

مصادر الأخطاء في التحاليل

طرق التحليل المختلفة لا يخلو أي منها من بعض الأخطاء والتي يمكن تقسيمها إلى قسمين أساسيين من الأخطاء هما:

١- الأخطاء المحددة Determinate Error

تشير هذه الأخطاء التي يمكن تحديدها ومن المفترض أنه في كثير من الأحوال يمكن تجاوزها أو تصحيحها. مثل هذه الأخطاء يمكن أن تكون أخطاء ثابتة كما في حالة الأوزان الغير معيره أو أخطاء متغيره كما في حالة السحاحة الغير مدرجة تدريج صحيح إذ تعطي أحجام متباينة حسب موقع القياس بسبب عدم انتظام الحجم أو خطأ في التدرج مثلاً. تشمل هذه مجموعة كبيرة من الأخطاء التي يمكن حدوثها ويمكن تقسيمها إلى ما يلي:

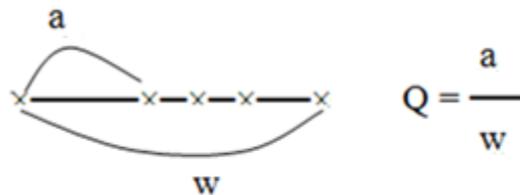
- أ- أخطاء الأجهزة..... مثال ذلك وجود خلل في دقة الجهاز وهذا يمكن تجاوزه من خلال إصلاح العطل و معايرة الجهاز.
- ب- أخطاء العاملين..... وتمثل هذه الأخطاء التي يرتكبها العاملين في مختبرات التحليل بسبب قلة في الخبرة ويمكن تجاوز ذلك من خلال الدورات التدريبية من أجل زيادة خبرة العاملين في المختبرات.
- ت- أخطاء في طريقة العمل.... وهذه تمثل أخطاء متباينة بعضها يحصل خلال العمل وبعضها بسبب عدم حسن اختيار الطريقة الملائمة الطريقة إضافة للمشاكل المحتملة التي يمكن حدوثها خلال العمل. وجود نموذج مقارنة هو أفضل أسلوب لمعالجة مثل هذه الأخطاء.

٢- الأخطاء الغير محددة Indeterminate Errors

هذه الأخطاء غالباً ما يطلق عليها بالأخطاء العرضية "أخطاء غير مقصودة" أو أخطاء عشوائية. مثل هذه الأخطاء تتضح من الفروقات البسيطة بين التحاليل للمكررات والتي يجريها نفس الشخص وتحت نفس الظروف. مثل هذه الأخطاء تتبع توزيع عشوائي ولذلك يمكن إن تعالج إحصائياً لاستقصاء النتائج الأكثر قبولاً من سلسلة من القياسات، من بين هذه الطرق الإحصائية هو الاختبار المسمى Q_{test}

رفض النتيجة Rejection of a result

في حالة وجود نتيجة يشك بصحتها فإنه يتم تفحص هذه النتيجة باختبار يطلق عليه ب Q_{test} حيث ترتب قيم مكررات تحليل نفس العينة تنازلياً ثم تحسب قيمة (a) وهذه تمثل الفرق بين القيمة المشكوك فيها وأقرب قيمة لها ثم تقسم هذه القيمة على قيمة (w) و التي تمثل الفرق بين أعلى قيمة و أوطأ قيمة و منها نحصل على قيمة Q. عندما تكون قيمة Q مساوية أو أكثر من القيم الجدولية فإن القيمة ترفض و يفترض أنه هنالك خطأ في حساب هذه القيمة و عكس ذلك عندما تكون قيمة Q المحسوبة أوطأ من قيمة Q الجدولية.


$$Q = \frac{a}{w}$$

مثال : القيم التالية تمثل تركيز الصوديوم في مستخلص تربة ملحية. أحد القيم مشكوك فيها؟ أحسب فيما إذا كانت هذه النتيجة هي خطأ غير مقصود؟ علماً أن قيم الصوديوم المقاسة لأربع مكررات من هذا المستخلص كانت كالآتي: 103 و 106 و 107 و 114 ملي مكافئ لتر⁻¹.

الحل: القيمة المشكوك بيها هي 114 لكونها تشكل أكبر فارق عن أقرب قيمة لها في حين بقية القيم هي أكثر تقارب من بعضها وهذا واضح عند ترتيب القيم و بشكل تنازلي و كما يلي:

$$114 \leftarrow 107 \leftarrow 106 \leftarrow 103$$

a: $114 - 107 = 7$
w: $114 - 103 = 11$
 $Q = \frac{7}{11} = 0.64$

ولما كانت القيمة المحسوبة (0.64) أقل من قيمة Q الجدولية (0.76) التي تقابل أربعة مكررات التي تلاحظ في الجدول ..) فإن القيمة المشكوك بيها لا ترفض و تعتبر صحيحة.

