، وسجل الحجم المستهلك من الحمض (وليكن B مل) .

الحساب :

$$\text{Mineral - N (ppm)} = \frac{[(A - B) \times N] \times 14,01 \times 150 \times 1000}{20 \times 30}$$

حيث :

- A- حجم محلول حمض الكبريت (مل) المستهلك عند معايرة راشح التربة .
- B- حجم محلول حمض الكبريت (مل) المستهلك لدى معايرة الشاهد .
- N - نظامية محلول حمض الكبريت .

٣-٢-٤ - تقدير الأمونيوم Determination of Ammonium

٣-٢-٤-١ - طريقة التقطير Distillation Method

المبدأ

تعتمد هذه الطريقة في تقدير النتروجين الأمونيومي على استخلاص الأمونيوم من التربة وإزاحة الجزء المدمص منه على معقد الادمصاص بمحلول كهربي مناسب ومن ثم تحويله إلى أمونيا ، يعقب ذلك تقطير الأمونيا الناتجة واستقبالها في محلول من حمض البوريك ، الذي تتم معايرته - بعد انتهاء التقطير - بمحلول قياسي من حمض الكبريت بوجود دليل مناسب . ومن معرفة حجم حمض الكبريت القياسي المستهلك في المعايرة يمكن حساب كمية الأمونيوم في المستخلص وفي التربة .

ويُنصح بتقدير الأمونيوم والنترات في العينات الطازجة من التربة خلال ساعات قليلة من وصولها للمخبر ، وإذا تعذر ذلك يجب حفظها بدون تجفيف في درجة حرارة منخفضة ($2^{\circ}C$ +) .

الأدوات

زجاجة ٢٥٠ مل ، دورق مخروطي ٢٥٠ مل ، قمع ، ماصة ، ورق ترشيح ، سحاحة ، رجاج ميكانيكي ، جهاز تقطير (Wagner - Parnas) أو وحدة تقطير كدال .

الكواشف

محلول كلوريد البوتاسيوم (1 M) : يذاب 74,5 غ من كلوريد البوتاسيوم KCl النقي في الماء المقطر ويمدد الحجم إلى لتر .
محلول هيدروكسيد الصوديوم (45 %) : يحضر بإذابة ٤٥٠ غ من هيدروكسيد الصوديوم NaOH في لتر من الماء المقطر .

محلول حمض البوريك (1 %) : يذاب ١٠ غ من حمض البوريك H_3BO_3 في لتر من الماء المقطر .

محلول حمض الكبريت (0,01 N) : يحضر أولاً محلول لحمض الكبريت بتركيز 0,1 N وذلك بتمديد 2,8 مل من حمض الكبريت المركز 36 N H_2SO_4 إلى لتر بالماء المقطر ، ثم يؤخذ ١٠٠ مل من المحلول الناتج وتمدد إلى لتر بالماء المقطر .

الدليل المزدوج (أحمر الميتيل - أزرق الميتلين) : يحضر أولاً محلول كحولي من أحمر الميتيل بتركيز 0,1 % ومحلول كحولي من أزرق الميتلين بتركيز مماثل ، ثم يمزج هذان المحلولان بنسبة جزأين من الأول إلى جزء من الثاني .

A : دورق توليد البخار

B : أسطوانة التفريغ .

C : حوجلة التقطير .

D : أسطوانة التبريد .

E : دورق الاستقبال .

شكل رقم (١٢) : جهاز تقطير الأمونيا

(نموذج Wagner - Parnas)

طريقة العمل

١- زن ٢٥ غ تربة جافة أبعاد حبياتها أقل من ٢ مم وضعها في زجاجة رج سعة ٢٥٠ مل ، ثم أضف ١٢٥ مل من محلول كلوريد البوتاسيوم .

٢- رج على رجّاج ميكانيكي لمدة ساعة ، ثم رشّح واستبعد القطرات الأولى من الراشح .

٣- ضع في دورق استقبال ناتج التقطير ٢٠ مل من محلول حمض البوريك (١ %) و ٢ - ٤ قطرات من الدليل المزدوج (أحمر الميتيل - أزرق الميتلين) .

٤- خذ بالماصة ٢٠ مل من المستخلص وضعها في دورق التقطير الخاص بجهاز التقطير ، ثم أضف إليها قليلاً من الماء المقطر و ١٠ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (45 %) .

٥- ابدأ بعملية التقطير واستمر بهذه العملية لمدة ١٠ دقيقة * (اعتباراً من بدء الغليان) ، ثم عاير المحلول في دورق الاستقبال بمحلول حمض الكبريت (0,01 N) حتى يتحول لون المحلول إلى وردي (حتى ظهور اللون الأصلي للمحلول من جديد) . سجل الحجم المستهلك من حمض الكبريت القياسي (وليكن A مل) .

٦- اعمل تجربة شاهد مستعملاً الماء المقطر عوضاً عن راسح التربة وعامله معاملة الراشح نفسها ، ثم عاير بـ حمض الكبريت القياسي وسجل الحجم المستهلك (وليكن B مل) .

طريقة الحساب

$$\text{NH}_4 - \text{N}(\text{mg}/100\text{h}) = \frac{[(A - B) \times N] \times V \times E \times 100}{v \times W}$$

حيث :

A , B - حجم محلول حمض الكبريت القياسي (مل) المستهلك في معايرة العينة ، والشاهد على التوالي .

N - نظامية محلول حمض الكبريت القياسي .

V , v - الحجم الكلي لمستخلص التربة (مل) ، والحجم المأخوذ على التوالي .

W - وزن عينة التربة (غ) .

E - الوزن المكافئ للنتروجين .

* أو حتى يتجمع في دورق الاستقبال ٢٠ - ٢٥ مل من ناتج التقطير .

مثال

بفرض أنه استهلك 11,5 مل من حمض الكبريت (N 0,01) في معايرة 10 مل من مستخلص كلوريد البوتاسيوم و 1,5 مل في معايرة الشاهد ، وأن وزن عينة التربة المستخدمة كان ٥٠ غ ، فيكون :

$$\text{NH}_4 - \text{N} = \frac{[(11,5-1,5) \times 0,01] \times 125 \times 14 \times 100}{10 \times 50} = 35 \text{ mg / 100 g Soil}$$

٣-٢-٥- تقدير النترات Determination of Nitrate

الطريقة اللونية Colorimetric Method

تُعد الطريقة اللونية من أكثر طرق تقدير النترات شيوعاً ، وتعتمد الطرق اللونية في مبدئها على تكوين مركب ملون تتناسب شدته مع تركيز الأيون في محلول العينة المدروسة ، ويدعى هذا النوع من التحليل الكيميائي بتحليل الامتصاص الطيفي Absorption Spectroscopy .

ويُستخدم امتصاص الضوء من قبل محاليل الأيونات والجزيئات المختلفة كأساس لعدد من طرق التحليل الكيميائي الوصفية منها والكمية . وتعتمد مثل هذه الطرق في مبدئها على قانون بير - لامبرت Beer - Lambert Law ، فلقد وجد Beer و Lambert أن هناك علاقة وثيقة بين شدة الضوء الممتص من محلول ملون وتركيز هذا المحلول يمكن التعبير عنها بالقانون التالي ، الذي يدعى بقانون بير Beers Law :

$$\text{Log} \left(\frac{I}{I_0} \right) = - \epsilon LC$$

حيث :

- I - شدة الضوء الصادر أو المرسل من العينة .
- I_0 - شدة الضوء الوارد إلى العينة .
- ϵ - ثابت عددي يدعى بمعامل الامتصاص .

L - طول المر الضوئي (المسافة المقطوعة) خلال العينة (cm) .

C - تركيز المحلول (mol/l) .

وتدعى النسبة $\frac{I}{I_0}$ بالإرسال (الإصدار) الضوئي Transmittance ويرمز لها

اختصاراً بـ (T) . وتستعمل عادةً النسبة المئوية للإرسال الضوئي (T %)
وتساوي :

$$T \% = \frac{I}{I_0} \times 100$$

وهكذا يمكن كتابة قانون بير بدلالة الإرسال الضوئي كما يلي :

$$\text{Log } T = - \epsilon LC$$

وتستعمل أيضاً في أعمال التحليل قيمة ما يعرف بالامتصاص الضوئي Absorbance ويرمز لها اختصاراً بـ (A) ، وتساوي لوغاريتم نسبة شدة الضوء الوارد إلى شدة الضوء الصادر :

$$A = \text{Log } \frac{I_0}{I} = - \text{Log } T$$

وبناءً على ذلك يمكن كتابة قانون Beer بالشكل التالي :

$$A = \epsilon LC$$

مما سبق يتضح أن الامتصاص الضوئي (قيمة A) ولوغاريتم النسبة المئوية للإرسال الضوئي (Log T %) يتناسبان طردياً مع تركيز محلول يخضع لقانون Beer . وهكذا يمكن عند تحضير محاليل قياسية لعنصر ما وأخذ قيم A الموافقة لها باستعمال جهاز مناسب رسم خط بياني (على ورق بياني عادي) يبين العلاقة بين تركيز العنصر المدروس والامتصاص الضوئي ، كما يمكن رسم خط بياني يوضح العلاقة بين تركيز العنصر وقيم (T %) شريطة استعمال ورق بياني نصف لوغاريتمي (محور X مدرج بتدرج عادي ومحور Y مدرج بتدرج لوغاريتمي) . ويختلف الخطان المرسومان في كون الخط الذي يربط بين التركيز وقيم (A) الموافقة يبدأ من نقطة الأصل ويُظهر تزايداً في قيمة (A) بازدياد التركيز

، بينما يبدأ الخط الذي يربط بين التركيز وقيمة (T %) من نقطة على محور (X)
تمثل ١٠٠ بالنسبة لقيمة (T %) وينحدر نحو الأسفل مبيناً تناقص (T %) بزيادة
التركيز .

وعلى الرغم من وجود نماذج عدة من أجهزة قياس اللون الكهربائية إلا أن
جميع الأجهزة المستعملة تتكون من الأجزاء الرئيسة التالية (شكل رقم ١٣) :

١- مصدر ضوئي Source of light .

٢- مرشح ضوئي Filter بلون معين قابل للاستبدال بفلترات أخرى يسمح كل منها
بتوجيه حزمة ضوئية وحيدة اللون على المحلول المدروس .

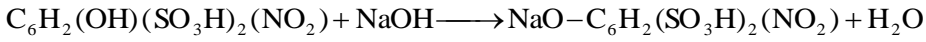
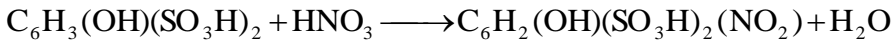
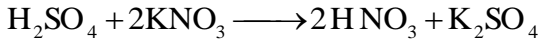
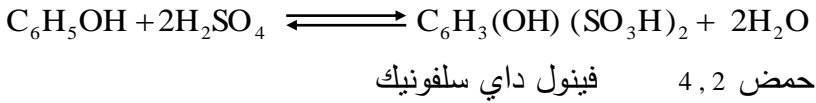
٣- جهاز لقياس شدة الضوء الصادر عن العينة Photometer ، يتكون بشكل
أساسي من خلية كهروضوئية Photoelectric Cell تتأثر بشدة الأشعة الصادرة عن
العينة وتحولها إلى تيار كهربائي ضعيف يتم قياسه بواسطة جهاز خاص
Galvanometer مدرج بقيم الامتصاص الضوئي (A) وأحياناً بما يقابلها من قيم
النسبة المئوية للإرسال الضوئي (T %) .

شكل رقم (١٣)

مكونات جهاز القياس الطيفي Spectrophotometer

المبدأ

تعتمد الطريقة اللونية في تقدير النترات على مفاعلة النترات مع حمض الفينول داي سيلفونيك في غياب الماء ، حيث يتشكل أحد مركبات النترو الذي يعطي في وسط قلوي، بوجود هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم أو الأمونيوم، معقداً أصفر تتعلق شدة تلونه بتركيز النترات في العينة المدروسة ، ويتم ذلك وفق التفاعلات التالية :



وبقياس الامتصاص الضوئي (A) ، أو النسبة المئوية للارسال الضوئي (T %) بجهاز القياس الطيفي Spectrophotometer أو اللوني Colorimeter عند موجة طولها ٤٢٠ ميلي ميكرون ، وإسقاط القراءة الناتجة على الخط البياني الذي يبين العلاقة بين تراكيز محاليل قياسية للنترات خضعت لمعاملة العينة المدروسة نفسها وقيم (A) أو (T %) الموافقة لها ، يمكن معرفة تركيز النترات في العينة المختبرة .

الأدوات

دورق مخروطي سعة ٢٥٠ مل وآخر سعة ٥٠٠ مل ، ماصة ، سحّاحة ، قمع ترشيح ، ورق ترشيح ، جفنة ، ورق عباد الشمس ، دوارق معيارية سعة ١٠٠ مل ، جهاز لقياس الطيفي أو اللوني .

الكواشف

حمض الفينول داي سلفونيك $C_6H_3(OH)(HSO_3)_2$: ويحضّر بإذابة ٢٥ غ من الفينول النقي C_6H_5OH في ١٥٠ مل من حمض الكبريت المركز . بعد ذلك يضاف ٧٥ مل من حمض الكبريت المدخّن (المحتوي على ١٥ % من SO_3) ، ويمزج المحلول جيداً ثم يسخن على حمام مائي لمدة ساعتين . يحفظ هذا المحلول في زجاجة داكنة اللون .

سلفات الكالسيوم $CaSO_4$ (أو أكسيد الكالسيوم CaO) : صلب .

محلول نترات قياسي ($NO_3 - N$ 100 ppm) : يذاب 0,7215 غ من نترات البوتاسيوم KNO_3 (المجففة في الفرن على درجة C 100° والمبردة في مجفف زجاجي) في الماء المقطر ويكمل الحجم إلى لتر بالماء المقطر .

محلول نترات قياسي ($NO_3 - N$ 10 ppm) : يؤخذ ١٠٠ مل من المحلول السابق في دورق معياري سعة لتر ويمدد الحجم بالماء المقطر حتى العلامة .

محلول هيدروكسيد الصوديوم (25 %) : يذاب ٢٥٠ غ من هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$ في لتر ماء مقطر .

طريقة العمل

١- زن ٢٠ غ تربة وضعها في دورق مخروطي (٢٥٠ مل) ، وأضف إليها ٥٠ مل ماء مقطر .

٢- رج الدورق على رجّاج ميكانيكي لمدة ساعة ، ثم أضف 0,4 غ من سلفات الكالسيوم (أو أكسيد الكالسيوم) . رجّ الدورق ثانيةً لعدة دقائق ، ثم رشّح خلال ورق ترشيح مناسب (Whatman No.1 أو ما يعادلها) .

٣- خذ بالماصة (٥ - ١٠) مل من الرشاحة وضعها في جفنة من البورسلان ، ثم سخّن الرشاحة المأخوذة على حمّام بخاري حتى الجفاف التام .

٤- برّد الجفنة ، ثم أضف ٣ مل من حمض الفينول داي سلفونيك . حرّك الجفنة كي يغطي الحمض كل البقايا الجافة ، ثم دعها جانباً لمدة ٣٠ دقيقة .

٥- أنقل محتويات الجفنة نقلاً كميّاً إلى دورق حجمي سعة (٥٠) مل وأضف محلول هيدروكسيد الصوديوم (٢٥ %) تدريجياً حتى يصبح الوسط قلوبياً (اختبر ذلك بورقة عباد الشمس) .

٦- أكمل الحجم بالماء المقطر وجانس محتويات الدورق جيداً ، ثم خذ قراءة الامتصاص الضوئي (قيمة A) على جهاز القياس الطيفي مستعملاً موجة طولها ٤٢٠ ميلي ميكرون .

٧- حضر شاهداً Blank وعامله معاملة راشح التربة نفسها لاستبعاد الخطأ الناتج عن المحاليل المستعملة . أطرّح قراءة الشاهد من القراءات الناتجة ، أو أضبط الجهاز بحيث تكون قراءة الشاهد (قيمة A) مساوية للصفر .

٨- خذ بالماصة ٠,٥ ، ١ ، ٢ ، ٥ ، ١٠ مل من المحلول القياسي (NO₃ - N 10 ppm) وعاملها معاملة الراشح نفسها ، ثم خذ قيمة (A) أو (T %) المقابلة لكل منها .

الحساب

ارسم الخط البياني الذي يعبر عن العلاقة بين تركيز النترات في المحلول القياسي (ppm) وقيمة (A) على ورق ميلي متري ، أو بين تركيز النترات وقيمة (T %) على ورق نصف لوغاريتمي ، واسقط قراءة العينة على الخط البياني وخذ التركيز الموافق ، ثم أحسب تركيز النترات في التربة وفق الآتي :

$$\text{NO}_3 - \text{N (ppm)} = C \times 50 \times \frac{V}{v} \times \frac{1}{W}$$

حيث :

- C - التركيز المقروء من الخط البياني (ppm) .
- V , v - الحجم الكلي للمستخلص (مل) ، والحجم المأخوذ على التوالي .
- W - وزن العينة المستخدمة من التربة (غ) .

٣-٣ - تقدير الفوسفور Determination of phosphorus

مقدمة

يُقدَّر محتوى التربة من الفوسفور بـ 0,02 - 0,2 % ويوجد الفوسفور في التربة ضمن مركبات مختلفة، بعضها معدني (25 - 95 % من الفوسفور الكلي) كالأباتيت وفوسفات الكالسيوم بأنواعها المختلفة وفوسفات الحديد والألمنيوم، وبعضها الآخر عضوي (5 - 75 % من الفوسفور الكلي) كالفيتين والفوسفوليبيدات ومركبات حفظ الطاقة وغيرها ... ورغم أن جميع هذه المركبات تساهم، بشكل أو بآخر، في تغذية النبات، إلا أن الفوسفور القابل لإفادة النبات Available-P لا يشكل عادةً سوى نسبة بسيطة من محتوى التربة الكلي من الفوسفور و خاصةً في الترب الكلسية و الحامضية نظراً لتعرض هذا العنصر للثبيث Fixation في التربة بآليات و طرائق شتى. ومن المؤكد أن النبات يمتص الفوسفور على شكل فوسفات أحادية $H_2PO_4^-$ و ثنائية HPO_4^{2-} .

هناك العديد من الطرائق المستخدمة في تقدير الفوسفور في التربة، ويمكن القول إن معظم هذه الطرائق يشمل مرحلتين أساسيتين: يتم في المرحلة الأولى استخلاص فوسفور التربة بشكل جزئي أو كلي باستخدام محاليل تختلف من طريقة لأخرى و تبعاً للجزء من فوسفور التربة المراد تقديره، ومن ثم يتم في المرحلة الثانية تقدير الفوسفور المستخلص وحساب كميته. فيما يلي نذكر بعضاً من هذه الطرائق.

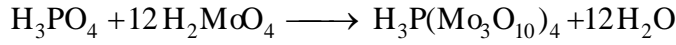
٣-٣-١ - تقدير الفوسفور القابل للإفادة Available Phosphorus

٣-٣-١-١ - طريقة جورية - هيبيرت Joret - Hebert Method

المبدأ

تعتمد هذه الطريقة على استخلاص الفوسفور بمحلول أوكزالات الأمونيوم (0, 2 N) ومن ثم تقدير الفوسفور المستخلص بالطريقة اللونية التي يقوم مبدئها

على أن الفوسفور يكون مع موليبيدات الأمونيوم في وسط حمضي مركب معقد من الموليبيدو فوسفور ذي لون أزرق بوجود عامل مرجع معدني أو عضوي :



وتتعلق شدة اللون الأزرق الناتج بعوامل عديدة كتركيز الفوسفور الذائب ورقم الـ pH ، كما تتأثر بوجود بعض الأيونات الذائبة مثل السيليسيوم Si^{4+} ، الزرنيخ As^{5+} ، البورون B^{3+} ، والموليبيدوم Mo^{6+} .
يمكن استخدام هذه الطريقة في تقدير الفوسفور القابل للإفادة في الترب الكلسية.

الأدوات

زجاجة رج ، دورق مخروطي ، كأس زجاجية ، دورق معياري سعة 50 مل ، قمع زجاجي ، ماصة ، أنبوب اختبار ، قارورة غسل ، ورق ترشيح، جهاز رج آلي ، جهاز قياس طيفي Spectrophotometer ، أو لوني Colorimeter .

الكواشف

محلول أوكزالات الأمونيوم (0,2 N) : يذاب 14,211 غ من أوكزالات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ في قليل من الماء المقطر في دورق معياري سعة لتر ، ثم يكمل الحجم بالماء المقطر إلى لتر .