جدول : قيم Q الجدولية (Rejection Quotient) عند حدود ثقة ٩٠%

عدد المكررات	Q
3	0.94
4	0.76
5	0.64
6	0.56
7	0.51
8	0.47
9	0.44
10	0.41
∞	0.00

معنوية الأرقام SIGNIFICANT FIGURES

أن عدد الأرقام المعنوية يمكن أن يعرف بأنه "العدد الضروري من الأرقام المعبر على نتائج التحليل و الذي يتماشى مع دقة القياس" كل رقم يدل على كمية يمكن تحديدها، على سبيل المثال في القيمة 237 يكون لدينا 2 مئات 3 عشرات و 7 أحاد. الرقم صفر يمكن أن يكون جزء معنوي من القياس أو تستعمل فقط لوضع موقع نقطة الفارزة. أن عدد الأرقام المعنوية لا يعتمد على موقع نقطة الفارزة. مثال ذلك الرقم 92,067 فإنه مكون من خمس أرقام معنوية و بغض النظر عن موقع نقطة الفارزة. على سبيل المثال 92,067 مايكروميتر، 9.2067 سنتيمتر، 0.92067 نسي متر، و 0.092067 متر أن جميع القيم المشار إليها سابقاً لها نفس العدد من الأرقام المعنوية وهي تمثل طرق مختلفة للتعبير عن القياسات. الصفر بين نقطة الفارزة و 9 في الرقم الأخير يستخدم فقط لوضع نقطة الفارزة. لا يوجد شك فيما إذا كان الصفر بعد الفارزة يكون معنوي أو أنه يستخدم لوضع نقطة الفارزة. في حالة الرقم 727.0 فإن الصفر لم يستخدم لتحديد موقع نقطة الفارزة و لكنه جزء معنوي من القيمة. عندما يقع الصفر بين رقمين ليسا بصفر عندها سيكون ذي قيمة معنوية كما هو في حالة القيمة 92,067. في حالة الرقم 936,600 من المستحيل أن نتبين فيما إذا أحد الصفرين أو كلاهما قد استخدم لوضع نقطة الفارزة أو فيما إذا أنهما جزء من القياس.

مثال: حدد عدد الأرقام المعنوية في الأرقام التالية وحدد أي صفر هو معنوي

0.216 ، 90.7 ، 800.0 ، 0.0670

الحل:

0.216 : ثلاث أرقام معنوية

90.7 : ثلاث أرقام معنوية، الصفر معنوي

800.0 : أربعة أرقام معنوية، كل الأصفار هي معنوية

0.0670: ثلاث أرقام معنوية، الصفر الأخير هو معنوي

الضرب و القسمة Multiplication and Division

في العديد من القياسات تكون أحد الأرقام المقطرة غير موثوق منها تتضمنها الحسابات. هذه ستكون آخر قيمة للمعنوية، أي رقم يتجاوز هذه القيمة يكون عديم المعنى. في حالة الضرب أو القسمة فإن عدم الثقة بهذا الرقم سوف تستمر خلال العمليات الحسابية وبذلك سوف تحدد في عدد القيم المعنوية للنتيجة. القيم الأقل عدد في المعنوية يطلق عليها "**الرقم المفتاح Key number**". في حالة تماثل عدد الأرقام الأقل معنوية فانه القيمة التي تكون فيها الأرقام أقل قيمة وبغض النظر عن موقع الفارزة هي الرقم المفتاح.

مثال: أعطي الإجابة للعملية الحسابية التالية لأقصى عدد من الأرقام المعنوية كما حدد الرقم المفتاح.

$$\frac{35.63 \times 0.05300 \times 0.5481}{1.1689} \times 100 = 88.5470578$$

الحل:

الرقم المفتاح هو 35.63 . و الجواب يكون 88.55 ويكون عديم المعنى أن نستمر بالحسابات إلى أكثر من هذا المستوى من المعنوية وهنا يعتمد الرقم الخامس (7) لتدوير القيمة للرقم الرابع (4) حيث تصبح قيمتها 5 بدل 4.

حساب وتقييم النتائج Calculations and conclusions

أي تحليل يجب أن يجرى على الأقل لثلاث مكررات، فإذا كانت درجة التوافق للنتائج جيدة فإن هذا يمكن أن يستنتج منه أن النتائج هي لحد ما صحيحة. أن صحة accuracy و درجة توافق النتائج Precision توضح كما يلي:

- **صحة النتائج:** هي درجة التوافق بين القيمة المقاسة والقيمة الحقيقية. ولكون القيمة الحقيقية نادراً ما تكون معروفة، لذا فإن التعريف الأكثر منطقية هو " التوافق بين القيمة المقاسة والقيمة الصحيحة المقبولة".
- **درجة التوافق:** تمثل درجة التقارب في نتائج التحاليل المكررة و المقاسة لنفس العينة. الدقة (درجة التوافق) العالية لا تعني بالضرورة أن النتائج صحيحة. إذ لا يستبعد أن تكون النتائج غير صحيحة ولكن بنفس الوقت تتسم بدرجة توافق عالية بين المكررات، ولكن بما أن جميع القيم الحقيقية للتحاليل غير معروفة، لذا فإن درجة التوافق العالية تكون الفرصة كبيرة في أن تكون النتائج عالية الصحة.

طرق تعير صحة النتائج

يمكن اتباع احد الطرق التالية لتعير صحة التحاليل المستخدمة :

- (١) إضافة كميات قياسية إلى العينات المقاسة ثم معرفة الزيادة المتحققة ومقارنتها مع الكميات القياسية المضافة
- (٢) تحليل عينات قياسية معروفة التركيز مثال على ذلك العينات المجهزة من قبل National Bureau of Standards ثم معالجة النتائج إحصائياً (Stander deviation) لتقييم صحة الطريقة المستعملة.

Principles of Volumetric Analysis مبادئ التحليل الحجمي

تتميز الطرق الحجمية بكونها من الطرق السريعة وذات دقة عالية. في عملية التسحيح titration المحلول المراد اختباره يتفاعل مع كاشف يضاف بشكل محلول معروف التركيز. هذا المحلول يمثل محلول قياسي standard solution وهو بشكل عام يضاف من خلال السحاحة. وبما أن تركيز المحلول القياسي معروف وكذلك التفاعل الجاري بين المحلول القياسي والمادة المحللة فيمكن إذاً تقدير كمية المادة المحللة. متطلبات التسحيح هي ما يلي:-

- 1- يجب أن ينتج عن التفاعل مركبات نقية معروفة التركيب
- 2- يجب أن يكون التفاعل سريع
- 3- يجب أن لا تكون هنالك تفاعلات جانبية والتفاعل يكون متخصص. وفي حالة وجود أي تداخلات فيجب التخلص منها
- 4- يجب أن يكون هنالك تغير ملحوظ في صفات المحلول عند انتهاء التفاعل هذا التغير قد يكون في لون المحلول أو بعض الصفات الكهربائية مثل E_h أو pH أو EC أو في بعض الصفات الفيزيائية للمحلول
- 5- نقطة التكافؤ equivalence point تمثل أيضاً نقطة نهاية التفاعل end point التي عندها يمكن ملاحظة التغير في صفات المحلول
- 6- يجب أن يكون التفاعل كمي حيث يتجه التوازن للمركبات المتفاعلة إلى أقصى اليمين مما يمكن الحصول على الدقة المطلوبة من خلال ملاحظة التغير الواضح في صفات المحلول عند نهاية التفاعل. إما إذا كان التوازن لا يتجه إلى أقصى اليمين فهذا قد يعني بأن هنالك تغير مرحلي في المواد المتفاعلة والنتيجة مما يجعل من الصعوبة الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل.

المحاليل القياسية Standard solutions

يحضر المحلول القياسي بإذابة وزن معلوم ودقيق من مادة نقية يطلق عليها المادة القياسية الأولية primary standard وتخفف إلى حجم معلوم ودقيق باستعمال دوارق حجميه. البديل عند استعمال مادة غير كافية النقاوة فأن المحلول الناتج يقارن مع مادة قياسية أولية.

المادة القياسية الأولية يجب أن تتوفر فيها الشروط التالية:-

- 1- يجب أن تكون نقية 100% كما أن وجود الشوائب بنسبة 0.01 – 0.02% مقبول إذا كانت الدقة معروفة
- 2- يجب أن تكون ثابتة عند التجفيف. المادة القياسية الأولية تجفف دائماً قبل عملية الوزن (يستثنى من ذلك عندما تكون المادة متميعة)
- 3- يجب أن تكون متوفرة
- 4- يفضل أن يكون وزنها الجزيئي عالي
- 5- تحقق تفاعل مكتمل وسريع.