محلول موليبيدات الأمونيوم في حمض الكبريت: ويحضر كالاتي :

- يؤخذ 100 مل من الماء المقطر في دورق معياري سعة 500 مل ويضاف إليها تدريجياً مع التبريد المستمر 140 مل من حمض الكبريت المركز (36 N) ، ثم يترك المحلول ليبرد (محلول A) .
 - يذاب 18,75 غ من موليبيدات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ في 50 مل من الماء المقطر الساخن، ثم يترك المحلول ليبرد (محلول B) .
 - يضاف محلول (B) إلى محلول (A) ، ثم يكمل الحجم إلى 500 مل بالماء المقطر ويحفظ المحلول الناتج في زجاجة قاتمة اللون .
- محلول حمض الأسكوربيك (1%) : يذاب 1 غ من حمض الأسكوربيك Ascorbique Acid في قليل من الماء المقطر ويمدد الحجم إلى 100 مل .

محلول $P_2 O_5$ قياسي (1000 ppm) : يذاب 191,5 مغ من فوسفات البوتاسيوم الأحادية $K H_2 P O_4$ بقليل من الماء المقطر ، ثم يمدد الحجم إلى 100 مل بالماء المقطر .
 محلول $P_2 O_5$ قياسي (10 ppm) : يؤخذ بالماصة 1 مل بالضبط من المحلول القياسي السابق في دورق معياري سعة 100 مل ، ويمدد الحجم بالماء المقطر حتى العلامة .
 استخدم هذا المحلول في تحضير سلسلة من المحاليل القياسية للفوسفور $(P_2 O_5)$ ، وذلك بوضع الحجم التالية من المحلول القياسي في دوارق معيارية سعة كل منها 50 مل :

رقم الدورق	1	2	3	4	5	6
الحجم المأخوذ من المحلول القياسي (مل)	0	1	2	3	4	5
$P_2 O_5$ (ppm)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1

طريقة العمل

أ - الاستخلاص Extraction

- 1 - ضع في زجاجة رج 2 غ تربة وأضف إليها 50 مل من محلول أوكزالات الأمونيوم ($N = 0,2$).
- 2 - رجّ على هزاز ميكانيكي لمدة ساعة، ثم رشّح.

ب - إظهار اللون والتقدير Colorimetric Estimation

- 1 - خذ بالماصة 10 مل من المستخلص وضعها في دورق معياري سعة 50 مل.
- 2- أضف 2 مل من محلول موليبيدات الأمونيوم في حمض الكبريت و2 مل من محلول حمض الأسكوربيك، ثم أكمل الحجم إلى العلامة بالماء المقطر وجانس محتويات الدورق المعياري جيداً.
- 3 - أنقل قسماً من محتويات الدورق المعياري إلى أنبوب اختبار، وضعه في حمام مائي على درجة $60-80^{\circ}C$ لمدة 10 دقائق .

- 4 - بَرْد المحلول فجأة، وخذ قراءة الامتصاص الضوئي (A) Absorbance على جهاز القياس الطيفي أو اللوني مستعملاً موجة طولها 750 ميلي ميكرونًا .
- 5 - عامل محاليل P₂O₅ القياسية معاملة المستخلص نفسها، وخذ قراءة الامتصاص الضوئي الموافقة لكل منها، ثم ارسم الخط البياني الذي يبين العلاقة بين قراءة الإمتصاص الضوئي (قيمة A) وتراكيز المحاليل القياسية للفسفور.

الحساب

$$P_2O_5 \text{ (ppm)} = \frac{C \times 50 \times V}{v \times W}$$

حيث

- C - التركيز المقروء من الخط البياني (ppm) .
- V , v - الحجم الكلي للمستخلص (مل)، والحجم المأخوذ على التوالي .
- W - وزن عينة التربة (غ) .

مثال

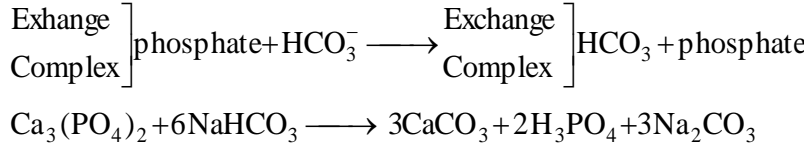
نفرض أنه أُخذ 10 مل من مستخلص أوكزالات الأمونيوم في دورق معياري سعة 50 مل، وبعد إجراء المعاملات الخاصة بإظهار اللون أُخذت قراءة الامتصاص الضوئي بجهاز القياسي الطيفي وأسقطت على الخط البياني فكان التركيز المقروء مساوياً 0,2ppm ، فيكون:

$$P_2O_5 = \frac{0,2 \times 50 \times 50}{10 \times 2} = 25 \text{ ppm}$$

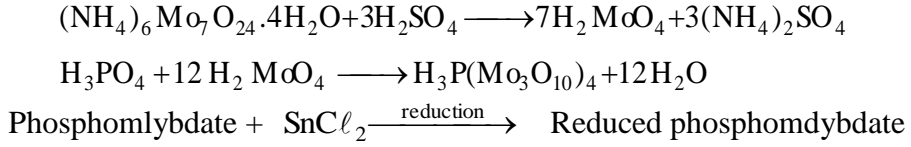
3-3-1-2 - طريقة أولسن Olsen's Method

المبدأ

يستخدم في هذه الطريقة محلول بيكربونات الصوديوم (NaHCO₃; 0,5 M pH 8,5) لاستخلاص بعض أشكال الفوسفور القابلة لإفادة النبات كالفوسفات المدمصة على غرويات التربة وبعض أشكال فوسفات الكالسيوم:



وفي خطوة لاحقة يتم إظهار اللون بوجود موليبدات الأمونيوم وعامل مُرجع (كلور القصديري SnCl₂) في وسط حمضي، حيث يتشكل معقد أزرق اللون من الفوسفوموليبدات المُرجعة:



ويُقاس شدة اللون الأزرق المتشكل بجهاز القياس الطيفي Spectrophotometer ومقارنة القراءة الناتجة بقراءات محاليل قياسية للفوسفور يمكن معرفة محتوى التربة من الفوسفور القابل للإفادة.

تصلح هذه الطريقة لتقدير الفوسفور القابل للإفادة في الترب الكلسية، كما تصلح للاستخدام في الترب المتعادلة والحمضية الخفيفة والقلوية، وهي من الطرق شائعة الاستعمال في تقدير الفوسفور القابل للإفادة في ترب المناطق الجافة وشبه الجافة.

الأدوات

دورق مخروطي سعة 250 مل، كأس زجاجية، دوارق معيارية سعة 50 مل، قمع زجاجي،
قارورة غسل، ورق ترشيح Whatman No.40، ماصة، جهاز القياس الطيفي Spectrophotometer

الكواشف

محلول بيكربونات الصوديوم (0,5 M): يذاب 42 غ من بيكربونات الصوديوم NaHCO_3 في حوالي 900 مل من الماء المقطر، ويعدّل رقم pH المحلول إلى 8,5 بواسطة محلول من ماءات الصوديوم، ثم يكمل الحجم إلى لتر بالماء المقطر.
محلول مولبيدات الأمونيوم في حمض الكبريت: يحضر وفق ما ذكر في طريقة Joret - Hebert أنفة الذكر.

محلول كلوريد القصديري (مركز): ويحضر بإذابة 10 غ من كلوريد القصديري $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ في 25 مل من حمض كلور الماء المركز مع التسخين الخفيف حتى يذوب كامل الملح ويصبح المحلول رائقاً تماماً. ويحفظ المحلول الناتج تحت جو من ثاني أكسيد الكربون الناتج عن تفاعل حمض ممدد مع كربونات الكالسيوم، أو تحت جو من الهيدروجين ناتج عن تفاعل قطع من الزنك المعدني مع حمض كلور الماء (يجب عدم حفظ المحلول لأكثر من شهرين).

محلول كلوريد القصديري (ممدد): يمدد 0,5 مل من محلول كلوريد القصديري المركز بـ 66 مل من الماء المقطر للاستعمال الفوري.
محلول فوسفور قياسي (50 ppm P): يذاب 0,2195 غ من فوسفات البوتاسيوم الأحادية $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ (المجففة في الفرن على درجة حرارة 110°C لمدة ساعتين والمبردة في مجفف زجاجي) في الماء ويكمل الحجم إلى لتر بالماء المقطر فتحصل على محلول قياسي للفوسفور يبلغ تركيزه 50 ppm P .

محلول فوسفور قياسي (5 ppm P): خذ بالماصة 10 مل بالضبط من المحلول السابق وضعها في دورق معياري سعة 100 مل، ثم مدد بالماء المقطر حتى العلامة فتحصل على محلول للفوسفور تركيزه 5 ppm P .

طريقة العمل

أ - الاستخلاص

- 1 - ضع 5 غ تربة جافة في دورق مخروطي سعة 250 مل ، وأضف إليها 100 مل من محلول بيكربونات الصوديوم (0,5 M).
- 2 - رجّ لمدة 30 دقيقة، ثم رشّح خلال ورقة ترشيح دقيقة المسام.

ب - إظهار اللون والتقدير

- 1 - خذ بالماصة حجماً مناسباً (10 مل) من المستخلص وضعها في دورق معياري سعة 50 مل.
- 2 - أضف 10 مل من محلول موليبيدات الأمونيوم، وامزج، ثم مدّد الحجم بالماء المقطر إلى حوالي 40 مل.
- 3 - أضف 1 مل من محلول كلوريد القصديري الممدد، ثم أكمل الحجم حتى العلامة بالماء المقطر وجانس المزيج جيداً^(*).
- 4 - اقرأ شدة اللون (قيمة A) على جهاز القياس الطيفي بعد مرور عشر دقائق على إضافة محلول كلوريد القصديري مستعملاً موجة طولها 660 ميلي ميكرونًا.
- 5 - حضر سلسلة من المحاليل القياسية للفوسفور مستخدماً المحلول القياسي الذي يبلغ تركيز الفوسفور فيه 5 ppm P ، وذلك بأخذ الحجم التالي من هذا المحلول ووضعها في دوارق معيارية سعة كل منها 50 مل:

رقم الدورق	1	2	3	4	5	6
الحجم المأخوذ من المحلول القياسي (مل)	0	0,5	1	2	5	10
P (ppm)	0	0,05	0,1	0,2	0,5	1

أضف بعد ذلك موليبيدات الأمونيوم وكلوريد القصديري ومدّد الحجم إلى العلامة، ثم خذ القراءة بجهاز القياس الطيفي بالطريقة نفسها التي اتبعتها مع مستخلص التربة.

^(*) احذر من تطاير غطاء الدورق المعياري بسبب ضغط CO₂ المتشكل.

الحساب

ارسم الخط البياني الذي يبين العلاقة بين تركيز الفوسفور وقيمة الامتصاص الضوئي (A) على ورق بياني عادي، ثم أسقط قراءة العينة على هذا الخط واقرأ التركيز الموافق. بعدئذ أحسب تركيز الفوسفور مقدراً بالجزء بالمليون كالتالي:

$$P(\text{ppm}) = C \times 50 \times \frac{100}{v} \times \frac{1}{w}$$

$$P_2O_5 \text{ (ppm)} = C \times 50 \times \frac{100}{v} \times \frac{1}{w} \times 2,29$$

حيث

C - التركيز المقروء من الخط البياني (P ppm).

v - الحجم المأخوذ من مستخلص التربة (مل).

w - وزن عينة التربة (غ).

2,29 - معامل التحويل من P إلى P_2O_5 .

مثال

نفرض أن محور X للخط البياني كان مدرجاً حسب تركيز الفوسفور معبراً عنه بال ppm ، وأن التركيز المقروء من الخط البياني كان 0,2 ppm والحجم المستعمل من المستخلص 10 مل، فيكون:

$$P = 0,2 \times 50 \times \frac{100}{10} \times \frac{1}{5} = 20 \text{ ppm}$$

$$P_2O_5 = 20 \times 2,29 = 45,8 \text{ ppm}$$

٣-١-٣-٣ - طريقة Arnon (Arnon , 1994 d) :

تعتمد هذه الطريقة على رج التربة مع محلول بيكربونات الأمونيوم (1 M NH₄H CO₃) في محلول (0.005 M DTPA) الذي يبلغ درجة تفاعله (pH = 7.6) لاستخلاص الفوسفور القابل للإفادة منها . حيث يرتفع (pH) المحلول أثناء الرج بسبب انطلاق غاز CO₂ ، ومع ارتفاع (pH) المحلول فإن البيكربونات (HCO₃⁻) تتحول إلى كربونات (CO₃²⁻)، ويعمل الأيون الأخير على الارتباط مع أيونات الكالسيوم مما يساعد على تحرر الفوسفور . وفي مرحلة لاحقة يتم إظهار اللون بمساعدة حمض الاسكوريك وتؤخذ قراءة الامتصاص الطيفي (A) بواسطة جهاز القياس الطيفي Spectrophotometer عند موجة طولها (880 nm). وبإسقاط القراءة الناتجة على الخط البياني الذي يربط بين تراكيز المحاليل القياسية للفوسفور وقراءات الامتصاص الطيفي الموافقة لها يمكن الحصول على التركيز المقابل لها ومن ثم حساب كمية الفوسفور القابل للإفادة في التربة .

الأدوات والأجهزة :

- منخل مصنوع من الستانلس ستيل أبعاد فتحاته (2 mm) .
- ميزان تحليلي .
- أرلينات سعة (125 ml) .
- رجاج كهربائي .
- ورق ترشيح (Whatman No. 42) بقطر (12.5 cm) .
- جهاز (UV - VIS Spectrophotometer) .
- جهاز قياس الـ pH (pH meter) .
- دوارق حجمية ، ماصات حجمية .

الكواشف :

1 - محلول الاستخلاص (محلول AB-DTPA) :

- زن (9.85 g) من DTPA (diethylene triamine penta acetica acid) وضعها في دورق حجمي سعة (5.000 ml) يحوي حوالي (4500 ml) ماء مقطر . رج لمدة 5 ساعات بهدف إذابة الـ (DTPA) ، ثم أكمل الحجم حتى (5000 ml) باستعمال الماء المقطر فتحصل على محلول (0.005 M DTPA) .

- خذ (900 ml) من محلول (DTPA) وضعها في دورق حجمي سعته (1000 ml) ثم أضف إليها (79.06 g) من بيكربونات الأمونيوم (NH_4HCO_3) تدريجياً وحرك بلطف بمساعدة محرك زجاجي حتى تمام الذوبان . مدد الحجم حتى (1000 ml) باستخدام محلول (0.005 M DTPA) ، ثم امزج بلطف بمساعدة المحرك الزجاجي .

- اضبط PH المحلول الناتج على (7.6) باستخدام محلول (2M HCl) (يجب أن لا تزيد الكمية المضافة من (2M HCl) عن ($1\text{ml} \cdot \text{L}^{-1}$) .

ملاحظة : يحفظ المحلول الناتج (محلول AB - DTPA) بعد تغطيته بطبقة من الزيت المعدني لمنع التغيير في (pH) هذا المحلول . ويفضل استخدام محلول الاستخلاص طازجاً .

2 - الكاشف المختلط :

- زن (12.0 g) من مولبيدات الأمونيوم [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] وضعها في (250 ml) ماء مقطر ورج حتى تمام الذوبان .

- زن (0.291 g) من طرطرات الانتمواني والبولتاسيوم [$\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$] وضعها في (1000 ml) من محلول حمض الكبريت (5.76 N) (160 ml) من حمض الكبريت المركز في لتر) .

- امزج المحلولين السابقين معاً بعناية، ثم أكمل الحجم حتى (2000 ml) بالماء المقطر . أحفظ المحلول الناتج في زجاجة داكنة اللون توضع في مكان بارد، ويمكن الاحتفاظ بالمحلول الناتج صالحاً للاستخدام لأربعة أشهر .

3 - محلول إظهار اللون (محلول CDR) :

- زن (0.264 g) من حمض الاسكوريك وضعتها في دورق مخروطي يحوي (50 ml) من الكاشف المختلط . يجب أن يحضر هذا المحلول دورياً ، ويستعمل طازجاً تجنباً لتعرف حمض الأسكوريك للأوكسدة .

٤- المحاليل القياسية للفوسفور :

- محلول قياسي أساسي (1000 mg P L^{-1}) :

- زن (1.856 g) من فوسفات الأمونيوم ثنائية الهيدروجين ($\text{NH}_4 \text{ H}_2 \text{ PO}_4$) وضعتها في دورق حجمي سعة (500 ml) . أضف قليلاً من الماء المقطر وحرك حتى تمام الذوبان ، ثم أكمل الحجم المقطر حتى العلامة وجانس جيداً .

- حضر سلسلة من المحاليل القياسية للفوسفور من خلال تمديد المحلول القياسي الأساسي (1000 mg P L^{-1} بواسطة محلول AB - DTPA بحيث تكون تراكيز المحاليل القياسية المحضرة مساوية لـ :

($0 , 2.5 , 5.0 , 10.0 , 15.0$ and 30.0 mg P L^{-1}) .

طريقة العمل :

1 - الاستخلاص :

- زن (20 g) تربة جافة هوائياً ($2 \text{ mm} <$) في دورق مخروطي سعة (125 ml) .

- أضف (40 ml) من محلول الاستخلاص (محلول AB - DTPA) .

- رج على رجاج مناسب لمدة (15) دقيقة عند سرعة (180) دورة / دقيقة مع مراعاة ترك الدورق مفتوحاً .

- رشح باستخدام ورق ترشيح مناسب (whatman No. 42) .

2 - التقدير :

- خذ بالماصة (1 ml) من مستخلص التربة ، ومن المحاليل القياسية للفوسفور وضع كل منها في دورق حجمي سعة (50 ml) .

- أضف (40 ml) من الماء المقطر لكل دورق حجمي وامزج جيداً .

- أصف (9 ml) من محلول إظهار اللون (محلول CDR) .
- بعد مرور (10) دقائق على إضافة محلول إظهار اللون ، عاير جهاز القياس الطيفي Spectrophotometer عند موجة طولها (880 .nm) باستخدام المحلول القياسي ($0.00 \text{ P mg} \cdot \text{L}^{-1}$) بحيث تكون قراءة الامتصاص الطيفي (قيمة A) مساوية للصفر .
- خذ قراءة الامتصاص الطيفي للمحاليل القياسية للفوسفور ولمستخلص التربة خلال (10 - 115) دقيقة من إضافة محلول إظهار اللون (CDR) .
- التركيز النهائي للفوسفور في المحاليل القياسية سيكون مساوياً لـ : ($0.00, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30$ and 0.60 mg P L^{-1})
- أنشئ الخط البياني الذي يربط بين تركيز المحلول القياسي للفوسفور وقراءة الامتصاص الطيفي (A) الموافقة له .

3 - الحساب :

أسقط قراءة الامتصاص الطيفي (A) لمستخلص لعينة المدروسة على الخط البياني الذي يربط بين تراكيز المحاليل القياسية للفوسفور وقراءات الامتصاص الطيفي الموافقة لها وحدد تركيز الفوسفور القابل للإفادة في عينة التربة من العلاقة التالية:

$$\text{Available P in Soil (mg P Kg}^{-1}\text{)} = C \times 50 \times 2$$

حيث :

C - تركيز الفوسفور المقروء من الخط البياني (mg P L^{-1}) الموافق لقراءة العينة

٣-٢-٣ - تقدير الفوسفور الذائب Soluble Phosphorus

طريقة بنجهام Bingham's Method

يشكل الفوسفور الذائب جزءاً ضئيلاً جداً من محتوى التربة الكلي من الفوسفور، و تعتمد طريقة التقدير على استخلاص الفوسفور الذائب بواسطة الماء المقطر ومن ثم تقديره بطريقة اللون الأزرق لفوسفوموليبيدات الأمونيوم السابقة الذكر.

الأدوات:

دورق مخروطي سعة 100 مل ، مخبار مدرج ، دوارق معيارية سعة كل منها 50 مل ، ماصة ، قمع ، ورق ترشيح ، كأس زجاجية ، جهاز القياس الطيفي أو اللوني.

الكواشف: محلول موليبيدات الأمونيوم في حمض الكبريت : يحضر وفق ما ذكر في طريقة Joret - Hebert .

محلول كلوريد القصديري المركز ومحلول كلوريد القصديري الممدد ، محلول فوسفور قياسي (50ppm P) ومحلول فوسفور قياسي ممدد (5 ppm P) : تحضر وفق ما ذكر في طريقة Olsen .