تصنيف طرق التحليل الحجمية Classification of volumetric analysis

طرق التحليل الحجمية يمكن أن تقسم إلى أربعة مجاميع رئيسية هي:-

- 1- تفاعل الحوامض مع القواعد
في هذه الطريقة يمكن الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل عن طريق:-

أ- استخدام الكواشف مثل الفينول فتالين phenolphthalein وكاشف الميثيل البرتقالي methyl orange

ب- عن طريق قياس درجة تفاعل المحلول بواسطة جهاز آل pH meter

٢- تفاعلات الترسيب

في هذه الطريقة يتم ترسيب العنصر (أو الأيون) المراد تقديره باستخدام محلول معايرة مناسب ويتم الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل من خلال ما يلي:

أ- التغير في لون المحلول باستخدام الكواشف المناسبة مثل potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$) عند تقدير الكلورايد (Cl^-) عن طريق ترسيبه بواسطة نترات الفضة.
ب- استخدام طرق آلية للكشف عن نقطة انتهاء التفاعل من خلال قياس إحدى الصفات التالية مثل EC أو E_h .

٣- التغير في لون المحلول

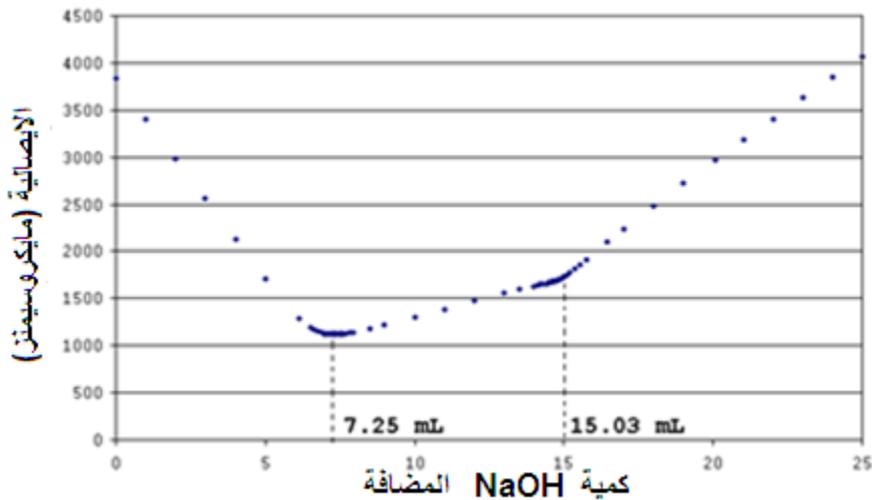
في هذه الطرق عند عبور نقطة التكافؤ يلاحظ حصول تغير في ألون حيث تستخدم كواشف مختلفة لهذا الغرض يمكن تقسيمها إلى ما يلي:

أ- كواشف اعتيادية مثل الفينول فتالين و المثيل البرتقالي
ب- كواشف معقدة مثل كاشف آل Eriochrome Black T (EBT)
ت- كواشف امتزاز Adsorption indicator مثل كاشف fluorescein و كاشف methyl violet

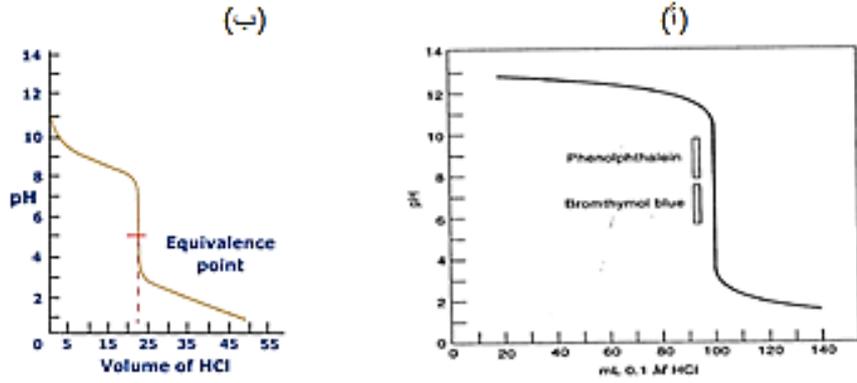
٤- طرق آلية

هنالك العديد من الطرق الآلية التي يمكن اعتمادها للكشف على نقطة نهاية التفاعل مثل:

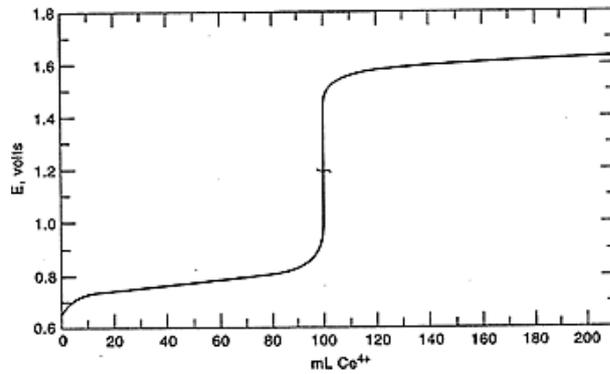
- قياس طبيعة التغير في الايصالية الكهربائية (EC) للمحلول أثناء عملية التسحيح مثال ذلك تسحيح خليط من حامض الهيدروكلوريك والخليلك مقابل هيدروكسيد الصوديوم (شكل).
- قياس طبيعة التغير في درجة التفاعل (pH) بواسطة جهاز آل pH meter للاستدلال على نقطة نهاية التفاعل مثال ذلك عند تسحيح الحوامض مع القواعد (شكل).
- قياس طبيعة التغير في الجهد الكهربائي للمحلول بواسطة جهاز قياس الجهد potentiometer مثال ذلك تسحيح Fe^{2+} مع Ce^{4+} (شكل)



شكل : التغير في الايصالية الكهربائية لخليط من حامض HCl و حامض CH_3COOH مسح مقابل NaOH



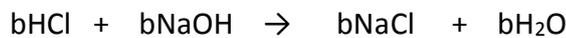
شكل : يوضح أ- تسحيح 100 مل من 0.1 M من NaOH مع 0.1 M من HCl
ب- تسحيح قاعدة ضعيفة (NH₄OH) مع حامض قوي (HCl)



شكل : يوضح منحنى تسحيح 100 مل من 0.1 M Fe²⁺ مقابل 0.1 M Ce⁴⁺

التسحيحات الرجعية Back – Titrations

بعض التفاعلات تتسم بكونها بطيئة وتتطلب بعض الوقت كي تكتمل ولذلك لا يمكن اعتماد التسحيح المباشر في عملية التقدير مثال ذلك تقدير محتوى التربة من معادن الكربونات . في عملية التقدير هذه تضاف زيادة من الحامض إلى عينة التربة. وبعد إعطاء وقت كافي للتفاعل كي يتم (حوالي 2 - 3 ساعة ويستدل على ذلك من الثبوت التقريبي لوزن العينة المعاملة) يتم تسحيح النموذج مع محلول قياسي قاعدي لمعرفة كمية الحامض المتبقية من تفاعل الحامض مع معادن الكربونات وكما هو موضح في التفاعلات التالية:



حيث تشير كل من α و b إلى الأوزان المكافئة للمواد المتفاعلة.

ميكانيكية عمل الكواشف

كواشف الامتزاز

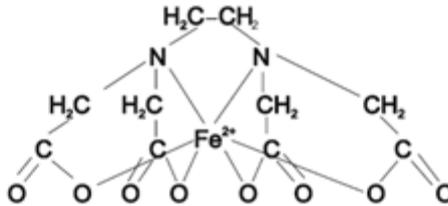
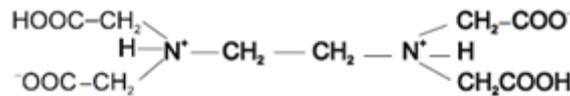
كواشف الامتزاز المستخدمة في طرق التحليل الوزنية التفاعل يحدث على سطح الراسب المتكون. الكاشف هنا عبارة عن صبغة تتواجد في المحلول بحالة أيونية عادةً بشكل ايون سالب (In⁻). ولتوضيح

ميكانيكية عمل الكاشف يجب أن نستذكر ميكانيكية تكون الراسب. مثلاً عند تسحيح Cl^- مع Ag^+ فإنه قبل نقطة التكافؤ توجد زيادة من أيونات الكلورايد لذا تكون ممتزة على الطبقة الأولى لبلورات AgCl المترسبة من محلول التوازن وهذه تتضاد مع أيونات الكاشف السالبة الشحنة. الطبقة الثانية (counter ions) الممتزة على سطح بلورات AgCl تتكون من الأيونات الموجبة المتواجدة في المحلول. عند تجاوز نقطة التكافؤ تكون هنالك زيادة من Ag^+ ولذلك هو الذي يشكل الطبقة الأولى وبذلك يصبح سطح الراسب مشحون بشحنة موجبة عندها سوف يمتاز الكاشف على سطح Ag^+ ليشكل بدوره الطبقة الثانية (counter ions). ولما كان لون الكاشف الممتز يختلف عن ما هو عليه عندما يكون حر في المحلول لذا فإن هذه الصفة تستخدم كدليل لانتهاؤ التفاعل من الأمثلة على هذه الكواشف هو كاشف fluorescein وكاشف methyl violet. الشكل التالي يوضح مراحل التفاعل:



كواشف المعقدات

المعقدات المستخدمة لهذا الغرض عبارة عن مواد عضوية لها اثنين أو أكثر من المجاميع القادرة على تكوين معقدات مع الأيونات المعدنية والتي يطلق عليها بالمواد المخلبية chelating agent. التسحيح مع المادة المخلبية يطلق عليه بال chelometric titration وهو نوع من أنواع complexometric titration. مثال على المركبات المخلبية المستخدمة في التسحيح هي ethylenediaminetetra-acetic acid disodium salt ($\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{-COOH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COONa})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (EDTA- Na_2) الكاشف المخلبي Eriochrome Black T (EBT) وهو كاشف نموذجي يحتوي على ثلاث بروتونات قابلة للتأين ولذلك يرمز له بالرمز H_3In . هذا الكاشف هو أصباغ من نوع O,O-dihydroxy azo type. يمكن استخدام هذا الكاشف في تسحيح Mg مع Al-EDTA . في هذه الطريقة تضاف كمية قليلة من الكاشف للمحلول وهذه تكون لون أحمر معقد مع جزء من Mg^{2+} . إما لون الكاشف المتواجد بشكل غير معقد هو أزرق. عندما يتم تسحيح جميع Mg^{2+} الحر فإن Al-EDTA تزيح Mg^{2+} من الكاشف مسببة تغير في لون المحلول من الأحمر الى الأزرق وكما هو موضح في المعادلة التالية:



شكل : جزيئة Al-EDTA في الأعلى وتناسق التركيب المخلبي لها مع Fe^{2+} في الأسفل

التفاعلات التي تتم وصولاً الى نقطة نهاية التفاعل تكون كالآتي:



١- تحليل التربة soil analysis

التربة هي المصدر الرئيس للمغذيات لنمو النبات . معرفة خصائص التربة ونوعيتها مهم جداً من اجل انتاج محصولي مستدام . التربة الصحية هي التربة التي يمكن تقييمها من خلال نوعية التربة والتي تتطلب تحاليل مفصلة لخصائصها الفيزيائية والكيميائية والحيوية والنبات او المحصول التي تقوم بإسناده . المغذيات الضرورية للنبات تشمل مغذيات كبرى (Macronutrients) (النتروجين والفسفور والبوتاسيوم والكالسيوم والمغنيسيوم والكبريت) ومغذيات صغرى (Micronutrients) (الحديد والزنك والمنغنيز والمولبدنم والنحاس والبورون والنيكل والكلور) وكافة هذه المغذيات بالمستوى نفسه من الضرورية للنبات الا انها تختلف في الكميات المطلوب إضافتها وفي تراكيزها داخل النسيج النباتي . ومن المهم تقويم قابلية التربة على تجهيز هذه المغذيات لإكمال النقص من خلال التسميد ولذا تعد مختبرات تحليل وفحص التربة العصب المركزي في ادارة المغذيات وانظمة الانتاج الزراعي . وهنا سيتم التركيز على الصور الجاهزة Available Forms او يطلق عليه بالجاهزية الحيوية Phytoavailable من هذه المغذيات في التربة وفي بعض الاحيان نحتاج الى التقدير الكلي للعنصر المغذي Total Test في التربة كما هو الحال بالنسبة للنتروجين .

تفاعل التربة Soil pH وقابلية التربة على تبادل الايونات الموجبة CEC ومادة التربة العضوية SOM فضلاً عن خصائص التربة الفيزيائية والحيوية جميعها ذات ادوار مهمة في التأثير في جاهزية العناصر المغذية وتحولات العناصر في التربة وفقدانها وكفاءة استعمالها ولذا التقييم لكل هذه المعالم مهم في تقييم نوعية التربة للإنتاج الزراعي .

جمع عينات التربة Soil sampling

في البداية لا بد من القول ان كل برامج فحص تربة يشمل على عناصر اساسية :

- ١- جمع العينات ونقلها وتحضيرها
- ٢- التحليل
- ٣- تفسير نتائج التحليل
- ٤- التوصيات

ولكي يكون فحص التربة ناجحاً يجب ان ينفذ بشكل جيد آخذين بنظر الاعتبار الغرض الذي من اجله يتم فحص التربة كي تتخذ الخطوات اللازمة للحصول على نتائج ذات دقة عالية .

جمع عينة تربة ممثلة لكل مساحة الحقل المطلوب فحصه والتعرف على التاريخ الاداري للحقل يعد الخطوة الرئيسية في اي برنامج لفحص التربة . هذا فضلاً عن ضرورة التعامل مع العينة بعد جلبها الى المختبر بدرجة من الدقة من اجل تجنب التلوث والتغيير في تركيز العناصر والمعادن ، وهذا التغيرات ينتج عن الخزن غير الجيد او استعمال تقنية غير صحيحة لتحضير عينة التربة للتحليل (التجفيف ، الطحن ، النخل).