طريقة العمل

- 1 - زن 10 غ من التربة الناعمة (أبعاد حبيباتها > 2 مم) وضعها في دورق مخروطي سعة 100 مل ، ثم أضف إليها 100 مل من الماء المقطر ورج لمدة 5 دقائق ورشّح.
- 2 - خذ بالماصة 10-20 مل من الراشح الرائق وضعها في دورق معياري سعة 50 مل.
- 3 - أضف 2 مل من محلول موليبيدات الأمونيوم في حمض الكبريت وجانس محتويات الدورق ، ثم اتركه لمدة خمس دقائق.
- 4 - مدد المحلول بإضافة الماء المقطر حتى يصل الحجم إلى حوالي 40 مل، ثم أضف 1 مل من محلول كلوريد القصديري الممدد وأكمل الحجم حتى العلامة بالماء المقطر وجانس المحلول جيداً.
- 5 - خذ قراءة الامتصاص الضوئي (قيمة A) بعد مرور عشر دقائق عند موجة طولها 660 ميلي ميكرون.
- 6 - حضّر (في دوارق معيارية سعة 50 مل) محاليل قياسية للفوسفور يبلغ التركيز (ppm P) فيها : 0 - 0,05 - 0,1 - 0,2 - 0,5 - 1 ، وعامل هذه المحاليل معاملة الراشح نفسها.

7 - قس شدة الامتصاص الضوئي للمحاليل القياسية في جهاز القياس الطيفي، ثم ارسم الخط البياني الذي يدل على العلاقة بين تركيز الفوسفور (ppm P) وقيمة (A).

الحساب: ويتم وفق الطريقة المذكورة سابقاً .

٣-٣-٣ - تقدير الفوسفور الكلي Total Phosphorus

المبدأ

لايشكل الفوسفور القابل للإفادة سوى جزءٍ صغيرٍ من محتوى التربة الكلي من الفوسفور. وتعتمد طريقة تقدير الفوسفور الكلي في التربة على هضم عينة التربة في وسط شديد الحموضة، بحيث تتم إذابة كافة فلزات أو أشكال الفوسفور المعدنية صعبة الذوبان و هضم المادة العضوية. وفي خطوة لاحقة يقدر الفوسفور المستخلص بالطريقة اللونية آنفة الذكر.

الكواشف

مولبيدات - فاندات الأمونيوم: ويحضر كآلاتي:

- يذاب 5 غ من هبتامولبيدات الأمونيوم $(\text{MH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ في 400 مل ماء مقطر .
- يذاب 1,25 غ من ميتافاندات الأمونيوم NH_4VO_3 في 300 مل ماء مقطر غالي. يبرد المحلول الناتج ويضاف إليه 250 مل من حمض الأزوت HNO_3 المركز ، ثم يبرد المحلول إلى درجة حرارة المخبر .
- يسكب محلول مولبيدات الأمونيوم في محلول فاندات الأمونيوم ، ويمدد الحجم بالماء المقطر إلى لتر .

محلول فوسفور قياسي (100 ppm P):

- يوزن حوالي 2,5 غ من فوسفات البوتاسيوم الأحادية $\text{KH}_2 \text{PO}_4$ وتجفف على درجة 110°C لمدة ساعة ثم تبرد في محفف زجاجي .
- يوزن 0,4393 غ من الجافة وتذاب في قليل من الماء المقطر ثم يمدد الحجم إلى لتر .

حمض البركلوريك (60% HClO₄).
حمض آزوت مركز.

طريقة العمل

أ - هضم العينة

- 1 - زن 2 غ تربة (> 1 مم) وضعها في أنبوب هضم سعة 250 مل.
- 2 - أضف بحدز 20 مل من حمض الآزوت المركز وسخن بهدف أكسدة المادة العضوية.
- 3 - أضف 30 مل من حمض البركلوريك وبعض الكرات الزجاجية، ثم امزج جيداً.
- 4 - ارفع درجة الحرارة تدريجياً حتى 180 °C واهضم العينات على هذه الدرجة حتى تشكل الأبخرة البيضاء الكثيفة (أغسل الجوانب الداخلية لأنبوب الهضم بكميات قليلة من حمض البروكلوريك إذا دعت الحاجة لذلك).
- 5 - استمر في هضم العينة لمدة 20 دقيقة أخرى بحيث يصبح مجموع فترة الهضم في حمض البروكلوريك حوالي 40 دقيقة.
- 6 - برّد المزيج ثم مدد الحجم بالماء المقطر حتى 250 مل وامزج المحتويات جيداً.
- 7 - رشّح خلال ورق ترشيح مناسب (Whatman No. 41).

ب - إظهار اللون والقياس :

- 1 - خذ بالماصة 5 مل من الرشاحة وضعها في دورق معياري سعة 50 مل.
- 2 - أضف 10 مل من محلول مولبيدات - فاندات الأمونيوم، ثم مدد بالماء المقطر حتى العلامة وامزج جيداً.
- 3 - خذ قراءة الامتصاص الضوئي في جهاز القياس الطيفي بعد مرور 10 دقائق مستعملاً موجه طولها 410 ميلي ميكرونياً.
- 4 - حضر سلسلة من المحاليل القياسية للفوسفور وفق الآتي:

- أ - خذ بالمصاصة 0 ، 2 ، 4 ، 6 ، 8 ، 10 مل من المحلول القياسي للفسفور (100 ppm P) في دوراق حجمية سعة كل منها 100 مل .
- ب - أضف إلى كل دורך 10 مل من محلول موليبيدات - فاندات الأمونيوم، ثم مدد الحجم بالماء المقطر حتى العلامة وامزج جيداً .
- ج - خذ قراءات الامتصاص الضوئي بعد مرور 10 دقائق مستعملاً موجه طولها 410 ميلي ميكروناً .
- 5 - أنشئ الخط البياني الذي يبين العلاقة بين تركيز الفوسفور في المحلول القياسي (محور X) وقراءات الامتصاص الضوئي الموافقة لها (محور Y)، ثم اسقط قراءة العينة وخذ التركيز المقابل لها .

الحساب :

$$\text{Total P (ppm) } = C \times 50 \times \frac{250}{v} \times \frac{1}{W}$$

حيث

- C - تركيز الفوسفور (ppm P) المقروء من الخط البياني .
- v - الحجم المأخوذ من الرشاحة (مل) .
- W - وزن عينة التربة (غ) .

بعض الملاحظات حول تقدير الفوسفور

- أ - تتعلق كمية الفوسفور المستخلصة من التربة بالمعاملات الأولية التي تخضع لها العينات وبشدة الرج ومدته، وبدرجة الحرارة في أثناء الاستخلاص. لذلك يجب معاملة العينات بالطريقة ذاتها والاستخلاص في ظروف متماثلة .
- ب - مدد أو ركز العينات، إذا لزم الأمر، كي لا تقع قراءاتها في بداية أو نهاية الخط البياني .
- ج - يجب أن تكون أوراق الترشيح والمحاليل المستخدمة خالية من الفوسفور ما أمكن ذلك .

د - من المفضل غسل الأدوات المستعملة في تقدير الفوسفور بحمض كلور الماء (HCl 1N)، ثم بالماء العادي وأخيراً بالماء المقطر. وذلك قبل بدء استخدامها (تجنب الغسل بالمنظفات الكيميائية).

هـ - يراعى إضافة العامل المرجع (كلوريد القصديري أو حمض الأسكوربيك) بدقة تامة لما لذلك من تأثير كبير في شدة اللون المتشكل.

٣-٤ - تقدير الكالسيوم والمغنيزيوم

Determination of Calcium and Magnesium

مقدمة :

يوجد الكالسيوم والمغنيزيوم في التربة بأشكال مختلفة، بعضها يكون مترسباً على صورة مركبات ضعيفة الذوبان في الماء مثل كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ وكربونات المغنيزيوم $MgCO_3$ والجبس $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ و السدولوميت $CaMg(CO_3)_2$ ، وبعضها الآخر يكون على صورة مركبات سهلة الذوبان مثل أملاح الكلوريدات والبيكربونات لهذين العنصرين. إضافة إلى ذلك يوجد الكالسيوم والمغنيزيوم في التربة مدمصين على غرويات التربة، فمعظم كميات هذين العنصرين المتحررة من الأملاح القابلة للذوبان في المحلول الأرضي تُدمص على السطوح الغروية للتربة، أما الجزء المتبقي فيظل على صورة أيونات ذائبة في المحلول الأرضي، لذلك - عادةً - لا تشكل أيونات الكالسيوم والمغنيزيوم الموجودة في المستخلص المائي للتربة إلا جزءاً بسيطاً من محتوى التربة الكلي من هذين العنصرين.

يشكل الكالسيوم الذائب، ومن بعده المغنيزيوم النسبة الأكبر بين الكاتيونات المختلفة في المستخلصات المائية لمعظم الترب ولاسيما ترب المناطق الجافة و شبه الجافة. أما في ترب المناطق الرطبة، وخصوصاً الحامضية منها فتسود أيونات أخرى، وقد يكون الكالسيوم والمغنيزيوم الذائبين من أقل الكاتيونات الذائبة

وجوداً في مثل هذه الترب. هذا وتحتوي المستخلصات المائية للترب على تراكيز مختلفة من كل من الكالسيوم والمغنسيوم، وتعد التراكيز المقاربة لـ 10 ميلي مكافىء / ل بالنسبة للكالسيوم و لـ 5 ميلي مكافىء / ل بالنسبة للمغنسيوم في مستخلص العجينة المشبعة للتربة تراكيز عادية وملائمة لنمو معظم النباتات. يمكن تقدير الكالسيوم والمغنسيوم في المستخلصات المائية والملحية للتربة وفي عينات المياه بطرائق عدة كطريقة المعايرة وطريقة الترسيب وطريقة التحليل باللهب و باستخدام جهاز الامتصاص الذري (A.A.S.). وسنتبع الطريقة الأولى لما تمتاز به من سهولة وسرعة ودقة.

٣-٤-١ - تقدير الكالسيوم والمغنسيوم الذائبين Soluble Ca & Mg

طريقة المعايرة المصحوبة بتشكيل المعقدات Complex metric Titration

المبدأ

تعتمد طريقة المعايرة المصحوبة بتشكيل المعقدات على نوع من التحليل الحجمي يدعى التحليل الترابطي Complexmetric Analysis. وتتشكل في هذا النوع من التحليل مركبات معقدة ثابتة تسمى بالمعقدات الداخلية أو المخليبية (شيلات Chelates) بين كاتيونات المعادن من جهة والجزء العضوي للمركب المعقد من جهة أخرى. وتدعى الجزيئات العضوية المستخدمة لتحقيق هذا الغرض بالكومبلكسونات و التي هي عبارة عن مركبات عضوية مشتقة من الحموض الأمينية الكربوكسيلية.

ويشكل الجزيء العضوي المسمى بالإيثيلين ثنائي الأمين رباعي حمض الخل Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid ، والذي يرمز له اختصاراً بـ EDTA مركباً كيليتياً (Chelate) ثابتاً مع العديد من الأيونات، مما يسهل إمكانية استخدامه في المعايرة الحجمية لتلك الأيونات.

الكاتيون المعدني الأمر الذي يؤدي إلى زوال اللون الأولي وظهور اللون الأصلي المميز للمشعر الحر.

ويعاير في هذه الطريقة الكالسيوم أولاً في عينة من مستخلص التربة أو من المياه، ثم الكالسيوم و المغنزيوم معاً في عينة أخرى، ومن ثم تحسب كمية المغنزيوم الموجودة بالفرق بين المعايرتين الأولى والثانية. وتتشكل أثناء هذه المعايرة مركبات كيليتية (Chelates) بين الكالسيوم أو الكالسيوم والمغنزيوم وال EDTA ، وتختلف الظروف المناسبة لذلك في حالة الكالسيوم عنها في حالة الكالسيوم والمغنزيوم معاً، فالوسط المفضل عند معايرة الكالسيوم قلوي شديد (pH = 12)، بينما تتطلب معايرة الكالسيوم والمغنزيوم معاً وسطاً أقل قلوية (pH = 10)، كما تتطلب ثباتاً في رقم الـ (pH) كي لايترسب المغنزيوم على شكل هيدروكسيد المغنزيوم $Mg(OH)_2$. ويستعمل عادة عند معايرة الكالسيوم دليل الميروكسيد Murexide الذي يكوّن مع أيونات الكالسيوم مركباً بلون وردي ، ويتحول لون المحلول إلى البنفسجي عند ارتباط كل الكالسيوم الموجود مع الـ EDTA، ليكون ذلك دليلاً على نهاية المعايرة. أما عند معايرة الكالسيوم والمغنزيوم معاً فيستعمل دليل آخر هو إريو كروم بلاك Eriochrome Black T ، الذي يكوّن مع المغنزيوم مركباً بلون بنفسجي محمر يتغير إلى الأزرق السماوي عند نهاية المعايرة.

الأدوات :

دورق مخروطي سعة 250 مل، كأس زجاجية، قمع، ماصة، سحاحة، ورق ترشيح، قارورة غسل، جهاز رج ميكانيكي، ميزان كهربائي.

الكواشف

محلول EDTA (0,01 N) : يذاب 2 غ من الملح ثنائي الصوديوم لـ EDTA وصيغته $Na_2 H_{14} C_{10}$ و 0,05 غ من كلوريد المغنزيوم $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ في الماء $N_2 \cdot 2H_2O$ (الوزن الجزيئي = 372,24) و

المقطر، ويمدد الحجم إلى لتر. تعين نظامية المحلول الناتج بالضبط عن طريق المعايرة بمحلول كلوريد الكالسيوم (0,01 N) .

محلول كلوريد الكالسيوم (0,01 N): يذاب 0,500 غ من كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ النقية المجففة على درجة $110^{\circ}C$ في 30 مل من حمض HCl (1 N) ، ثم يمدد الحجم بالماء المقطر إلى لتر. **محلول هيدروكسيد الصوديوم ($\approx 4 N$):** يذاب 160 غ من هيدروكسيد الصوديوم بالماء المقطر ، ويمدد الحجم بالماء المقطر إلى لتر.

محلول منظم (NH_4OH / NH_4Cl) : يذاب 67,5 غ من كلوريد الأمونيوم NH_4Cl في 570 مل من هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH المركز ، ويمدد الحجم بالماء المقطر إلى لتر.

دليل الميروكسيد : يمزج 0,5 غ من بريرات الأمونيوم مع 100 غ من سلفات البوتاسيوم اللامائية K_2SO_4 .

دليل إريوكروم بلاك T: يحضر بإذابة 0,5 غ من Eriochrome Black T و 4,5 غ من Hydroxylamine hydrochloride في 100 مل من الإيثانول 95% (يجدد هذا الدليل كل شهر).

طريقة العمل

آ- تحضير المستخلص:

- 1- زن 20 غ تربة جافة هوائياً (>2 مم) وضعها في دورق مخروطي أو زجاجة رَجّ، ثم أضف إليها 100 مل من الماء المقطر.
- 2- رَجّ بواسطة رَجّاج ميكانيكي لمدة 30 دقيقة، ثم رَشِّح واحتفظ بالرشاحة الناتجة.

ب - معايرة الكالسيوم

- 1- خذ بالماصة 10 مل من المستخلص المائي للتربة في دورق مخروطي ومدد بحوالي 25 مل ماء مقطر .
- 2- أضف 2 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم، وحوالي 50 مغ من دليل الميروكسيد (*).
- 3- عاير (**) بمحلول EDTA حتى يتحول لون المحلول إلى البنفسجي، وسجّل الحجم المستهلك (وليكن A مل).

* - يمكن الاستعاضة عن دليل الميروكسيد بدليل آخر يدعى الكالستين ، حيث يتحول لون المحلول من أخضر لامع في بداية المعايرة إلى برتقالي مصفر عند انتهائها .

4- اعمل تجربة شاهد مستعملاً الماء المقطر عوضاً عن المستخلص المائي للتربة، وسجل الحجم المستهلك من EDTA (وليكن a مل).

ج - معايرة الكالسيوم والمغنزيوم :

1- خذ بالماصة 10 مل من المستخلص المائي للتربة وضعها في دورق مخروطي ثم مدّد بحوالي 25 مل مقطر .

2- أضف 2 مل من المحلول المنظم، ومن ثم 3-4 قطرات من دليل اريوكروم T. بلاك .

3- عاير بمحلول EDTA معروف النظامية حتى يتحول اللون إلى أزرق سماوي، وسجل الحجم المستهلك من الفرسين (وليكن B مل).

4- اعمل تجربة شاهد مستعملاً الماء المقطر عوضاً عن المستخلص المائي وسجل الحجم المستهلك من الفرسين (وليكن b مل).

الحساب

$$\text{Ca}^{2+} \text{ (meq/L)} = (A - a) \times N \times \frac{1000}{v}$$

$$\text{Ca}^{2+} \text{ (meq /100g Soil)} = (A - a) \times N \times \frac{V}{v} \times \frac{100}{W}$$

$$\text{Mg}^{2+} \text{ (meq/L)} = [(B - b) - (A - a)] \times N \times \frac{1000}{v}$$

$$\text{Mg}^{2+} \text{ (meq/100 g Soil)} = [(B - b) - (A - a)] \times N \times \frac{V}{v} \times \frac{100}{W}$$

حيث:

** - يفضل قبل البدء بالمعايرة ، اضافة بضع نقاط من محلول سيانيد الصوديوم (2 %) لاستبعاد أثر الكاتيونات الأخرى التي يمكن أن ترتبط مع الـ EDTA بطريقة مشابهة لارتباط الكالسيوم والمغنزيوم .

A , a - حجم EDTA (مل) المستهلك في معايرة الكالسيوم في المستخلص، وفي الشاهد على التوالي.

B , b - حجم EDTA (مل) المستهلك في معايرة الكالسيوم والمغنزيوم معاً في المستخلص، وفي الشاهد على التوالي.

v, V - الحجم الكلي للمستخلص (مل)، والحجم المأخوذ على الترتيب.

N - نظامية محلول الـ EDTA.

W - وزن عينة التربة (غ).

مثال: نفرض أنه استهلك 5 مل من محلول 0,01 N EDTA في معايرة الكالسيوم في 10 مل من مستخلص مائي 1 : 5 ، واستهلك 8 مل من محلول الفرسين ذاته في معايرة الكالسيوم والمغنزيوم معاً في حجم مماثل من المستخلص المائي نفسه، فيكون:

$$\text{Soluble Ca}^{2+} = \frac{5 \times 0,01 \times 1000}{10} = 5 \text{ meq / L}$$

$$\text{Soluble Ca}^{2+} = \frac{5 \times 0,01 \times 100}{2} = 2,5 \text{ meq / 100g Soil}$$

$$\text{Soluble Mg}^{2+} = \frac{(8 - 5) \times 0,01 \times 12 \times 1000}{10} = 36 \text{ mg / L}$$

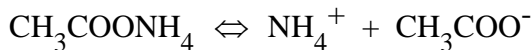
$$\text{Soluble Mg}^{2+} = \frac{3 \times 0,01 \times 12 \times 100}{2} = 18 \text{ mg / 100g Soil}$$

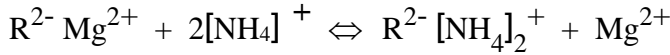
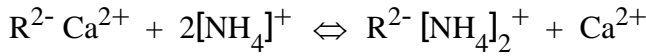
٣-٤-٢ - تقدير الكالسيوم والمغنزيوم المتبادلين

Exchangeable Calcium and Magnesium

المبدأ

تعتمد طريقة تقدير الكالسيوم والمغنزيوم المتبادلين على إزاحة هذين الكاتيونين من على معقد ادمصاص التربة بواسطة محلول كهربي مناسب كخلات الأمونيوم ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$; 1N, pH =7) مثلاً، ومن ثم تقديرهما في المستخلص الناتج بطريقة مناسبة كطريقة المعايرة المصحوبة بتشكيل المعقدات:





حيث (R) ترمز إلى غرويات التربة .

ومن معرفة الكميات الذائبة من الكالسيوم والمغنزيوم يمكن معرفة الكميات المتبادلة منهما التي تشكل الفرق بين الكميات المقدرة في المستخلص الكهرليتي وتلك المقدرة في المستخلص المائي للتربة.

الأدوات

دورق مخروطي (أرلينة) سعة 250 مل، كأس زجاجية، ماصة، قمع ترشيح، سحاحة، جهاز رج ميكانيكي، ميزان حساس، قارورة غسل، ورق ترشيح.

الكواشف

محلول خلات الأمونيوم (1N, pH=7): أضف 57 مل من حمض الخل المركز CH_3COOH إلى 800 - 700 مل ماء مقطر، ثم أضف 68 مل من ماءات الأمونيوم المركزة NH_4OH ومدد الحجم بالماء المقطر إلى لتر. اضبط pH المحلول على الرقم 7 بواسطة NH_4OH أو CH_3COOH .

محلول EDTA (0,01N)، محلول كلوريد الكالسيوم (0,01N)، محلول NaOH (4N)، محلول منظم (NH_4OH/NH_4Cl) ، دليل الميروكسيد، دليل إريوكروم بلاك T: تحضر بالطرق آنفة الذكر.