يشير M. L. Jackson في كتابه التحليل الكيميائي للتربة الى الفقرة التالية " *The analysis can be no better than the sample* " والتي تؤكد بوضوح أهمية دقة أخذ عينات التربة والتي بخلافها وبغض النظر عن دقة التحاليل المطلوبة فإن النتائج المستحصلة سوف تكون عديمة الفائدة ان لم يحسن الباحث أخذ العينات المناسبة التي يشترط بها أن تكون ممثلة للحقل وللحالة المراد التحقق منها.

أن مصادر التباين في التحليل الكيميائي يمكن أن تقسم الى مايلي :-

- (١) التباين بين العينات المأخوذة من نفس عينة التربة، ويطلق على هذا الخطأ "الخطأ الناجم عن أخذ العينة Sampling error".
- (٢) التباين في الناتج بين أجزاء العينة Subsampling error لنفس عينة التربة "الأخطاء في اجزاء العينة Subsampling error".
- (٣) التباين في التقديرات الكيميائية لنفس أجزاء العينة "الخطأ في التحليل analytical error".

هنالك العديد من الاجراءات التي من خلالها يمكن تقليل الخطأ او التباين المشار اليه في الفقرة 2 و 3 في حين يكون المصدر الاساسي للتباين في النتائج يعزى للسبب الاول وهو التباين في عينات التربة المأخوذة. كي يمكن تمثيل الحقل وبشكل مناسب يؤخذ عدد مناسب من العينات التي تمزج مع بعضها البعض لتكون عينة واحدة (عينة مختلطة composite soil sample). عند أخذ عينات مختلطة يجب ملاحظة مايلي:

- (١) تماثل أبعاد عينات التربة (Core sample) المأخوذة من الحقل،
- (٢) أن تكون هذه العينات مأخوذة عشوائياً وبالطريقة الموصى فيها بهذا الخصوص،
- (٣) أخذ عدد كافي من العينات كي تمثل الحقل تمثيل مناسب،
- (٤) الابتعاد عند أخذ العينات عن كل المناطق التي تعرضت فيها التربة للتلوث أو التأثير بمؤثرات غير طبيعيه (مثلاً الشوارع، مواد البناء، ملوثات كيميائية،..... الخ)،
- (٥) عينات التربة المستخدمة لتكوين عينة مختلطة يجب أن تكون مأخوذة من موقع متجانس بخصوص الصفة الصفة المراد دراستها وبخلافه يجب تقسيم الحقل.

برنامج اخذ عينات فعال والتعامل الجيد مع العينة يتطلب فهم جيد لمصادر التباين الطبيعية في التربة ومعرفة الطريقة المثلى لاخذ العينة وعمق اخذ العينة والوقت من السنة لاخذ العينة وادوات اخذ العينات ومصادر الاخطاء. وتؤخذ العينات لأغراض مختلفة وعلية تستعمل طرائق تحليل مختلفة ومتعددة لتفي بالغرض الذي من اجله جُمعت العينة . والأخطاء التي تقع في جمع العينات تفوق في الكثير من الاحيان الاخطاء الناجمة عن التحاليل . واذ لم تكن العينة ممثلة بشكل جيد للتربة او الارض المطلوب دراستها فإن نتائج التحليل لن تعكس الحالة الصحيحة للتربة وبالتالي القرارات الادارية التي ستبنى ستكون غير كفوءة .

بشكل عام اذا كانت تربة الحقل متجانسة يمكن اخذ ١٥-٢٠ عينة من الحقل ككل وتخلط على قطعة نظيفه من النايلون ومن ثم يؤخذ منها عينة ممثلة او مركبة Composite . اما اذا كانت تربة الحقل عالية التباين فيمكن هنا تقسيم الحقل الى اكثر من جزء حسب التجانس وتؤخذ العينات من كل جزء وتعامل بشكل منفصل وهذا ما يطلق عليه باخذ العينة على اساس الموقع وليس الحقل ككل Site specific . ومن المهم تجنب خطوط السماد والمخلفات العضوية والأسيجة واستعمال طريقة الزكراك او التربيغات في اخذ العينات والاهم هو ان تكون العينة ممثلة للحقل ككل.