طريقة العمل

أ- تحضير المستخلص

- 1- زن 5 غ من التربة وأضف إليها 100 مل من محلول خلات الأمونيوم.
- 2- رج على رجّاج ميكانيكي لمدة خمس دقائق، ثم رشح بسرعة في أرلينة (٢٥٠ مل).

ب- معايرة الكالسيوم:

- 1- خذ بالماصة 10 مل من مستخلص خلات الأمونيوم وضعها في أرلينة (٢٥٠ مل)، ثم مدد بحوالي 25 مل من الماء المقطر.

2- أضف 2 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (4 N)، وحوالي 50 مغ من دليل الميروكسيد.

3- عاير بمحلول EDTA حتى يتحول لون المحلول إلى بنفسجي وسجل الحجم المستهلك من الفرسين (وليكن A مل).

4 - اعمل شاهداً (بدون تربة) باتباع الطريقة السابقة نفسها وسجل الحجم المستهلك من الفرسين (وليكن a مل).

ج معايرة الكالسيوم والمغنسيوم

1- خذ بالماسة 10 مل من مستخلص خلات الأمونيوم وضعها في دورق مخروطي، ثم مدد بحوالي 25 مل ماء مقطر.

2- أضف 2 مل من المحلول المنظم، ومن ثم 3-4 قطرات من دليل إريوكروم بلاك T.

3- عاير بمحلول EDTA حتى يتغير اللون إلى أزرق سماوي، ثم سجل الحجم المستهلك من الفرسين (وليكن B مل).

4- اعمل شاهداً متبعاً الخطوات السابقة نفسها، وسجل الحجم المستهلك من الفرسين (وليكن b مل).

الحساب

$\text{Extractable Ca (meq/100g)} = \frac{(A - a) \times N \times V \times 100}{v \times W}$
$\text{Exchangeable Ca (meq / 100g)} = \text{Extractable Ca} - \text{Soluble Ca}$
$\text{Exchangeable Ca (ppm)} = \text{Exchangeable Ca (meq/100g)} \times \frac{40}{2} \times \frac{1000}{100}$

$\text{Extractable Mg (meq/100g)} = \frac{[(B - b) - (A - a)] \times N \times V \times 100}{W \times v}$
$\text{Exchangeable Mg (meq/100g)} = \text{Extractable Mg} - \text{Soluble Mg}$
$\text{Exchangeable Mg (\%)} = \text{Exchangeable Mg (meq/100g)} \times \frac{12}{1000}$

حيث:

- A , a - حجم الفرسين (مل) المستهلك في معايرة الكالسيوم في المستخلص ،
الملحي وفي الشاهد على التوالي .
- B, b - حجم الفرسين (مل) المستهلك في معايرة الكالسيوم والمغنسيوم معاً في
المستخلص الملحي ، وفي الشاهد على التوالي .
- v, V - الحجم الكلي للمستخلص (مل) ، والحجم المأخوذ على الترتيب .
- N - نظامية محلول الفرسين المستعمل في المعايرة .
- W - وزن عينة التربة (غ) .

٣-٥ - تقدير البوتاسيوم والصوديوم

Determination of potassium and Sodium

يعتبر البوتاسيوم من العناصر الأساسية الكبرى الهامة جداً بالنسبة للنبات ،
وتحتوي معظم الترب على نسبة مرتفعة منه يمكن أن تصل إلى حوالي 2% ،
ويوجد هذا العنصر في بعض المعادن الأولية ، والتي من أهمها الميكا (Mica
(كالبيوتيت Biotite والموسكوفيت Muscovite والفلدسبار Feldspath (كالأورثوكلاز
Orthoclase والميكروكلين Microcline) ويعتبر الإيليت Ilite كمعدن ثانوي من
أهم مصادر البوتاسيوم في التربة ، وتشكل هذه المعادن حوالي 95 - 90 % من
بوتاسيوم التربة ، وهو غير صالح لإفادة النبات نسبياً حيث يتحرر البوتاسيوم منها
ببطء نتيجة عمليات التجوية .

يشكل البوتاسيوم القابل للإفادة مباشرة في التربة Readily Available حوالي
1-2% من الكمية الإجمالية حيث يوجد في التربة إما بشكل ذائب (Soluble K) ،
أو متبادل (Exchangeble K) ، ويمثل هذان الشكلان المصدر الأساسي لتغذية
النبات ، وهما موجودان بحالة توازن مع بعضهما ، إذ يؤدي امتصاص النبات
للپوتاسيوم من التربة إلى تحرر كميات من البوتاسيوم المتبادل للحفاظ على حالة
التوازن .

تمتص بعض أنواع النباتات كميات مرتفعة نسبياً من البوتاسيوم في التربة كنبات الفصه والبطاطا والذرة الصفراء والتبغ ، بينما يقل الإحتياج النسبي من هذا العنصر بشكل عام في حال الأشجار المثمرة والحبوب والسيانخ ، ويتم تقدير هذا العنصر في التربة بوساطة محلول N 0.1 من أسيتات الأمونيوم المتعادلة ، ومن المحتمل أن تظهر أعراض نقص هذا العنصر على النباتات إذا انخفض تركيزه في التربة عن 100 ppm .

يسبب ارتفاع تركيز الصوديوم في التربة ، سواء كان مدمصاً ، أو متبادلاً ، إلى ظهور أضرار كبيرة على النباتات ، حيث يعمل على بعثرة التجمعات الحبيبية في التربة ، ويؤدي إلى انخفاض نفاذيتها للماء والهواء ، وكذلك يلاحظ ارتفاع الـ PH ، وهجرة الغرويات من الطبقة السطحية للتربة ، وترسيبها في أفق ترسيب قلوي بشكل طبقات كثيفة غير نفوذه للماء ، تحد من انتشار الجذور . وتعمل الظروف القلوية على ترسيب كل من الكالسيوم والمغنزيوم على شكل كربونات ، كما تنخفض تحت هذه الظروف الإفادة النسبية من العناصر الصغرى .

يتم تقدير الصوديوم في التربة من أجل حساب النسبة المئوية للصوديوم المتبادل ESP ، والتي يتم حسابها من العلاقة :

$$ESP = \frac{Na}{CEC} \times 100$$

حيث :

ESP- النسبة المئوية للصوديوم المتبادل Exchange Sodium Percentage

Na- عدد مليمكافئات الصوديوم المتبادل في 100 غ تربة

CEC- سعة التبادل الكاتيوني Cation Exchange Capacity مقدره بالمليمكافىء/

100 غ تربة .

وبتعيين الصوديوم وسعة التبادل الكاتيوني يمكن تقدير مايسمى نسبة ، أو

معدل ادمصاص الصوديوم SAR كمايلي :

$$SAR = \frac{Na^+}{\sqrt{\frac{Ca^{+2} + Mg^{+2}}{2}}}$$

حيث :

SAR - نسبة ادمصاص الصوديوم Sodium Adsorption Ratio

Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} - تراكيز الكاتيونات في لتر من محلول التربة .

وبما أن تقدير سعة التبادل الكاتيوني في الترب المالحة والقلوية يتطلب جهداً كبيراً ، فإنه يمكن الاعتماد على حساب قيمة SAR لمستخلص العجينة المشبعة التي تربط ما بين SAR و ESP بالعلاقة التالية :

$$ESP = \frac{(0.01475SAR - 0.0126)}{(0.01475SAR - 0.0126)} \cdot 100$$

وبحل هذه العلاقة تصبح :

$$ESP = \frac{SAR - 58.4}{SAR - 66.9}$$

إن تصنيف الترب المالحة والقلوية يعتمد وبالإضافة إلى حساب الموصلية الكهربائية للأملح ، على معرفة النسبة المئوية للصوديوم المتبادل ، كما أن حساب SAR ، يعد من المؤشرات الهامة التي يتم اللجوء إليها عند وجود أملاح ذائبة بكميات كبيرة في التربة من أجل تشخيص القلوية . يؤدي ارتفاع ESP عن 15 إلى نشوء خطر القلوية في التربة .

٣-٥-١ - طرائق تقدير البوتاسيوم والصوديوم :

1- طريقة التحليل باللهب (Flamephotometry) :

وهي إحدى طرائق تحليل الإرسال الطيفي Emission Spectroscopy التي تستخدم أنواعاً من اللهب ذات درجات حرارة منخفضة نسبياً ، وبالتالي فإن عدداً قليلاً من العناصر يمكن تحديدها بهذه الطريقة ، وهي تستخدم على نطاق واسع

في أثناء تقدير العناصر القلوية والقلوية الترابية ، بسبب أن إلكتروناتها السطحية قابلة للتهيج بسهولة بوجود مصدر ضعيف للطاقة كذهب البروبان ، أو البوتان أو الغاز الطبيعي ، ويمكن باستخدام مصدر طاقة ذات درجة حرارة عالية كذهب أو كسجين - أستيلين ، أو تحت أكسيد الأزوتي . أستيلين ، تقدير عدد كبير من العناصر .

مبدأ الطريقة :

تعتمد طريقة التحليل بالذهب على الاستفادة من الطاقة الحرارية الناتجة عن احتراق غازات الذهب في الحصول على ذرات حرة ، ثم تهيج هذه الذرات ، حيث تمتص إلكتروناتها التكافؤية الموجودة في المدارات الخارجية لذراتها ، الطاقة المعرضة لها ، فتنتقل من مستوى طاقة منخفض يدعى بالمستوى الأرضي ، إلى مستوى طاقة أعلى يدعى بالمستوى المهيج ، وعند اصطدام الإلكترونات المهيجة اصطداماً مرناً مع الذرات أو الجزيئات الموجودة في الذهب، فإنها تعود إلى مداراتها الأصلية (المستوى الأرضي)، وتعطي الطاقة التي اكتسبتها على شكل أشعة كهرومغناطيسية صادرة (Electromagnetic Radiation) ذات أطوال موجات مميزة لكل عنصر . إن شدة الأشعة الصادرة الخاصة بكل عنصر تتناسب طردياً مع تركيزه في المحلول ، وبمقارنة شدة الإصدار الطيفي للعنصر في العينة مع شدة الإصدار التي تعطيها محاليل قياسية له (وذلك بعد رسم الخط البياني الذي يوضح العلاقة بين القراءة والتركيز) ، يصبح بالإمكان الحصول على تقدير كمي للعنصر في المحلول .

ويمكن تقدير الطاقة الكهرومغناطيسية بعلاقة بلانك . اينيشتانين

Blank - Einstein كمايلي :

$$E_j - E_i = \frac{hc}{\lambda}$$

حيث :

E_j - طاقة المستوى المهيج (إرغ)

E_i - طاقة المستوى الأرضي (إرغرة)

h - ثابت بلانك ويساوي 6.6×10^{-27} (إرغرة ثانية)

c - سرعة الضوء وتساوي 3×10^{10} (سم/ثا)

λ - طول الموجة الصادرة (سم)

أقسام الجهاز الأساسية :

- 1- مصدر اللهب وإصدار الطيف .
- 2- وحدة بخ السائل : وتتألف من مضخة تفريغ ، والأجزاء التي تدفع السائل على شكل رذاذ إلى الحراق .
- 3- نظام موشوري ، أو مرشحات : حيث يسمح هذا النظام فقط للأشعة الصادرة عن العنصر المراد قياسه بالمرور إلى الخلية الضوئية ، وذلك عن طريق اختيار طول الموجة المناسب ، أو الفلتر الخاص بكل عنصر .
- 4- خلية ضوئية : تستخدم لقياس شدة الأشعة الصادرة عن العينة المدروسة .

الشكل رقم (13)

الكواشف :

- 1- محلول صوديوم (1000 ppm) : أذب 2.5419 غ من كلوريد الصوديوم المجففة عند درجة حرارة 105°C لعدة ساعات في ليتر من الماء المقطر .
- 2- محاليل صوديوم قياسية 0 - 50 ppm : ينقل من محلول الصوديوم 1000 ppm الحجم التالية بالملييلتر : (5,4,3,2,1,0) إلى دوارق معيارية سعة 100 مل ، ثم يضاف إليها 25 مل محلول الليثيوم القياسي 100 ppm لجعل تركيز الليثيوم في المحلول مساوياً 25 ppm ، ثم يكمل الحجم بالماء المقطر ، وتمزج جيداً ، فنحصل على محاليل قياسية للصوديوم تراكيزها بالـ ppm على التوالي : (50, 40, 30, 20, 10, 0)
- 3- محلول بوتاسيوم (1000 ppm) : يذاب 1.9069 غ بالضبط من كلوريد البوتاسيوم النقي ، والمجفف لمدة ساعتين عند درجة 110°C في ليتر من الماء المقطر .
- 4- محاليل بوتاسيوم قياسية (0 - 100 ppm) : تتقلل الحجم التالية من محلول البوتاسيوم 1000 ppm بالملييلتر على التوالي (10,8,6,4,2,0) إلى دوارق معيارية سعة 100 مل ، ثم يضاف إلى كل ورق 25 مل محلول ليثيوم (*) قياسي 100 ppm ، ثم يكمل الحجم بالماء المقطر ، وتمزج جيداً ، فنحصل على تراكيز للمحاليل القياسية مقدرة بالـ ppm كمايلي :
- (100, 80, 60, 40, 20, 0) .
- 5- محلول ليثيوم (1000 ppm) : يذاب 9,9349 غ من نترات الليثيوم في ليتر من الماء المقطر .
- 6- محلول ليثيوم قياسي (100 ppm) : يخفف 100 مل محلول ليثيوم 1000 ppm إلى لتر
- 7- (***) محلول N 1 خلات الأمونيوم ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$): يضاف 57 مل من حمض الخل المركز إلى حوالي 700 مل من الماء المقطر ، ثم يضاف بوساطة اسطوانة مدرجة (سلندر) 68 مل من ماءات الأمونيوم المركزة ، ويكمل الحجم حتى اللتر بالماء المقطر وتمزج جيداً. اضبط PH المحلول عند الرقم 7 باستخدام حمض الخل أو ماءات الأمونيوم .

(*) يضاف محلول الليثيوم بحيث يصبح تركيزه 25 ppm ، وذلك للحد من تأثير بعض الكاتيونات ، والآنيونات التي تسبب الزيادة ، أو الإقلال من الأشعة المقاسة .

(**) يستخدم محلول خلات الأمونيوم N 1 عند الرغبة في تقدير الصوديوم والبوتاسيوم المتبادلين ، ويراعى في حال استخدامها عمل محاليل قياسية وإجراء عمليات التمديد باستخدام المحلول نفسه ، ويتم استخدام مستخلص تربة 1:25 حتى تقع التراكيز ضمن مجال المحاليل القياسية المحضرة .

طريقة العمل :

أولاً - تحضير المستخلص :

- 1- انقل 10 غ من التربة المطحونة ، والمنخولة في منخل أقطار ثقوبه 2 مم إلى دورق مخروطي سعة 250 مل .
- 2- أضف 50 مل ماء مقطر (أو أسيتات امونيوم N1 عند الرغبة بتقدير الشكل المتبادل لكل من K , Na وذلك لحجم يحقق نسبة استخلاص قدرها 25 : 1) .
- 3- رج لمدة عشر دقائق ، ثم رشح في دورق مخروطي آخر . أعد الترشيح إذا كان الراشح عكراً ، أو أستبعده كلياً .
- 4- خذ من الراشح الرائق 25 مل إلى دورق معياري سعة 50 مل ، ثم أضف إليها 12,5 مل من محلول اليثيوم القياسي 100ppm (محلول رقم 6) ، ثم أكمل الحجم بالماء المقطر (أو أسيتات الصوديوم للشكل المتبادل) و امزج جيداً .
- 5- انقل جزء من المحلول السابق إلى انبوب اختبار استعداداً لعملية القياس .

ثانياً- تشغيل الجهاز، وأخذ قراءات المحاليل القياسية والعينات ورسم الخط البياني:

- لا تختلف طريقة تشغيل أجهزة اللهب عن بعضها ، إلا أن بعض الشركات الصانعة توصي باتباع بعض التعليمات بغية الحصول على اداء أمثل للجهاز، فبالنسبة لجهاز اللهب ماركة JENWY ، تقترح الشركة المصنعة مايلي :
- 1- يجب التأكد من وجود وحدة التصريف أسفل الجهاز ، وأن تكون محتويةً على الماء ، وخالية من الهواء .
 - 2- أغلق صمام الوقود Fuel ، وذلك بتدويره باتجاه عقارب الساعة دون تطبيق قوة زائدة عليه .
 - 3- ادر صمام الوقود أربع دورات كاملة بعكس إتجاه عقارب الساعة .
 - 4- افتح صمام اسطوانة الغاز .
 - 5- اضغط زر التشغيل Power

- 6- اضغط زر التشغيل Ignition حتى يضيء على الشاشة الرمز FLM ، ثم حرر الزر برفع ضغط الإصبع عنه .
- 7- إذا لم يظهر الرمز FLM على الشاشة خلال 20 ثانية ، يتم تحرير الزر ويدار مرة أخرى بعكس اتجاه عقارب الساعة ، ثم يعاد الضغط على مشعل اللهب كما ورد سابقاً.
- 8- تعاد العملية نفسها في حال عدم ظهور الإشارة FLM بدوره اخرى خلال 20 ثانية ، ويجب ألا يتعدى عدد الدورات لصمام الوقود تسع دورات .
- 9- ضع الأنبوب الشعري للجهاز ضمن عينه من الماء المقطر ، ثم اضبط زر الشاهد BLANK عند الرقم صفر .
- 10- أدر مفتاح اختبار الفلتر Filter Select على الوضعية المناسبة (...K , Na) .
- 11- ضع عينه محلول ذو تركيز أعلى بقليل من التركيز المتوقع في العينات المدروسة، واضبط زر الحساسية Sensivity (Fine - Coares) لتحصل على قراءة إيجابية .
- 12- اضبط مفتاح الوقود Fuel حتى تحصل على أعلى قراءة ممكنة ، حيث أن هناك تأخراً زمنياً بسيطاً (بضع ثوان) بين ضبط زر الـ Fuel ، ورؤية تأثيره على القراءة .
- 13- يجب ترك الجهاز لمدة 12 دقيقة للاستقرار وذلك باستخدام عينه ماء مقطر بهدف الحصول على نتائج جيدة .
- 14- قم بإجراء معايرة للشاهد ، ثم خذ قراءة المحاليل القياسية .
- 15- ارسم الخط البياني بين التراكيز والقراءات كمايلي : (شكل رقم 14)

الشكل رقم (14) (العلاقة بين التركيز والقراءة)

الحساب :

$Na \text{ (ppm)} = Na \times DF$
$Na \text{ (ppm)} = Na \times 10$
$K \text{ (ppm)} = K \times DF$
$K \text{ (ppm)} = K \times 10$

حيث :

Na(ppm) - تركيز الصوديوم - جزء بالمليون في التربة

K(ppm) - تركيز الصوديوم - جزء بالمليون في التربة

Na - تركيز الصوديوم - جزء بالمليون من الخط البياني

K - تركيز البوتاسيوم - جزء بالمليون من الخط البياني

DF - معامل تمديد العينة Dilution Factor ، ويساوي 10 في هذه الحالة .

ويمكن حساب تركيز كل من الصوديوم ، والبوتاسيوم ، في المستخلص المائي ، أو في محلول N 1 من خلات الأمونيوم ، وبذلك يمكن تقدير الصوديوم والبوتاسيوم المتبادلين بطرح الصوديوم الذائب من الصوديوم المستخلص بخلات الأمونيوم ، وكذلك البوتاسيوم المنحل من البوتاسيوم الكلي .

مثال :

تم استخلاص 10 غ تربة بـ 50 مل من الماء المقطر ، و 10 غ أخرى لنفس العينة بـ 50 مل خلات أمونيوم N1 .

فإذا علمت أن 25 مل من المستخلص المائي تم تمديدها إلى 50 مل و 10 مل من المستخلص الملحي تم تمديدها إلى 50 مل أيضاً وكان تركيز عينة المستخلص المائي المقروء من الخط البياني مساوياً 5 ppm ، وتركيز عينة المستخلص الملحي المقروء من الخط البياني أيضاً مساوياً 8 ppm فاحسب تركيز البوتاسيوم المتبادل في التربة .

$$\text{Soluble K (ppm)} = 5 \times (5 \times 2) = 50 \text{ ppm}$$

$$\text{Extractable K (ppm)} = 8 \times (5 \times 5) = 200 \text{ ppm}$$

$$\text{Exchangeable K (ppm)} = 200 - 50 = 150 \text{ ppm}$$

حيث :

(جزء بالمليون) Soluble K (ppm) - بوتاسيوم منحل

(جزء بالمليون) Extractable K (ppm) - بوتاسيوم متبادل

(جزء بالمليون) Exchangeable K (ppm) - بوتاسيوم ذائب + متبادل

ملاحظة : تحفظ المحاليل القياسية للصوديوم بعد تحضيرها في أوعية بلاستيكية لتجنب تلوثها بالصوديوم من جدران الأوعية الزجاجية .

٣-٥-٢ - الطريقة الحسابية لتقدير الصوديوم والبوتاسيوم :

يستند مبدأ هذه الطريقة على أن مجموع عدد مليمكافئات الأنيونات يساوي مجموع مليمكافئات الكاتيونات ، فإذا ماتم تقدير مسبق لكل من الأنيونات HCO_3^- ، CO_3^{2-} ، Cl^- ، SO_4^{2-} وكذلك الكاتيونات Ca^{+2} ، Mg^{+2} فإن الفرق بين عدد مليمكافئات الشرسبات والشرجبات يساوي عدد مليمكافئات الصوديوم والبوتاسيوم أي أن :

$$\text{meq (Na + K)} = \text{meq (SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-) - \text{meq (Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2})$$

ولا يمكن استخدام هذه الطريقة بشكل مطلق ، بسبب احتواء التربة على شوارد أخرى قد ترتفع أحياناً ، ويمكن اعتبارها طريقة تقريبية تعطي فكرة أولية عن محتوى التربة من هذين العنصرين .

مثال : تبين في أثناء تحليل عينه تربة احتواؤها على الشوارد التالية مقدر بالمليمكافئات 100 غ تربة :

$$\text{Mg}^{+2} = 0.6 \quad \text{Ca}^{+2} = 1 \quad , \quad \text{HCO}_3^- = 0.9 \quad , \quad \text{Cl}^- = 3.2 \quad , \quad \text{SO}_4^{2-} = 1.8$$

فيكون :

$$\text{meq (Na+K)} = (1.8 + 3.2 + 0.9) - (1 + 0.6) = 4.3$$

٣-٦- تقدير الكبريت القابل للإفادة :

Determination of Available Sulphur

يوجد الكبريت في التربة بأشكال عدة: سلفات (SO_4^{2-})، سلفيت (SO_3^{2-})، سلفيد (S^{-2})، كما يدخل في تركيب العديد من المركبات العضوية كالأحماض الأمينية سيستين وسيستيئين ومثيونين، والفيتامينات، بوتين، وتيامين. وتعد الأشكال المعدنية للكبريت متاحة للنبات، وأكثر هذه الأشكال جاهزية للنبات هو أيون السلفات (SO_4^{2-}). ويتحول الكبريت المضمّن في المركبات العضوية إلى أشكال متاحة للنبات (SO_4^{2-}) من خلال عملية المعدنة Mineralization التي تخضع لها هذه المركبات بواسطة الكائنات الحية الدقيقة. ويمكن القول أن معدنة الكبريت العضوي تتعلق أساساً بالنسبة N:S في المادة العضوية المضافة للتربة، ويمكن أن تتعرض السلفات الناتجة عن عملية المعدنة للتثبيت وبخاصة بوجود تراكيز مرتفعة من أيونات الحديد Fe^{3+} أو الباريوم Ba^{2+} ، أو عندما تكون التربة شديدة الحموضة.

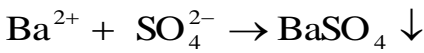
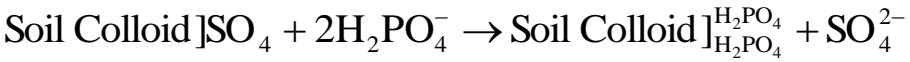
هناك العديد من المحاليل المستخدمة في استخلاص الكبريت القابل للإفادة من التربة (الماء المقطر، محلول أولسن $1N Mg (CH_3COO)_2$ ، $CaCl_2$ 0.15 %، محلول ($1N CH_3COONH_4$) لكن محلول فوسفات الكالسيوم الأحادية $[Ca(H_2PO_4)_2]$ يعد من أفضل هذه المحاليل لتقييم مستوى خصوبة التربة بالكبريت.

طريقة العكارة Turbidimetric Method :

تستخدم طريقة العكارة على نطاق واسع في تقدير الكبريت القابل للإفادة في التربة. ويؤخذ على هذه الطريقة أن المحلول المستخدم في الاستخلاص (فوسفات الكالسيوم الأحادية) يمكن أن يستخلص أيضاً جزءاً من المادة العضوية مما يؤثر في دقة النتائج.

مبدأ الطريقة :

تعتمد هذه الطريقة على رج التربة مع محلول فوسفات الكالسيوم الأحادية (يحتوي 500 ppm P) ويتم خلال هذا الاستخلاص إجلال أيونات الفوسفات مكان أيونات السلفات المدمصة. وتعمل أيونات الكالسيوم على التقليل من كمية المادة العضوية المستخلصة، مما يحد من تلوث المستخلص الناتج بالكبريت العضوي. ويتم بهذه الطريقة استخلاص السلفات الذائبة إضافة للسلفات المدمصة. وتقدر كمية السلفات المستخلصة بعدئذ بطريقة العكارة Turbidimetric Method. حيث يعالج الراشح الناتج بمحلول كلور الباريوم بوجود محلول gum acacia لتترسب أيونات السلفات على شكل سلفات باريوم (BaSO₄) مشكلة عكارة يتم قياسها (قيمة A أو T %) بجهاز قياس لوني (Colorimeter) أو طيفي (Spectrophotometer).



الأدوات والأجهزة :

جهاز قياس لوني (Colorimeter) أو طيفي (Spectrophotometer) دوارق مخروطية، ماصات، مضخة تفريغ، أقماع بوخزر، ورق ترشيح (whatman No 42).

الكواشف:

محلول الاستخلاص :

- أذب (2.1 g) من فوسفات الكالسيوم الأحادية Ca(H₂PO₄)₂ · 2H₂O في الماء المقطر، ثم مدد بالماء المقطر حتى 1 لتر.

محلول الصمغ العربي Gum acacia . 0.25 % :

- أذب (0.25 g) من الصمغ العربي Gum acacia في الماء المقطر ، ثم مدد الحجم بالماء المقطر إلى (100 ml) .

كلوريد الباريوم :

- اطحن بلورات $BaCl_2$ في هاون حتى تصبح أبعادها تسمح لها بالمرور من خلال منخل (30 mesh) وتبقى على منخل أبعاد فتحاته (60 mesh) . يجب أن تضاف بلورات كلوريد الباريوم بحالتها الصلبة إلى المحلول الحاوي على السلفات وليس بحالة سائلة، وتؤثر أبعاد بلورات كلوريد الباريوم في معدل التفاعل مع السلفات.

محلول كبريت قياسي أساسي (100 ppm S) :

- أذب (0.5434 g) من سلفات البوتاسيوم (AR grade) في الماء المقطر ، ثم مدد الحجم بالماء المقطر حتى (1 لتر) .

تحضير المحاليل القياسية للكبريت والمنحني القياسي :

- خذ بالماصة (0 , 0.25 , 0.5 , 1.0 , 2.5 , 5.0 and 7.5 ml) من محلول الكبريت القياسي الأساسي (100 ppm S) في سلسلة من الدوارق الحجمية سعة (25 ml) .

- أضف لكل دورق حجمي (10 ml) من محلول الاستخلاص ، متبوعاً بحوالي (1 g) من بلورات $BaCl_2$ ، ثم رجه لمدة دقيقة واحدة.

- أضف بعد ذلك (1 ml) من محلول الصمغ العربي (^{*} gum acacia) ، ثم أكمل الحجم بالماء المقطر حتى العلامة ورج لمدة دقيقة واحدة . وتعد المحاليل الناتجة بمثابة محاليل قياسية للكبريت يبلغ تركيز الكبريت فيها (0 , 1 , 2 , 3 , 4 , 10 , 20 , 30 ppm S) بالترتيب .

- قس العكارة خلال زمن قدره (5 - 30) دقيقة بعد تشكل الراسب باستخدام جهاز القياس الطيفي (Spectrophotometer) عند موجة طولها (420) نانومتر باستخدام فلتر أزرق .

(^{*}) تساعد إضافة الصمغ العربي Gum acacian على منع جزيئات سلفات الباريوم من الترسب السريع .

- ارسم الخط البياني الذي يربط بين تراكيز المحاليل القياسية للكبريت (ppm S) وقراءات العكارة (% T أو A) الموافقة لها .

الطريقة :

- زن (20 g) تربة جافة هوائياً، وانقلها إلى دورق مخروطي سعة (250 ml) .

- أضف (100 ml) من محلول الاستخلاص ، ثم رج لمدة (30) دقيقة .

- رشح محتويات الدورق المخروطي خلال ورق ترشيح مناسب (Whatman No 42) بمساعدة التفريغ .

- انقل (20 ml) من الراشح إلى دورق حجمي سعة (25 ml) .

- تابع خطوات إظهار العكارة وقياسها وفق الطريقة ذاتها المتبعة عند تحضير المحاليل القياسية وتجهيز المنحني القياسي .

- قس العكارة خلال (٥-٣٠ دقيقة) باستخدام جهاز القياس الطيفي عند موجة طولها (٤٢٠) نانومتر .

- أسقط قراءة العينة على الخط البياني الذي يربط بين تراكيز المحاليل القياسية للكبريت والقراءات الموافقة لها لتحصل على تركيز الكبريت (ppm S) الموافق لهذه القراءة .

الحساب :

$$\text{Available S in the soil (ppm)} = C \times 100 / 20 \times 25 / 20$$

حيث :

C - تركيز الكبريت (ppm S) المقروء من الخط البياني والموافق لقراءة العينة .

٣-٧- تقدير العناصر الصغرى Determination Of Microelements

مقدمة :

تتطلب النباتات تراكيز متوازنة من العناصر الغذائية في التربة ، وإن أي خلل في هذا التوازن ينعكس سلباً على النباتات .
إن تحقيق هذا التوازن الغذائي يكون أكثر صعوبة ، وتعقيداً في حالة العناصر الصغرى ، إذ أنها تتعرض أثناء وجودها في محلول التربة إلى الإدمصاص ، والتضاد ، أو غيرها من الظواهر ، حيث يتداخل تأثيرها مع عناصر غذائية أخرى ، سواء كانت من العناصر الكبرى ، أو الصغرى .
يهدف تحليل العناصر الصغرى في التربة إلى معرفة مدى إتاحتها للنبات ، وكذلك تأثيرها السمي عند تجاوزها حداً معيناً ، نتيجة للتلوث بالأسمدة ، أو المبيدات ، أو غيرها . وبما أن وجود هذه العناصر في التربة أقل بكثير مما هو عليه في حالة العناصر الكبرى ، فإنه يصبح من الضروري استخدام طرائق ذات كفاءة عالية لتحليلها .

وسنقتصر في هذا المجال على تحليل اثنان من العناصر الصغرى هما البورون ، والنحاس وذلك بما يتفق مع الأجهزة المتوفرة لدينا في المخبر (جهاز المطياف الضوئي Spectrophotometer) .

٣-٧-١- تقدير البورون القابل للإفادة

Determination Of Available Boron

مقدمه :

يوجد البورون في الترب بكميات منخفضة نسبياً ، ويعتبر معدن التورمالين Tormaline من أهم المعادن المحتوية على هذا العنصر .
تتطلب النباتات تراكيز مختلفة من عنصر البورون في الترب ويعتبر نبات الفصة من أكثرها حاجة إلى هذا العنصر ويؤدي نقصه في التربة إلى ظهور

أعراض النقص على العديد من النباتات ، ومن أهمها ظاهرة القلب الأجوف Heart Rot على جذور الشوندر السكري والتقلن الداخلي Internal Cork على ثمار التفاحيات .

الطريقة المستخدمة : طريقة الإستخلاص بالماء المغلي والتقدير باستخدام مركب داي انثريميد (Dianthrimid) على جهاز السبكتروفوتوميتر .

مبدأ الطريقة :

يتفاعل البورون في وسط حمضي شديد من حمض الكبريت مع Dianthrimid مشكلاً خلال 2-4 ساعات عند درجة حرارة 90°C - 70°C معقداً بلون أزرق غامق .

الكواشف :

- 1- محلول كبريتات مغنيزيوم 10 % : يحل 10 غ من $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ في 100 مل من الماء المقطر .
- 2- محلول فوسفات ثنائية الأمونيوم 10 % : 10 غ من $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ تحل في دورق سعة 100 مل بكمية قليلة من الماء المقطر ، ثم يكمل الحجم بالماء المقطر ، ويجانس المحلول .
- 3- محلول حمض كبريت مركز $d = 1.84$.
- 4- فوق كبريتات الأمونيوم : يطحن بشكل ناعم بواسطة جرن من الآغات .
- 5- كبريتات هيدرازين : مطحون بشكل ناعم في جرن من الآغات .
- 6- محلول Dianthrimid 1.1 % 0.01 : 100 غ منه تحل في لتر من مزيج مؤلف من تسع حجوم من حمض الكبريت المركز وحجم واحد من الماء المقطر .
- 7- محاليل قياسية :
- آ- محلول قياسي A : 0.5715 غ من حمض البور النقي تحل في ليتر من الماء المقطر - كل 1 ميليلتر منه يحوي 100 ميكروغرام بورون .
- ب - محلول قياسي B : 10 مل محلول قياسي A تمدد إلى 1000 مل بالماء المقطر - كل 1 ميليلتر منه تحوي 1 ميكروغرام .

ملاحظته : لايمكن استعمال أدوات زجاجية من البيركس حتى لايحصل تلوث بالبورون ، وتستخدم أنواع من الزجاج خالية من البورون لهذا الغرض مثل الصودا لايم .

طريقة العمل :

- 1- زن 5 غ من التربة الجافة هوائياً ، والمطحونة بجرن من الآغات ، والمنخولة بمنخل بلاستيكي أقطار ثقوبه 1 مم .
- 2- أنقل التربة السابقة إلى دورق مخروطي سعة 250 مل ، ثم أضف إليها 50 مل من الماء المقطر .
- 3- اترك العينة في حالة غليان منتظم لمدة 5 دقائق بالضبط .
- 4- أضف إلى العينة 5 قطرات من محلول كبريتات المغنزيوم 10% ، ثم حرك المحلول ، ورشحه إلى دورق جاف باستخدام أوراق الترشيح نوع وأثمان 2 .
- 5- خذ 10 مل من مستخلص التربة الرائق إلى كأس زجاجي سعة 100 مل ، ثم أضف إليه 1 مل محلول فوسفات ثنائية الأمونيوم ، ثم بخر حتى الجفاف على حمام مائي ثم أضف 2 مل من حمض الكبريت المركز .
- 6- حرك الدورق حركة دائرية ، واتركه لمدة 12 دقيقة في حاضنة عند درجة 100°C .
- 7- أضف بوساطة ملعقة بلاستيكية ، حوالي 500 مليغرام من فوق كبريتات الامونيوم الناعمة .
- 8- ضع الدورق في حاضنة عند درجة حرارة 100°C لمدة 20 دقيقة .
- 9- إذا لم يتلون المحلول خلال هذه الفترة فيجب إضافة 500 ملغرام من فوق كبريتات الأمونيوم .
- 10- أضف إلى المحلول السابق حوالي 100 مغ من كبريتات الهيدرازين ، ثم حرّكه حركة دائرية ، وضعه في الحاضنة عند درجة 100°C لمدة 20 دقيقة ، ثم برد .

- 11- أضف (في مكان مظلم) 20 مل من محلول داي انثريميد 0.01 % ، ثم حرّك عدة مرات حركة دائرية ، ثم انقل محتويات الدورق إلى دورق مخروطي سعة 50 مل مزود بغطاء زجاجي مصنفر .
- 12- ضع الدورق في حاضنة عند درجة حرارة 90 °C لمدة 3 ساعات .
- 13- بعد انقضاء الفترة السابقة توضع الدورق في مكان معتم حتى تبرد بشكل كامل .
- 14- قس شدة اللون على جهاز السبكترو* فوتوميتر او جهاز السبكترو كولوريميتر عند طول موجة 630 mμ بوجود الماء المقطر ، وبعد ضبط الجهاز بوساطة المحاليل القياسية .
- 15- يضاف إلى 6 كؤوس زجاجية (بياشر) سعة 100 مل من المحلول القياسي B الحجم التالي : 0.0 ، 0.5 ، 1.0 ، 2.0 ، 3.0 ، 4.0 ، 5.0 مل . حيث تحتوي بالترتيب 0.0 ، 0.5 ، 1.0 ، 2.0 ، 3.0 ، 4.0 ، 5.0 ميكروغرام بورون . ثم تكمل الحجم السابقة بالماء المقطر إلى 10 مل ، ثم تعامل هذه المحاليل نفس معاملة المستخلص نفسه ، وتعطي قراءات على الجهاز موافقة للتراكيز 0.0 ، 0.1 ، 0.2 ، 0.4 ، 0.6 ، 0.8 ، 1.0 على التوالي بال ppm .
- 16- للحصول على تركيز البورون في التربة ارسم المنحني البياني بين تراكيز المحاليل القياسية وقراءاتها ، ثم خذ تركيز المستخلص من الخط البياني .

الحساب :

$$\text{ppm(B)} = C \times F = C \times 2$$

حيث :

C - تركيز البورون المقروء من الخط البياني بال ppm

F - معامل التمديد .

* _ راجع مبدأ الطريقة في بحث تقدير النترات في التربة ص 101 .

٣-٧-٢ - تقدير النحاس القابل للإفادة

Determination Of available Copper

مقدمة :

يعتبر النحاس من العناصر الصغرى الأساسية لنمو وتطور النبات ، ويؤدي انخفاض تركيزه في التربة ، إلى ظهور أعراض النقص الخاصة بهذا العنصر على النباتات النامية على هذه التربة ، كما تؤدي تغذية الحيوانات بأعلاف فقيرة بهذا العنصر إلى ظهور أعراض مرضية عليها .

إن أعراض نقص النحاس غالباً ما تلاحظ في التربة العضوية ، والرملية ، والحصوية ، كما يلعب PH التربة وظروف الأوكسدة والإرجاع دوراً هاماً في ذلك ، إذ يلاحظ ارتفاع تركيز النحاس الذائب في التربة التي تميل إلى الحامضية وجيدة التهوية ، ويؤدي ارتفاع PH التربة إلى انخفاض محتواها منه .

يوجد النحاس في التربة في بعض المعادن أهمها الكالكوبيريت $CuFS_2$ -Chalcopyrite .

وتحتوي الصخور البازلتية على كميات أكبر من النحاس مقارنة مع الغرانيتية .

الطريقة المستخدمة للتقدير : طريقة Westerhoff باستخدام مركب

Pb - DDTC والتقدير باستخدام الطرائق اللونية (Spectrophotometry) .

مبدأ الطريقة :

تعتمد هذه الطريقة على استخلاص النحاس الموجود في التربة بحمض الأزوت الممدد ، ثم إضافة مركب ثنائي إيتيلين ثنائي ثيوكارباميدان الرصاص (DDTC - Pb) إلى جزء من مستخلص التربة ، حيث يتفاعل هذا المركب مع أيونات النحاس الموجودة فيه وفق التفاعل التالي :

يتراوح لون المركب الناتج من الأصفر القشي وحتى البني ، وبما أن شدة اللون الناتج تتناسب طردياً مع محتوى التربة من عنصر النحاس ، فإنه من الممكن تقديره كمياً على جهاز المطياف الضوئي SPECTROPHOTOMETER، وذلك بعدمعايرة الجهاز بمحاليل قياسية للنحاس ، ورسم المنحني البياني الذي يوضح العلاقة بين الإمتصاص A Absorbance والتركيز Concentration .

الكواشف :

- 1- محلول استخلاص : 30 مل من حمض الآزوت المركز يحل في دورق معياري سعة 1000 مل يحوي على حوالي 300 مل من الماء المقطر ، ثم يكمل الحجم بالماء المقطر حتى العلامة ويجانس جيداً.
- 2- محلول برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ 0.5 % : 0.5 غ برمنغنات بوتاسيوم تحل بالماء المقطر لحجم 100 مل وتمزج جيداً .
- 3- محلول 5% حمض الاوكزاليك $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$: 5 غ من حمض الاوكزاليك تحل بالماء المقطر لحجم 100 مل ثم تمزج جيداً .
- 4- محلول فوسفات الصوديوم المشبعة : $Na_3PO_4 - 12H_2O$ مشبع .
- 5- محلول 50% سترات صوديوم $(Na_2C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O)$: تحل 50 غ سترات الصوديوم المائية بالماء المقطر لحجم 100 مل ، ثم تجانس جيداً .
- 6- محلول ماءات أمونيوم مركزه NH_4OH .
- 7- محلول $DDTC - Pb$: 464 مغ $DDTC - Na$ توضع في قمع فصل مع 1000 مل من رباعي كلور الكربون CCl_4 ، ثم ترج لمدة 5 دقائق ، ثم يضاف محلول نترات الرصاص (489 مغ $Pb(N)O_3$) في 100 مل من الماء المقطر) ، ثم ترج لمدة خمس دقائق أخرى ، ثم يثبت قمع الفصل ، حيث يتم فصل الطبقة العضوية ، وترشيحها بوساطة ورق ترشيح إلى زجاجة جافة ومعتمة .

تحضير المحاليل القياسية للنحاس :

أ- تحضير محلول 1000 ppm : ينقل 1.965 غ من كبريتات النحاس المائية $(CuSO_4 \cdot 5H_2O)$ إلى دورق حجمي سعة 500 مل ، ثم يكمل الحجم حتى العلامة ويمزج جيداً.

ب- تحضير محلول ppm 10 : ينقل 10 مل من المحلول المحضر في آ وتمدد إلى 1000 مل .

ج- تحضير محلول ppm 2.5 : ينقل 250 مل من المحلول المحضر في ب ويمدد إلى 1000 مل .

د- ينقل بالماصة من المحلول ج الحجم التالي 0 , 1 , 2 , 4 , 8 , 10 مل إلى دوارق سعة 25 مل ، وتمدد بالماء المقطر حتى العلامة وترج ، فنحصل على محاليل نحاس تركيزها: 0 , 0.1 , 0.2 , 0.4 , 0.8 , 1.0 p.p.m .

طريقة العمل :

1- أنقل 10 غ من التربة الجافة ، والمطحونة ، والمنخولة بوساطة منخل بلاستيكي أقطار ثقوبه 1مم إلى دورق مخروطي سعة 250 مل .

2- أضف إليها 100 مل من محلول الاستخلاص (محلول رقم 1 حمض آزوت ممدد) ثم رج لمدة 2 ساعة على رجاج كهربائي .

3- رشح إلى دورق مخروطي آخر ، ثم استبعد الجزء الأول من الراشح .

4- أنقل من الراشح الرائق 25 مل إلى دورق مخروطي سعة 100 مل ، ثم أضف إليها 2مل من محلول برمنغنات البوتاسيوم 5% (محلول رقم 2) ثم برد .

5- أنقل المحتويات نقلاً كميّاً إلى قمع فصل سعة 100 مل ، ومددها بالماء المقطر إلى حوالي 50 مل ، ثم أضف تدريجياً 1 مل من محلول مشبع لفوسفات الصوديوم (محلول رقم 4) .

6- أضف 4 مل من محلول سترات الصوديوم 50% (محلول رقم 5) و 4 مل من محلول NaOH المركز (محلول رقم 6) .

7- حرك المحتويات جيداً ، ثم أضف من السحاحة 15 مل محلول DDTC-Pb (محلول رقم 7) ، ثم حرك المحتويات باليد لمدة 2 دقيقة .

8- ثبت القمع على حامل ، ثم لاحظ انفصال طبقة الكلوروفورم المحتويه على النحاس، والتي تتلون من الأصفر القشي إلى البني وذلك حسب كمية النحاس في المستخلص .
9- عامل المحاليل القياسية للنحاس المعاملات السابقة نفسها اعتباراً من الخطوة رقم 4 .

10- ارسم الخط البياني للمحاليل القياسية بعد أخذ قراءاتها على جهاز السبكتروكولوريمتر عند طول موجة 440 ميليمكرون .
11- خذ قراءة العينات المتوفرة لديك على الجهاز ، ثم أسقطها علىالخط البياني لمعرفة تركيزها .

12- اضرب التركيز الناتج بـ 10 لتحصل على تركيز النحاس في التربة مقدراً بـ ppm

مثال : عند تحليل النحاس في عينه تربة تبين أن تركيز النحاس المقروء من الخط البياني كان مساوياً 0.35ppm فيكون تركيز النحاس في التربة مساوياً
$$. 3.5 = 10 \times 0.35$$

ملاحظات :

1- يضاف محلول الكلوروفورم عند تحضير DDTC - pb لأنه لاينحل بالماء وحتى يتسنى لنا تقديره لونياً .

2- تضاف فوسفات ثلاثية الصوديوم ، لإمكانتها في حجب عدد من الشوارد التي تعيق التفاعل .

3- تضاف سترات الصوديوم مع ماءات الصوديوم ، وذلك للحفاظ على محلول موقي (10 – 8 pH) والذي يرتبط عنده كامل النحاس الموجود في المحلول .

4- يضاف محلول برمغنات البوتاسيوم لأكسدة المركبات العضوية التي تعيق التفاعل اللوني .

5- يضاف حمض الأوكزاليك للتخلص من برمغنات البوتاسيوم الفائضة ، والذي يتبخر لاحقاً من المحلول .

الباب الثاني

تحليل النبات

الفصل الرابع

جمع العينات النباتية وتحضيرها للتحليل المخبري وهضمها

مقدمة :

يعتبر التحليل النباتي من التحاليل الهامة التي يمكن من خلالها معرفة استجابة النباتات للتسميد ، وكذلك لتحديد المشاكل الخاصة بخصوبة التربة ، وأيضاً معرفة الموعد الأمثل لحصاد بعض المحاصيل ، فمثلاً يتم حصاد حقول الشوندر السكري التي تحوي أعناق أوراقها كمية من النترات تقل عن المستوى الحرج ، قبل الحقول التي تتصف نباتاتها بارتفاع كمية النترات في أعناق أوراقها . ويعتبر تحليل النبات من الأمور التي يُلجأ إليها أولاً عند تحديد درجة التلوث في منطقة زراعية معينة ، وليس من الضروري إجراء تحليل النبات بأكمله لمعرفة الظروف الغذائية له ، فتحليل الأوراق ، أو أعناقها في مرحلة معينة من عمر النبات الفيزيولوجي ، يمكن أن يعطي صورة أدق عن حالته الغذائية ، ويمكن في حالات أخرى إجراء التحليل على الأجزاء النباتية المستخدمة في التغذية كالجذور ، والدرنات ، والفش ، والحبوب بهدف التعرف على قيمتها الغذائية ، أو درجة تلوثها ، وخاصة بالمعادن الثقيلة أو النترات .

٤-١ - جمع العينات النباتية Plant sampling :

تختلف طريقة أخذ العينات النباتية من الحقل حسب الغاية ، أو الهدف من التحليل النباتي ، وبشكل عام يجب أن تجمع عينات بسيطة لعمل عينة مركبة تمثل تمثيلاً جيداً النباتات الموجودة في الحقل . فمثلاً عند جمع عينات لنباتات الحبوب (القمح) فإنه يتم أخذ عينات فردية من مساحة لاتزيد عن 1 هكتار (حوالي - 25 20 عينة بسيطة وبوزن لكل عينة 0,2 - 0,5 كغ) حيث تقطع النباتات فوق سطح التربة بمقدار 5 سم ، ويؤخذ من العينة المركبة حوالي 2 - 5 كغ . أما في حالة المحاصيل الجذرية ، فمن الضروري أخذ عينة فردية ممثلة لمساحة قدرها 25 م² ، ثم تجمع النباتات الفردية قبل الحصاد ، وتفصل الأجزاء الخضرية عن الجذور ، ويتم وزنها مباشرة في الحقل . وفي حالة النباتات العلفية فإنه يؤخذ 2 - 4 أوراق من أعلى النبات عند بداية الإزهار ، ثم تجمع العينات الفردية بحيث لايقبل عددها عن 200 ورقة من مساحة 0,5 - 1 هكتار .

يتم وضع العينات المركبة للنباتات بعد وزنها مباشرة في عبوات مناسبة ، ونظيفة لحمايتها من الفقد بالوزن ، أو التلوث ، أو الخدش ، ثم ترفق معلومات مع العبوة حول العينة ، ويجب أن يكون وزن العينة كافياً لإجراء التحاليل الكيميائية.

٤-٢ - تحضير العينات للتحليل المخبري :

أولاً - العينات الجافة :

أ - عينات القش والتبن : توضع هذه العينات بعد أن يجري دلکها ، في مطحنة ، ثم تتخل بمنخل أقطار ثقوبه 1 مم ، ثم تفرد على قطعة من النايلون ، وتمزج جيداً بملعقة بلاستيكية ، ويؤخذ منها حوالي 250 غ ، وتحفظ في أوعية زجاجية محكمة الإغلاق .

ب - عينات الحبوب والبذور : يتم طحنها كما ورد في الطريقة السابقة ، وفي حال كانت البذور ناعمة فلا توجد حاجة إلى طحنها ، ويؤخذ منها عينة بحدود 250 غ تحفظ كما سبق لإجراء التحاليل الكيميائية .

ثانياً - العينات الرطبة :

أ - عينات الجذور : يتم تنظيف عينات الجذور والدرنات (شوندر سكري - بطاطا) بغسلها بالماء ، وباستخدام قطعة من القماش ، ثم يتم وضع الجذور (درنات البطاطا) على صفيحة (صينية) ، ويتم تقطيعها إلى أربعة أقسام ثم يقطع كل قسم طولانياً إلى قسمين ، ومن كل قسم من الأقسام الثمانية يتم عمل عدة أقسام طولانية ، ثم تقطع الأقسام جميعها بشكل عرضاني إلى قطع صغيرة ، ثم يوزن من السابق كمية مناسبة تكفي لإجراء التحاليل الكيميائية ، وباعتبار أن جذور الشوندر السكري غنية بالعصارة النباتية ، فإنه يكون من الأفضل تجفيف الجذور كاملة لفترة كافية قبل التقطيع .

ب - عينات الأوراق الخضراء : يمكن أن توضع في حاضنة مهواة جيداً دون تقطيعها ، أو تقطع إلى قطع ، ثم توضع في الحاضنة ، وعند جفافها يتم طحنها كما ورد سابقاً .

تقدير النسبة المئوية للرطوبة :

يمكن أن نميز ثلاث حالات للأجزاء النباتية : أجزاء طازجة ، أجزاء جافة هوائياً ، أجزاء نباتية مجففة عند درجة 105°C . وتعتبر الحالة الأخيرة أكثر ثباتاً لوزن النبات من الحالتين السابقتين ، لذلك فإنه من المفيد عند مقارنة جميع العناصر الغذائية في النباتات ، أن تكون المقارنة على أساس الوزن الجاف (105°C) .

طريقة العمل :

- 1 - يزان إلى جفنة (مجففة عند درجة حرارة 105 °C ، ومبردة حتى ثبات الوزن وموزونة بدقة 0,0002 غ) 2 - 5 غ من المادة النباتية .
- 2 - ضع الجفنة في حاضنة عند درجة 105 °C لمدة 3 - 4 ساعات ثم أنقل الجفنة إلى مجف ، واتركها لتبرد .
- 3 - أعد وضع الجفنة إلى الحاضنة عند درجة 105 °C ثم برد - تكرر العملية حتى ثبات الوزن ، ثم سجل وزنها بدقة .
- 4 - أحسب النسبة المئوية للرطوبة كما يلي :

$$\% m = \frac{a - b}{w}$$

حيث : % m - النسبة المئوية للرطوبة .

- a - وزن الجفنة مع عينة النبات قبل التجفيف (غرام) .
- b - وزن الجفنة فارغة (غرام) .
- w - وزن العينة النباتية (غرام) .

٤-٣- طرائق هضم العينات النباتية :

يتم هضم العينات النباتية بشكل عام بطريقتين هما : طريقة الهضم الجاف ، والطريقة الرطبة .

أولاً - الطريقة الجافة :

تشير نتائج التجارب إلى أن الطريقة الجافة لا يمكن استخدامها في درجات الحرارة المرتفعة جداً بسبب فقدان بعض العناصر من الرماد في أثناء انطلاق الغازات ، كما يمكن أن تؤدي إلى تشكيل معقدات غير منحلة سيليسية بين عناصر الرماد والآنية التي تجري فيها عملية المعدنة ، أو الهضم ، كما أن استخدام الحرارة

المنخفضة (100–200 °C) تسبب إطالة فترة الهضم من عدة ساعات إلى عدة أيام ، وذلك حسب كمية العينة وأسلوب الهضم المتبع . إن العديد من الطرائق يعتمد على معاملة الرماد بعد الهضم الجاف بالحموض المركزة من أجل إتمام عملية الأكسدة .

تتم هذه الطريقة في مرمدة (فرن موفيل) عند درجة حرارة 550 °C لمدة 4 ساعات ، وتستخدم على نطاق واسع لتقدير العناصر الصغرى ، والعديد من العناصر الكبرى (عدا النتروجين) .

ثانياً - الطريقة الرطبة :

تجري عملية الهضم وفق هذه الطريقة عن طريق إضافة الحموض المركزة إلى العينة النباتية ، وذلك عند درجات حرارة تختلف من حمض إلى آخر، فهي بالنسبة لحمض الكبريت المركز 338 °C ، وحمض الآزوت 120 °C ، أما الأكسدة الرطبة باستخدام حمض البيروكلوريك (72 %) ، فتتم عند درجة 203 °C . ومن أجل الإسراع في عملية المعدنة ، فإنه غالباً ما يضاف أكثر من حمض (اثنان أو ثلاثة) ، ويمكن أن تضاف أيضاً أوساط مساعدة على الأكسدة مثل بيرهدرول . إن لهذه الطريقة محاسنها ، ومساؤها أيضاً ، حيث يمكن استخدامها لتقدير النتروجين ، وتقليل نسبة الفقد من العناصر ، بسبب أن عملية الهضم تجري في وسط يمنع عملية الادمصاص على الجزئيات العضوية ، وعلى جدران أواني الترميد ، ولكن يمكن أن يحصل في الأوساط المائية وفي ظروف معينة مركبات صعبة الإتحلال في الماء مثل كبريتات الكالسيوم ، وكبريتات الرصاص . لذلك يجب الأخذ بعين الاعتبار أسلوب المعدنة ، حيث أن الطريقة المتبعة يحددها العنصر المراد تقديره فقط .

تقدير الرماد في العينات النباتية :

تتعلق كمية الرماد النباتي الخام بعوامل عديدة منها نوع ، وعمر النبات ، الجزء النباتي المستخدم ، نوع التربة التي يعيش فيها النبات ، وكذلك مستوى التسميد ، بالإضافة إلى عوامل أخرى عديدة . وبشكل عام يلاحظ أن كمية الرماد في الأوراق والسيقان ، أعلى منها في البذور ، وتتم عملية الترميد عند درجة . 550 °C

النسبة المئوية للرماد في بعض النباتات (نسبة مئوية من المادة الجافة)

النبات	%	النبات	%
حبوب (قمح - شعير)	4,0 - 1,6	جذور الشوندر	6,5 - 2,5
قش الحبوب	13,0 - 3 .0	أوراق الشوندر	14,1- 8,1
درنات البطاطا	5,8 - 2,5	فصة	9,5 - 5,5

طريقة العمل :

- 1 - يوزن 5 غ من العينة النباتية الجافة والمطحونة إلى جفنة بورسلانية .
- 2 - أمسك الجفنة بملقط معدني ، ثم سخنها على لهب عادي تحت مخلية الهواء ، ومن الضروري أن تكون على مسافة كافية من اللهب ، بحيث تجري العملية بهدوء وببطء ، وحتى لا تؤدي الغازات المنطلقة إلى حمل أجزاء من النبات ، ولا يحصل اشتعال للعينة .
- 3 - بعد انتهاء انطلاق الغازات ، يتم نقلها إلى فرن موفيل عند درجة حرارة 550°C ، وتنتهي عملية الحرق عند الحصول على رماد قريب من الأبيض وبدون آثار سوداء (عدة ساعات) .
- 4 - أنقل الجفنة إلى مجفف ، واتركها لتبرد ، ثم زنها وسجل الوزن .

5 - ضع الجفنة مرة أخرى في الفرن عند الدرجة نفسها لفترة من الزمن - برد ثم زن العينة .

6 - تكرر العملية حتى ثبات الوزن .

الحساب :

يتم حساب النسبة المئوية للرماد في العينة كما يلي :

$$A (\%) = \frac{a - b}{w} \cdot 100$$

حيث : A (%) - النسبة المئوية للرماد .

a - وزن الجفنة مع الرماد بالغرام .

b - وزن الجفنة فارغة .

w - وزن المادة النباتية بالغرام .

طريقة عمل المستخلص الرمادي :

1 - تؤخذ الجفنة المحتوية على الرماد ، وتغطي بزجاجة ساعة ، ثم يرطب الرماد ببضع قطرات من الماء المقطر ، ثم يضاف 10 مل محلول HCl تركيز 10 % (محلول رقم 1) ، ثم تغطي مرة أخرى ، وبعد انطلاق الغازات يرفع الغطاء (زجاجة الساعة) ، ثم يغسل فوق الجفنة بالماء المقطر .

2 - غطي الجفنة من جديد ، ثم ضعها على حمام بخاري ، وبخرتي الجفاف .

3 - إذا كانت العينة محتوية على آثار من بقايا عضوية غير متأكسدة فإنه يضاف

5 مل HNO₃ المركز (محلول 2) ، ثم تبخر من جديد حتى الجفاف .

4 - ضع الجفنة في حاضنة عند درجة حرارة 120 °C لمدة ساعتين .

5 - أضف 15 مل محلول HNO₃ 1 N (محلول رقم 3) .

- 6 - سخن على حمام مائي أو بخاري لحل الراسب ، ثم انقله نقلاً كميّاً إلى دورق معياري سعة 100 مل .
- 7 - أترك الدورق ليبرد ، ثم أكمل الحجم حتى العلام .
- 8 - امزج جيداً ، ثم رشح إلى دورق مخروطي .
- 9 - احفظ الراشح من أجل التحليل الكيفي ، والكمي .

الكواشف :

- 1 - محلول HCl 10 % : يضاف 55 مل من حمض كلور الماء المركز ذو الكثافة 1,95 إلى دورق حجمي سعة 250 مل يحوي قليل من الماء المقطر ويمدد الحجم إلى 250 مل .
- 2 - حمض آزوت مركز .
- 3 - حمض آزوت N 1 (نظامية تقريبية) : يؤخذ 17 مل من حمض الأزوت المركز وتمدد إلى 250 مل بالماء المقطر .

بعض الطرائق المستخدمة في هضم العينات النباتية :

أولاً : طريقة الهضم الجاف لتقدير العناصر الصغرى Cu , Mn , Zn , Fe , Mo , Co باستخدام حمض الأزوت المركز كمادة مؤكسدة .

الكواشف :

- 1 - حمض آزوت مركز :
- 2 - حمض كلور الماء 1 : 1 : يمزج حجم من الماء المقطر مع حجم من HCl المركز .
- 3 - حمض كلور الماء N 0.6 تقريباً : يؤخذ 5 مل من HCl المركز وتحل في 100 مل من الماء المقطر .

طريقة العمل :

- 1 - أنقل 5 غ من المادة النباتية الجافة والمطحونة والمنخولة في منخل أقطار ثقوبه 1 m m إلى جفنة بورسلانية .

- 2 - ضع الجفنة في فرن موفيل عند درجة حرارة 550 C° لمدة 7 ساعات .
- 3 - برد الجفنة ، ثم أضف إليها 2 مل من حمض الآزوت المركز ، ثم بخر على حمام بخاري ، أو صفيحة كهربائية .
- 4 - أعد الجفنة إلى الفرن مرة أخرى ، واتركها عند الدرجة 500 C° لمدة ساعة.
- 5 - أضف 3 مل من حمض كلور الماء 1 : 1 لحل الرماد ، ثم سخنه من جديد ، ثم اترك الجفنة لتبرد .
- 6 - أنقل محتويات الجفنة نقلاً كميّاً إلى دورق معياري سعة 50 مل .
- 7 - أكمل الحجم بالماء المقطر حتى العلام ، وامزج جيداً ثم رشح إلى عبوة بلاستيكية .
- 8 - إن المستخلص المستحصل عليه (المستخلص الأساسي لعينة النبات) ذو نظامية تعادل تقريباً 0.6 N من HCl .
- 9 - اعمل تجربة شاهد بأخذ 2 مل من حمض الآزوت المركز إلى جفنة ، ثم أضف إليها 5 مل من حمض كلور الماء 1 : 1 ، ثم سخن العينة ، وبرد ، وانقل محتوياتها نقلاً كميّاً إلى دورق حجمي سعة 50 مل ، ثم أكمل الحجم حتى العلام ، وامزج جيداً .

ملاحظات :

- 1 - لا يكفي المستخلص المستحصل عليه لتقدير العناصر الصغرى جميعها بالطرائق اللونية ، لذلك لابد من أخذ وزن 10 غ من العينة النباتية .
- 2 - عند استخدام الطرائق اللونية في تحليل العناصر الصغرى ، فمن الضروري عمل المحاليل القياسية باستخدام 0,6 N من حمض كلور الماء (عدا المنغيز) .
- 3 - عند الرغبة في تقدير المنغيز بهذه الطريقة فإنه يؤخذ جزء من المستخلص الأساسي ، ويبخر حتى الجفاف ، ويستخدم حمض الآزوت كبديل عن حمض كلور الماء كما ورد سابقاً .

4 - يمكن استخدام المستخلص الأساسي المحضر سابقاً لتقدير كل من P , K . Ca , Mg , Na أيضاً ، وهنا لا بد من إجراء تمديد له بمقدار 10 مرات ، وتحضير المحاليل القياسية بوساطة N 0,06 من حمض كلور الماء .

ثانياً : طريقة الهضم الرطب لتقدير العناصر الصغرى وباستخدام مزيج من حمض كلور الماء وحمض الكبريت وحمض بيروكلوريك .

الكواشف :

- 1 - **مزيج حمضي :** يمزج 10 حجوم من HNO_3 المركز مع حجم واحد من حمض الكبريت و 4 حجوم من حمض البيروكلوريك % 60 .
- 2 - **محلول فوق كبريتات الأمونيوم $S_2 O_8 (NH_4)_2$ 20 % :** ينقل 20 غ منها إلى دورق حجمي سعة 100 مل ، وتحل بكمية قليلة من الماء المقطر ، ثم يكمل الحجم حتى العلام ، ويمزج جيداً (يتم تحضير المحلول بشكل طازج في يوم إجراء التحليل) .

طريقة العمل :

- 1 - ينقل 5 غ من المادة النباتية الجافة ، والناعمة إلى دورق كداهل سعة 250 مل .
- 2 - يضاف إلى الدورق 30 مل من المزيج الحمضي .
- 3 - يحرك المزيج بلطف ، ويترك تحت مخلية هواء حتى اليوم التالي .
- 4 - أهضم العينة على لهب غازي ، أو حمام رملي تحت مخلية الهواء ، حيث تتم عملية الهضم في البداية بحذر وبهدوء ، وعند انتهاء انطلاق أكاسيد النتروجين ، يتم رفع درجة الحرارة تحت الدورق ، ثم تهضم العينة بشدة حتى الحصول على كتلة بيضاء ورطبة .
- 5 - تأكد من الأكسدة التامة ، وإذا لم تكن الكتلة السابقة بيضاء ، فإنه يضاف 5-15 مل من المزيج الحمضي ، وتجري عملية الهضم حتى الحصول على كتلة بيضاء لزجة .

6 - تبرد العينة ، ثم يضاف بضع كرات زجاجية ، وحوالي 20 مل من المحلول الطازج لفوق كبريتات الأمونيوم % 20 ، ثم تهضم العينة بشدة لمدة 10 دقائق ، ابتداءً من ظهور الأبخرة البيضاء .

7 - بعد انتهاء عملية الهضم يضاف حوالي 10 مل من الماء المقطر ، ثم يحرك الدورق ، ثم تنقل المحتويات نقلاً كميّاً إلى دورق حجمي سعة 50 مل ، وعندما يبرد المحلول ، ويكمل الحجم بالماء المقطر حتى الإشارة ، ويمزج جيداً .

8 - يرشح المحلول إلى عبوة بلاستيكية .

9 - إن نظامية هذا المحلول من H_2SO_4 تساوي N 0,8 .

ملاحظة 1 : يمكن تقدير العناصر الصغرى في المستخلص الأساسي وفق هذه الطريقة بالطرائق اللونية ، أو باستخدام جهاز الامتصاص الذري .

ملاحظة 2 : تعامل عينة الشاهد المعاملات السابقة نفسها .

ثالثاً : طريقة الهضم الرطب لتقدير النتروجين الكلي و Mg , Ca , Na , K , P

الكواشف :

1 - حمض كبريت مركز .

2 - ماء أوكسجيني % 30 .

طريقة العمل :

1 - زن 1 غ من العينة النباتية الجافة ، والناعمة ، وانقلها إلى دورق كلداهل سعة 250 مل .

2 - أضف 10 مل من حمض الكبريت المركز ، ثم حرك ، وسخن على لهب غازي ، أو حمام رملي بهدوء حتى تظهر أبخرة بيضاء .

3 - أرفع درجة الحرارة ، وقم بهضم العينة بشدة ، ثم حرك الدورق في أثناء ذلك (بحيث لا يسمح للسائل بالفرقة) ، حتى تحصل على كتلة لزجة بيضاء غير جافة .

- 4 - برّد الدورق ، ثم أضف 5 مل من الماء الأوكسجيني بالتدرّيج مع تحريك الدورق حركة دورانية ، ثم سخن من جديد ، حتى تحصل على لون خال من السواد ، ثم برد .
- 5 - أضف 10 مل من الماء المقطر واطرك الدورق على النار في حالة غليان خفيف مدة 10 دقائق للتخلص من الماء الأوكسجيني .
- 6 - أترك الدورق حتى يبرد ، ثم مدّد بقليل من الماء المقطر ، ثم أنقل المحلول نقلاً كميّاً إلى دورق معياري سعة 100 مل ، ثم أكمل الحجم بالماء المقطر حتى العلام وامزج جيداً .
- 7 - رشح المحلول إلى عبوة من البولي ايتيلين .
- 8 - إن نظامية المحلول من H_2SO_4 تساوي تقريباً 2 N .
- 9 - اعمل عينة شاهد ، بأخذ 10 مل من حمض الكبريت المركز ، وإضافة عدة كرات زجاجية ، ثم أهضم كما ورد سابقاً بالنسبة للعينة .

الفصل الثاني

تقدير محتوى العينات النباتية من العناصر المغذية

٥-١-١ - تقدير النتروجين Determination of Nitrogen

٥-١-١-١ - تقدير النتروجين الكلي Total Nitrogen

المبدأ

يختلف محتوى النبات من النتروجين باختلاف نوع النبات وعمره والجزء النباتي ومستوى التغذية بالنتروجين .. إلخ ، ويمكن أن يتراوح بين 0,2 - 6 % من الوزن الجاف للنبات.

ويعين النتروجين الكلي في النبات بطريقة كلدال Kjeldahl Method التي تستعمل أيضاً في تقدير النتروجين الكلي في التربة. ويقوم مبدأ هذه الطريقة على تحويل النتروجين العضوي واللاعضوي إلى سلفات الأمونيوم، ومن ثم تحرير الأمونيوم بواسطة محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم وتقطيره في محلول من حمض الكبريت القياسي، الذي تتم معايرته رجعيًا بمحلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم بوجود دليل مناسب. ومن خلال معرفة الحجم المستهلك من حمض الكبريت القياسي يتم حساب الكمية الكلية للنتروجين (راجع تقدير النتروجين الكلي في التربة).

الأدوات

أنابيب كلدال سعة ٣٠٠ مل، مخبار مدرج سعة 100 مل، ورق مخروطي سعة 500 مل، سحّاحة ، ماصة، وحدة هضم كلدال، وحدة تقطير كلدال (أو جهاز تقطير الأمونيا نموذج Wagner-Parnas)، قارورة غسل، ميزان حسّاس .

الكواشف:

خليطة السلفات : يخلط ٥٠٠ غ من سلفات الصوديوم اللامائية Na_2SO_4 مع 8 غ من سلفات النحاس $\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ و ٨ غ من مسحوق السيلينيوم Se ، ثم يطحن الخليط الناتج في هاون ويُحفظ في زجاجة محكمة الإغلاق.

حمض الكبريت - ساليسيليك : يذاب ٦٠ غ من حمض الساليسيليك $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ في لتر احد من حمض الكبريت H_2SO_4 المركز.

محلول هيدروكسيد الصوديوم (30 %) : ويحضر بإذابة 300 غ من هيدروكسيد الصوديوم NaOH في حوالي 700 مل من الماء المقطر، ثم يكمل حجم المحلول إلى لتر بالماء المقطر ويجانس جيداً.

محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.1 N) : يذاب 4 غ من هيدروكسيد الصوديوم NaOH النقية في لتر من الماء المقطر، و تضبط نظامية المحلول الناتج بواسطة محلول قياسي من حمض كلور الماء (HCl; 0.1N) أو فتالات البوتاسيوم الحامضية 0.1N .

ثيوسلفات الصوديوم $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: بودة جافة .

محلول الدليل المزدوج: ويحضر بالطريقة الآتية :

- أذب (٠,٢) غ من دليل أحمر الميتيل المطحون جيداً في حوالي (٥٠٠) مل كحول ايتيلي في ورق حجمي سعة ١٠٠٠ مل (محلول A).
- أذب (٠,٥) غ من دليل أزرق الميتلين في (١٠٠) مل ماء مقطر (محلول B).
- أضف المحلول (B) إلى الدورق الحجمي الحاوي على المحلول (A)، ثم أكمل الحجم بالماء المقطر حتى (١) لتر.

حمض الكبريت (0, 1 N) : يمدد 2,8 مل من حمض الكبريت المركز :

$(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 98\%, 1.84 g/cm}^3)$ إلى لتر بالماء المقطر. تضبط نظامية المحلول الناتج عن طريق المعايرة بهيدروكسيد الصوديوم (0, 1 N) بوجود دليل الفينول فتالين.

طريقة العمل

أ - هضم العينة

- 1 - زن من ٠,٥ غ من المادة النباتية المطحونة والمجففة على درجة 105°C وضعها في دورق كدال سعة ٣٠٠ مل.
- 2 - أضف للعينة المأخوذة (٣) غ من خليطة السلفات، و (١) غ من ثيوسلفات الصوديوم.
- ٣- أضف للعينة ٤٠ مل من حمض الكبريت - ساليسيليك. حرّك الدورق جيداً و ضعه في حامل الأنابيب الخاص بوحدة الهضم، ومن ثبّت حامل الأنابيب في المكان المخصص له في وحدة هضم كدال.
- 4 - اهضم العينة على درجة حرارة قدرها (350°C) حتى الحصول على محلول رائق تماماً.

ب - التقطير

- 1 - انقل انبوب كدال (انبوب الهضم) إلى المكان المخصص له في وحدة تقطير كدال.
- 2 - ضع في دورق الاستقبال (أرلينة ٢٥٠ أو ٥٠٠ مل) (١٠) مل من محلول حمض الكبريت القياسي (0.1 N)، ثم مدّد بالماء المقطر (٢٥ مل) و أضف (١٠-١٢) قطرة من الدليل المزوج.
- ٣ - ثبّت دورق الاستقبال في المكان المخصص له في وحدة التقطير.
- ٤- أضف محلول هيدروكسيد الصوديوم (٣٠%) إلى الوعاء الخاص بذلك و الملحق بوحدة التقطير، وأضف ماء مقطر إلى الوعاء الآخر الملحق بوحدة التقطير.
- ٥ - قطّر العينة (بوجود هيدروكسيد الصوديوم ٣٠ % و الماء المقطر) لمدة (٢١٠) ثانية.

- ٦ - يفضل برمجة وحدة التقطير قبل البدء بعملية التقطير على النحو التالي:
- (٥) ثانية لتزويد العينة بالماء المقطر.
 - (١٠) ثانية لتزويد العينة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (٣٠ %).
 - (٢١٠) ثانية لمرحلة التقطير.
 - (٩٧) ثانية لتفريغ الأنبوب من محتوياته في نهاية عملية التقطير.

د - المعايرة

- 1 - عاير الفائض من حمض الكبريت القياسي في ورق الاستقبال بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (0.1 N) حتى تحول لون المحلول من الأزرق النيلي إلى الأخضر أو الأخضر المزرق. سجّل الحجم المستهلك من الأساس (و ليكن A مل).
- 2 - أعمل تجربة شاهد (بدون عينة نباتية) مكرراً المراحل (هضم، تقطير، معايرة) و الخطوات السابقة نفسها. سجّل الحجم المستهلك من الأساس (وليكن B مل).

طريقة الحساب

$$\text{Total N (\%)} = \frac{[(A-B) \times N] \times E \times 100}{1000 \times W}$$

حيث:

- A , B - حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم (مل) المستهلك في معايرة الشاهد، و العينة على التوالي.
- N - نظامية محلول هيدروكسيد الصوديوم المستخدم في المعايرة.
- E - الوزن المكافئ للنتروجين.
- W - وزن العينة النباتية (غ).

مثال

بفرض أن وزن العينة النباتية المأخوذة للتحليل كان 500 مع، وأن حجم هيدروكسيد الصوديوم (0, 1 N) المستهلك في معايرة الشاهد كان ٩,٩٥ مل، وفي معايرة العينة 1,55 مل فيكون :

$$\text{Total-N} = \frac{[(9,95-1,55) \times 0,1] \times 14 \times 100}{1000 \times 0,5} = 2,35\%$$

٥-١-٢ - تقدير النترات Determination of Nitrate

يتراوح محتوى المادة النباتية الجافة من النتروجين النتراتي بين > 1 - 30000 جزء بالمليون . وتُعين النترات في النبات لأغراض مختلفة، فقد تعين من أجل التعرف على مدى تزويد التربة للنبات بالنتروجين خلال المراحل المختلفة من موسم النمو ، وتعين من أجل التعرف على كفاءة الأسمدة النتروجينية المضافة ومدى استفادة النبات منها ، وقد تعين أيضاً من أجل تحديد درجة التلوث بالنترات . . . إلخ .

وتعين النترات عادةً في المستخلصات المائية أو في مستخلصات سلفات النحاس للعينات النباتية الجافة والمطحونة ، والطريقة اللونية المتبعة هنا لا تختلف من حيث المبدأ عن تلك المتبعة عند تقدير النترات في التربة إلا في بعض المعاملات الخاصة التي يتطلبها تطبيق هذه الطريقة على العينات النباتية (راجع تقدير النترات في التربة) .

الأدوات

أنبوب اختبار سعة 50 مل، ورق ترشيح (12 Whatman No. أو مايعادلها)، قمع زجاجي، دورق مخروطي سعة 100 مل، ماصة، كأس بيشر سعة 100مل، زجاجة ساعة، قضيب زجاجي،

ورق عباد الشمس، دوارق معيارية سعة 100 مل، حمام بخاري، جهاز القياس الطيفي Spectrophotometer ، ميزان حسّاس.

الكواشف

محلول فوسفات الصوديوم: يذاب 138 غ من فوسفات الصوديوم الأحادية $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ في 800 مل من الماء المقطر ويضبط pH المحلول الناتج على الرقم 6,5 بواسطة محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم، ثم يمدد الحجم بالماء المقطر إلى لتر ويمزج جيداً.

محلول سلفات النحاس - سلفات الفضة: يذاب 1,6 غ من Cu SO_4 و 1,32 غ من $\text{Ag}_2 \text{SO}_4$ في الماء المقطر ويمدد الحجم إلى لتر . يضبط pH المحلول الناتج على الرقم 3,05 باستعمال محلول من $\text{H}_2 \text{SO}_4$ (5 N).

محلول هيدروكسيد الأمونيوم (1 : 1): يحضر بتمديد حجم من هيدروكسيد الأمونيوم المركز بحجم مساوٍ له من الماء المقطر .

معلق كربونات الكالسيوم (% 0,5) : يحضر بإضافة 1 غ من كربونات الكالسيوم CaCO_3 إلى 200 مل من الماء المقطر .

محلول EDTA (% 20) : يضاف 20 غ من الملح ثنائي الصوديوم لـ EDTA إلى 50 مل من الماء المقطر ، ثم يضاف محلول هيدروكسيد الأمونيوم 1 : 1 تدريجياً مع التحريك حتى تمام ذوبان الـ EDTA. بعد ذلك يُرشح المحلول الناتج (إذ لزم الأمر)، ثم يمدد بالماء المقطر حتى 100 مل ويمزج جيداً.

محلول EDTA (ممدد): يمدد 5 مل من محلول EDTA (% 20) إلى لتر بالماء المقطر .

محلول حمض الفينول دايسلفونيك: ويحضر بإذابة 25 غ من الفينول $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ النقي في 150 غ من حمض الكبريت المركز ، ثم يضاف 75 مل من حمض الكبريت المدخن (المحتوي على أكسيد الكبريت الثلاثي بنسبة 15%)، ويمزج المحلول جيداً ومن ثم يسخن على حمام مائي لمدة ساعتين. يحفظ هذا المحلول في زجاجة داكنة اللون.

محلول نترات قياسي ($\text{NO}_3 - \text{N}$ 50 ppm): يحضر أولاً محلول بتركيز 1000 ppm من النتروجين النتراتي وذلك بإذابة 7,216 غ من نترات البوتاسيوم النقية KNO_3 في لتر من الماء المقطر . بعد ذلك يؤخذ بالماصة 50 مل من المحلول السابق ويمدد بالماء المقطر إلى لتر فنحصل على محلول تركيزه 50 ppm من النتروجين النتراتي. يستخدم هذا المحلول في تحضير

سلسلة من المحاليل القياسية للنترات (0 , 2 , 5 , 10 , 20 , 40 , 60 ppm NO₃-N) ويراعى دائماً إكمال الحجم حتى العلامة باستعمال محلول سلفات النحاس - سلفات الفضة. محلول ماء أوكسجيني (30 %).

طريقة العمل

أ - الاستخلاص

1 - ضع 200 مغ من العينة النباتية الجافة والمطحونة في أنبوب اختبار وأضف إليها 25 مل من محلول سلفات النحاس - سلفات الفضة (*) و 1 مل من محلول فوسفات الصوديوم (**).

2 - سد الأنبوب ورجّه لمدة 10 دقائق، ثم رشّح خلال ورقة ترشيح جافة واستقبل الراشح في دورق مخروطي.

ب - إظهار اللون والتقدير

1 - خذ بالماصة 10 مل من الراشح وضعها في كأس زجاجية سعة 100 مل، ثم أضف إليها 2 مل من معلق كربونات الكالسيوم و 1 مل من محلول الماء الأوكسجين (30 %).

2 - ضع زجاجة ساعة فوق الكأس وسخنه على حمام بخاري لمدة 30 دقيقة، ثم أبعده زجاجة الساعة وتابع التسخين حتى الجفاف التام . أترك الكأس على الحمام البخاري لمدة 5 دقائق أخرى بهدف التخلص من آثار الماء الأوكسجين، ثم دعه يبرد.

3 - أضف الآن إلى الكأس 1 مل من حمض الفينول دايسلفونيك وحركه حتى يغطي الحمض المضاف كل البقايا الجافة.

(*) تضاف سلفات الفضة لترسيب أيونات الكلور الموجودة في العينة كونها تساعد على تفكك الماء الأوكسجيني .

(**) يضاف محلول فوسفات الصوديوم للتخلص من ايونات الفضة الزائدة عن ترسيب الكلور.

4 - انتظر حوالي 8 دقائق، ثم أضف 20 مل من محلول EDTA (***) الممدد وحرك بقضيب زجاجي.

5 - أضف محلول هيدروكسيد الأمونيوم الممدد (1 : 1) حتى يصبح المحلول قليلاً خفيفاً (اختبر ذلك بورقة عباد الشمس). يجب أن يكون اللون الأصفر الناتج نقياً خالياً من اللون البني، وإلا يجب إعادة التحليل باستعمال حجم أكبر من الماء الأوكسجيني.

6 - برّد الكأس، ثم أنقل محتوياته نقلاً كميّاً بمساعدة الماء المقطر إلى دورق معياري سعة 100 مل وأكمل الحجم بالماء المقطر حتى العلامة، ثم سد الدورق وجانس محتوياته جيداً.

7 - قس شدة اللون الأصفر المتشكل على جهاز القياس الطيفي Spectrophotometer باستعمال موجة طولها 420 ميلي ميكرون قارئاً قيمة الامتصاص الضوئي Absorbance (قيمة A) أو قيمة النسبة المئوية للإرسال الضوئي Transmittance (قيمة % T) ، وسجّل القراءة الناتجة.

8 - حضرّ شاهداً (بدون عينة نباتية) وعامله المعاملات السابقة نفسها وخذ قراءة (A) أو (% T) وأطرحها من قراءة العينة.

9 - خذ بالماصة 25 مل من كل من محاليل النترات القياسية (المحضرة انطلاقاً من المحلول الذي يبلغ تركيزه $50 \text{ ppm NO}_3 - \text{N}$) وأضف إلى كل منها 1 مل من محلول فوسفات الصوديوم. رجّ ورشّح، ثم خذ بالماصة 10 مل من كل منها وعاملها معاملة رشح العينة نفسها، وخذ قيمة (A) أو (% T) الموافقة لكل منها.

الحساب

(***) يضاف محلول EDTA الممدد قبل إضافة هيدروكسيد الأمونيوم منعاً لتشكل عكارة من فوسفات الحديد والكالسيوم عند إضافة هيدروكسيد الأمونيوم .

أرسم الخط البياني المعبّر عن العلاقة بين تركيز النتروجين النتراطي ($\text{NO}_3 - \text{N}$ ppm) وقيمة A (أو % T) ، وخذ التركيز الموافق لقراءة العينة، ثم أحسب تركيز النترات في العينة النباتية كالآتي:

$$\text{NO}_3 - \text{N} (\text{ppm}) = \frac{C \times Y \times V \times 1000}{v \times W}$$

حيث: C - التركيز المقروء من الخط البياني ($\text{NO}_3 - \text{N}$ ppm).
 V, v - الحجم الكلي للراشح (مل) والحجم المأخوذ على التوالي.
 Y - حجم الدورق المعياري المستخدم (مل).
 W - وزن العينة النباتية (مغ).
 أما عند استعمال محلول قياسي واحد من النترات فيتم الحساب وفق الآتي:

$$\text{NO}_3 - \text{N} (\text{ppm}) = \frac{C \times a \times Y \times V \times 1000}{A \times v \times W}$$

حيث: C - تركيز المحلول القياسي المستخدم ($\text{NO}_3 - \text{N}$ ppm).
 A, a - قراءة الامتصاص الضوئي للمحلول القياسي، وللعينة على التوالي.

٥-٢ - تقدير الفوسفور Determination of phosphorus

مقدمة

يُقدّر محتوى التربة من الفوسفور بـ 0,02 - 0,2 % ويوجد الفوسفور في التربة ضمن مركبات مختلفة، بعضها معدني (25 - 95 % من الفوسفور الكلي) كالأباتيت وفوسفات الكالسيوم بأنواعها المختلفة وفوسفات الحديد والألمنيوم، وبعضها الآخر عضوي (5 - 75 % من الفوسفور الكلي) كالفيتين والفوسفوليبيدات ومركبات حفظ الطاقة وغيرها ... ورغم أن جميع هذه المركبات تساهم، بشكل أو بآخر، في تغذية النبات، إلا أن الفوسفور القابل لإفادة النبات Available-P لا يشكل عادةً سوى نسبة بسيطة من محتوى التربة الكلي من الفوسفور و خاصةً في الترب الكلسية و الحامضية نظراً لتعرض هذا العنصر

للتثبيت Fixation في التربة بآليات و طرائق شتى. ومن المؤكد أن النبات يمتص الفوسفور على شكل فوسفات أحادية $H_2PO_4^-$ وثنائية HPO_4^{2-} . هناك العديد من الطرائق المستخدمة في تقدير الفوسفور في التربة، ويمكن القول إن معظم هذه الطرائق يشمل مرحلتين أساسيتين: يتم في المرحلة الأولى استخلاص فوسفور التربة بشكل جزئي أو كلي باستخدام محاليل تختلف من طريقة لأخرى و تبعاً للجزء من فوسفور التربة المراد تقديره، ومن ثم يتم في المرحلة الثانية تقدير الفوسفور المستخلص وحساب كميته. فيما يلي نذكر بعضاً من هذه الطرائق.

٥-٣ - تقدير الكالسيوم والمغنيزيوم

Determination of Calcium and Magnesium

مقدمة :

يوجد الكالسيوم والمغنيزيوم في التربة بأشكال مختلفة، بعضها يكون مترسباً على صورة مركبات ضعيفة الذوبان في الماء مثل كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ وكربونات المغنيزيوم $MgCO_3$ والجبس $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ و السدولوميت $CaMg(CO_3)_2$ ، وبعضها الآخر يكون على صورة مركبات سهلة الذوبان مثل أملاح الكلوريدات والبيكربونات لهذين العنصرين. إضافة إلى ذلك يوجد الكالسيوم والمغنيزيوم في التربة مدمجين على غرويات التربة، فمعظم كميات هذين العنصرين المتحررة من الأملاح القابلة للذوبان في المحلول الأرضي تُدمص على السطوح الغروية للتربة، أما الجزء المتبقي فيظل على صورة أيونات ذائبة في المحلول الأرضي، لذلك - عادةً - لا تشكل أيونات الكالسيوم والمغنيزيوم الموجودة في المستخلص المائي للتربة إلا جزءاً بسيطاً من محتوى التربة الكلي من هذين العنصرين.

يشكل الكالسيوم الذائب، ومن بعده المغنيزيوم النسبة الأكبر بين الكاتيونات المختلفة في المستخلصات المائية لمعظم الترب ولاسيما ترب المناطق الجافة و

شبه الجافة. أما في ترب المناطق الرطبة، وخصوصاً الحامضية منها فتسود أيونات أخرى، وقد يكون الكالسيوم والمغنزيوم الذائبين من أقل الكاتيونات الذائبة وجوداً في مثل هذه الترب. هذا وتحتوي المستخلصات المائية للترب على تراكيز مختلفة من كل من الكالسيوم والمغنزيوم، وتعد التراكيز المقاربة لـ 10 ميلي مكافىء / ل بالنسبة للكالسيوم و لـ 5 ميلي مكافىء / ل بالنسبة للمغنزيوم في مستخلص العجينة المشبعة للتربة تراكيز عادية وملائمة لنمو معظم النباتات.

يمكن تقدير الكالسيوم والمغنزيوم في المستخلصات المائية والملحية للتربة وفي عينات المياه بطرائق عدة كطريقة المعايرة وطريقة الترسيب وطريقة التحليل باللهب و باستخدام جهاز الامتصاص الذري (A.A.S.). وسنتبع الطريقة الأولى لما تمتاز به من سهولة وسرعة ودقة.

٥-٤ - تعيين البوتاسيوم والصوديوم

Determination of potassium and Sodium

يعتبر البوتاسيوم من العناصر الأساسية الكبرى الهامة جداً بالنسبة للنبات ، وتحتوي معظم الترب على نسبة مرتفعة منه يمكن أن تصل إلى حوالي 2% ، ويوجد هذا العنصر في بعض المعادن الأولية ، والتي من أهمها الميكا (KAlSi₃O₁₀(OH)₂) (كالبيوتيت Biotite والموسكوفيت Muscovite والفلدسبار Feldspath) (كالأورثوكلاز Orthoclase والميكروكلين Microcline) ويعتبر الإيليت Ilite كمعدن ثانوي من أهم مصادر البوتاسيوم في التربة ، وتشكل هذه المعادن حوالي 95 - 90 % من بوتاسيوم التربة ، وهو غير صالح لإفادة النبات نسبياً حيث يتحرر البوتاسيوم منها ببطء نتيجة عمليات التجوية .

يشكل البوتاسيوم القابل للإفادة مباشرة في التربة Readily Available حوالي 1-2% من الكمية الإجمالية حيث يوجد في التربة إما بشكل ذائب (Soluble K)،

أو متبادل (Exchangeble K) ، ويمثل هذان الشكلان المصدر الأساسي لتغذية النبات ، وهما موجودان بحالة توازن مع بعضهما ، إذ يؤدي امتصاص النبات للبيوتاسيوم من التربة إلى تحرر كميات من البيوتاسيوم المتبادل للحفاظ على حالة التوازن .

تمتص بعض أنواع النباتات كميات مرتفعة نسبياً من البيوتاسيوم في التربة كنبات الفصه والبطاطا والذرة الصفراء والتبغ ، بينما يقل الإحتياج النسبي من هذا العنصر بشكل عام في حال الأشجار المثمرة والحبوب والسبانخ ، ويتم تقدير هذا العنصر في التربة بوساطة محلول 0.1 N من أسيتات الأمونيوم المتعادلة ، ومن المحتمل أن تظهر أعراض نقص هذا العنصر على النباتات إذا انخفض تركيزه في التربة عن 100 ppm .

يسبب ارتفاع تركيز الصوديوم في التربة ، سواء كان مدمصاً ، أو متبادلاً ، إلى ظهور أضرار كبيرة على النباتات ، حيث يعمل على بعثرة التجمعات الحبيبية في التربة ، ويؤدي إلى انخفاض نفاذيتها للماء والهواء ، وكذلك يلاحظ ارتفاع الـ PH ، وهجرة الغرويات من الطبقة السطحية للتربة ، وترسيبها في أفق ترسيب قلوي بشكل طبقات كثيفة غير نفوذه للماء ، تحد من انتشار الجذور . وتعمل الظروف القلوية على ترسيب كل من الكالسيوم والمغنزيوم على شكل كربونات ، كما تنخفض تحت هذه الظروف الإفادة النسبية من العناصر الصغرى .

يتم تقدير الصوديوم في التربة من أجل حساب النسبة المئوية للصوديوم المتبادل ESP ، والتي يتم حسابها من العلاقة :

$$ESP = \frac{Na}{CEC} \times 100$$

حيث :

ESP - النسبة المئوية للصوديوم المتبادل Exchange Sodium Percentage

Na - عدد مليمكافئات الصوديوم المتبادل في 100 غ تربة

CEC - سعة التبادل الكاتيوني Cation Exchange Capacity مقدره بالميليمكافىء / 100 غ تربة .

ويتعيين الصوديوم وسعة التبادل الكاتيوني يمكن تقدير مايسمى نسبة ، أو معدل ادمصاص الصوديوم SAR كمايلي :

$$SAR = \frac{Na^+}{\sqrt{\frac{Ca^{+2} + Mg^{+2}}{2}}}$$

حيث :

SAR - نسبة ادمصاص الصوديوم Sodium Adsorption Ratio

Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} - تراكيز الكاتيونات في لتر من محلول التربة .

وبما أن تقدير سعة التبادل الكاتيوني في الترب المالحه والقلوية يتطلب جهداً كبيراً ، فإنه يمكن الاعتماد على حساب قيمة SAR لمستخلص العجينة المشبعة التي تربط ما بين SAR و ESP بالعلاقة التالية :

$$ESP = \frac{(0.01475SAR - 0.0126)}{(0.01475SAR - 0.0126)} \cdot 100$$

ويحل هذه العلاقة تصبح :

$$ESP = \frac{SAR - 58.4}{SAR - 66.9}$$

إن تصنيف الترب المالحه والقلوية يعتمد وبالإضافة إلى حساب الموصلية الكهربائية للأملاح ، على معرفة النسبة المئوية للصوديوم المتبادل ، كما أن حساب SAR ، يعد من المؤشرات الهامة التي يتم اللجوء إليها عند وجود أملاح ذائبة بكميات كبيرة في التربة من أجل تشخيص القلوية . يؤدي ارتفاع ESP عن 15 إلى نشوء خطر القلوية في التربة .

٥-٥- تقدير العناصر الصغرى

Determination Of Microelements

مقدمة :

تتطلب النباتات تراكيز متوازنة من العناصر الغذائية في التربة ، وإن أي خلل في هذا التوازن ينعكس سلباً على النباتات .

إن تحقيق هذا التوازن الغذائي يكون أكثر صعوبة ، وتعقيداً في حالة العناصر الصغرى ، إذ أنها تتعرض أثناء وجودها في محلول التربة إلى الإدمصاص ، والتضاد ، أو غيرها من الظواهر ، حيث يتداخل تأثيرها مع عناصر غذائية أخرى ، سواء كانت من العناصر الكبرى ، أو الصغرى .

يهدف تحليل العناصر الصغرى في التربة إلى معرفة مدى إتاحتها للنبات ، وكذلك تأثيرها السمي عند تجاوزها حداً معيناً ، نتيجة للتلوث بالأسمدة ، أو المبيدات ، أو غيرها . وبما أن وجود هذه العناصر في التربة أقل بكثير مما هو عليه في حالة العناصر الكبرى ، فإنه يصبح من الضروري استخدام طرائق ذات كفاءة عالية لتحليلها .

وسنقتصر في هذا المجال على تحليل اثنان من العناصر الصغرى هما البورون ، والنحاس وذلك بما يتفق مع الأجهزة المتوفرة لدينا في المخبر (جهاز المطياف الضوئي Spectrophotometer) .

ملحق رقم (11)

بعض مشعرات الحمض - أساس

تغير اللون	مجال الـ pH	اسم الدليل
أحمر - برتقالي	4,4 - 3,1	برتقالي الميتيل Methyl orange
أصفر - أزرق	4,6 - 3,0	أزرق البروموفينول Bromophenol blue
أصفر - أزرق	5,4 - 3,8	أخضر البروموكريزول Bromocresol green
أحمر - أصفر	6,1 - 4,2	أحمر الميتيل Methyl red
أصفر - أزرق	7,6 - 6,0	أزرق البروموثايمول Bromothymol blue
أصفر - أحمر	8,4 - 6,8	أحمر الفينول Phynol red
أصفر - أحمر	8,8 - 7,2	أحمر الكريزول Cresol red
أصفر - أزرق	9,6 - 8,0	أزرق الثايمول Thymol blue
عديم اللون - أحمر	9,8 - 8,0	فينول فتالين Phenolphthalein
أصفر - أحمر	6,4 - 4,8	أحمر الكلوروفينول Chlorophenol red
أحمر - أزرق	8,0 - 5,0	عباد الشمس Litmus
عديم اللون - أزرق	10,5 - 9,5	ثايمول فتالين Thymolphthalein

المصطلحات العلمية

إنكليزي

عربي

A

Absorption	امتصاص
Absorption spectroscopy	تحليل الامتصاص الطيفي
Acidity	حموضة
Adsorption	ادمصاص
Adsorbed	مُدمص
Alkalinity	قلوية
Ammonification	نشدة
Analysis	تحليل
Anion	شرسبة ، أنيون
Ash	رماد
Atom	ذرة
Available	متاح ، قابل للإفادة
Auger	مسبر

B

Basic	قاعدي
Blank	شاهد
Buffering	وقائية ، فعل موقفي

C

Calcimeter	مكلاس ، جهاز تقدير الكربونات
Capacity	سعة
Cation	شرجبة ، كاتيون
Cation Exchange Capacity	سعة تبادل كاتيوني
Chelate	مركب مخلبي ، شيلات
Clay	طين

Colloid	غروي
Complexometric analysis	تحليل ترابطي
Concentration	تركيز

D

Density	كثافة
Digestion	هضم ، تهضم
Displacement	إزاحة
Dissociation	تفكك ، تشرد

E

Electrical conductivity	موصلية (ناقلية) كهربائية
Electrical conductance	توصيل كهربائي
Electrod	قطب
Electromotive force	قوة محرّكة كهربائية
Element	عنصر
Emission spectroscopy	تحليل الإرسال الطيفي
Equilibrium	توازن
Equilibrium constant	ثابت التوازن
Equivalence point	نقطة التكافؤ
Equivalent	مكافئ
Exchangeable	قابل للتبادل
Experiment	تجربة ، اختبار
Extract	مُستخلص
Extraction	استخلاص

F

Fertilizer	سماد
Field capacity	سعة حقلية
Filtrate	رُشاحة
Filtration	ترشيح

Fixation	تثبيت
Flame photometry	تحليل باللهب
Frequency	تردد

G

Gravimetric analysis	تحليل وزني
Gypsum	جبس ، جص

H

Hexa dentate	سداسي المخالب
Horizon	أفق
Humidity	رطوبة
Humus	دبال
Hydration	إماهة
Hydrolysis	حلمهة ، تحليل مائي

I

Indicator	دليل ، مُشعر
Inorganic	لاعضوي
Intensity	شدة
Ion	شاردة ، أيون
Ionization	تشرّد ، تأين

L

Labile	قابل للتحويل ، متغير
Lime	كلس ، جير
Litmus paper	ورق عبّاد الشمس

M

Mineral	فلز
---------	-----

Mole جزينة غرامية
Muffle furnace مرمدة

N

Neutralization تعديل
Nitrification نترجة
Normality نظامية ، أساسية

O

Organic عضوي
Oven فرن تجفيف
Oxidation agent عامل أكسدة

P

Permeability نفاذية
Photocell خلية ضوئية
pH value رقم ، قيمة الـ pH
Precipitation ترسيب
Profile قطاع ، مقطع

Q

Qualitative analysis تحليل كيميائي (وصفي)
Quantitative analysis تحليل كمي

R

Reagent كاشف
Redox reaction تفاعل أكسدة - إرجاع
Reducing agent عامل إرجاع
Resistance مقاومة

S

Salinity ملوحة

Sample	عينة
Saturated	مُشبع
Soil extract	مستخلص تربة
Solubility	إذابة ، إنحلال
Solution	محلول
Spectrophotometer	جهاز القياس الطيفي
Suspension	مُعلَّق

T

Titration	معايرة
Transmittance	إرسال ضوئي

V

Volumetric analysis	تحليل حجمي
---------------------	------------

W

Wave – length	طول الموجة
Wilting point	نقطة الذبول

المراجع References

أولاً - المراجع العربية

- 1 - أبو نقطة، فلاح (1995): علم التربة - الجزء العملي. منشورات جامعة دمشق.
- 2 - أبو نقطة، فلاح (1996): استصلاح الأراضي (2) . منشورات جامعة دمشق.
- 3- حبيب، حسن و السفرجلاني، عبد الرحمن و بطحة، عدنان (٢٠٠٦): أسس علم التربة و الجيولوجيا- الجزء العملي. منشورات جامعة دمشق.
- ٤ - الخطيب، محمد جمال و شمشم، سمير (٢٠٠٥): الكيمياء التحليلية (التحليل الكمي)- الجزء العملي. منشورات جامعة البعث.
- ٥ - ديب، بديع و الشوا، عبد الرزاق (1984): الخصوبة وتغذية النبات - الجزء العملي. منشورات جامعة دمشق.
- ٦ - عودة، محمود و السليمان، علي (٢٠٠٥): الكيمياء العامة - القسم العملي. منشورات جامعة البعث.
- ٧ - فارس، فاروق (1992): أساسيات علم الأراضي. منشورات جامعة دمشق.
- ٨ - قرواني، محي الدين ودرمش، محمد خلدون وقصاص، هناء والجاسم، فاطمة (1983): خصوبة التربة- الجزء العملي. منشورات جامعة حلب .
- ٩ - كردي، فؤاد و ديب، بديع (1981): كيمياء التربة وخصوبتها - الجزء النظري. منشورات جامعة دمشق .
- 10 - مطر، عبد الله و زيدان، علي (1983): المدخل العملي لمقرر خصوبة التربة وتغذية النبات. منشورات جامعة تشرين.

ثانياً – المراجع الأجنبية References

- 1 – Adam, A . W . (1990) : Soil Chemistry Practical . University of Wales, Aberystwyth .
- 2 – Bacso et al . (1972) : Talajtani Gyakorlatok . Agrartudományi Egyetem . Gödölo .
- 3 – Ballenger , R . ; di Gleria , J . (1962) : Talaj es Tragya Vizsgalati Modszerek . Mezogazd . Kiado , Budapest .
- 4 –Baranyai , F . ; Fekte , A . ; Kovacs , I . (1987) : A Magyarországi Talajtapanyag Vizsgalatok Eredmenyei , Mezogazd. Kiado , Budapest.
- 5 – Baruah , T . C . and Barthakur , H . P (1997) : A Textbook of Soil Analysis . Vikas Publishing House Pvt Ltd . New Delhi .
- 6 – Buzas, I. et al. (1988): Methods for Soil and Agrochemical Analysis. Mezogazd . Kiado , Budapest .
- 7- Gupta, P. K. (2000): Soil, Plant, Water and Fertilizer Analysis. Agrobios. India.
- 8- Jones, J. B. (2001): Conducting Soil Tests and Plant Analysis. CRC Press. London-New York- Washington, D.C.
- 9 – Klara , P . Y . (ed .) (1998) : Handbook of Reference Methods for Plant Analysis , CRC Press , Washington .
- 10 – Ministry of Agriculture , Fisheries and Food (1986) : The Analysis of Agricultural Materials . Reference Book . HMSO , London .
- 11 – Nawrodski Stanislaw (1972) : Badanie Materiátu Ros'linnego CZ . II . Plawy , Poland .
- 12 – Roszyk Eligiosz (1986) : Przewodnik do c'wiczen' Z Chemii rolniczej.
- 13 – Rowel , L . D . (1994) : Soil Science: Methods and Applications. Longman Scientific and Technical . London .
- 14 –Ryan , J . ; Garabet , S . ; Harmsen , K . and Rashid , A . (1996) : A Soil and Plant Analysis Manual Adapted for the West Asia and North Africa Region. ICARDA, Aleppo.
- 15 – Scullion , J . (1996) : Environmental Rehabilitation Practical . The University of Wales , Aberystwyth .
- 16 – Skowronski stefan i 1 nn (1980) : Metody Badni Laboratory – inych W stacjach chemiczno – Rolnischych . Czes'c' I . Badanie – gleb . putawy – poland .
- 17– Szucs . M . ; Kereszteni , B . (1983) : Talajtani Gyakorlatak . Agrartudományi Egyetem, Keszthely .