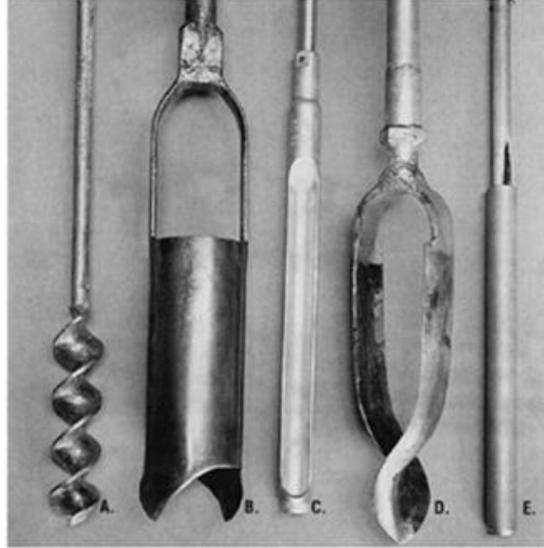
ولذا موضوع اخذ العينات ليس بالموضوع السهل ويحتاج الى خبرة كبيرة وفي الوقت الحاضر تستعمل انظمة معينة مثل نظام المعلومات الجغرافية (GIS) Geography information System ونظام تحديد الموقع العالمي (GPS) Global Positioning System او نظام تحديد الموقع وإستعمال المنوال Mode الذي يعبر عن مدى تكرارية الرقم بدلاً من اخذ المعدل والهدف من هذا كله ان تكون العينة ممثلة للمجتمع (الارض) التي اخذت منه .

ويعد العمق (عمق التربة) التي تؤخذ منه العينة من اكثر العوامل اهمية مع ان العمق يرتبط بعمق جذور المحاصيل المختلفة ، وبشكل عام وللحوص الروتينية للتربة يستعمل عمق ٠-٢٠ سم و احياناً الى ٣٠ سم ، اما في بساتين اشجار الفاكهة فالعينات تؤخذ لأعماق تصل الى ١٠٠ سم (على اساس ان هذه الاعماق هي الاعماق الفعالة للجذور في إمتصاص الماء والمغذيات) .

اما وقت اخذ العينة فيمكن ان يؤخذ في اي وقت من السنة الا انه يفضل ان يؤخذ قبل مدة من اخذ القرار الاداري المناسب ولاسيما في حالة اضافة المصلحات للتربة والأسمدة والتي تتطلب مدة زمنية للتوازن او التحلل فهناك مدة بين ٣-٦ شهور قبل الزراعة يفضل ان يكون قد تم اخذ العينة فيها . وهناك استثناءات لاخذ العينات أثناء نمو المحصول عندما يكون محتوى العناصر المغذية من المحتمل ان يتعرض للإجهاد وهنا وفي حالة وجود النقص يمكن اضافة السماد بشكل تلقيم band او ring او موقعي positioning او localized بجانب النبات القائم side dress ، وكما يفضل ان تؤخذ العينات بالوقت نفسه من السنة لتجاوز التغيرات وعلى ان لا تزيد المدة عن سنتين بين اخذ عينات واخرى. ومن المهم تفادي جمع العينات بعد إضافة الاسمدة .

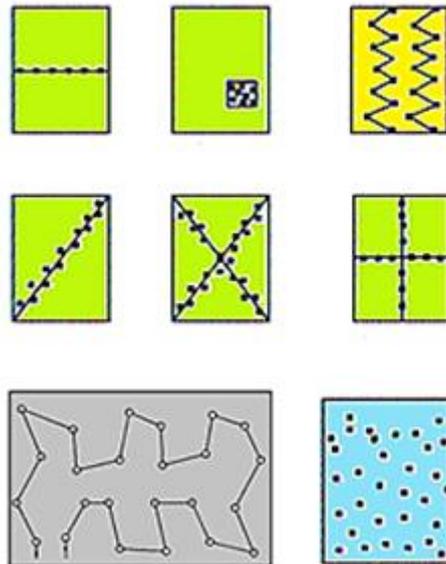
اما موضوع التعامل مع العينات والتي تشمل خلط العينات لعمل عينة مركبة واكياس حفظ العينات او القناني وقبل هذا ادوات اخذ العينات والتجفيف بعد النقل والطحن والمناخل كلها امور مهمة ويجب الاعتناء بها لتجنب التلوث . وبشكل عام يفضل استعمال مواد غير قابله للصدأ (Stainless steel) أو البلاستيك كما يفضل نقل العينة بسرعة الى المختبر وتجفيفها الى درجة حرارة بحدود ٥٠ ٥٠ م^o او التجفيف بالشمس يكون كافياً لتجاوز حدوث تغيرات في المغذيات لاسيما بالنسبة للنتروجين وتحولاته .

المتطلبات لأخذ العينات من مقد التربة تتضمن المساحي spades لحفر حفرة المقد، بريمة تربة soil augers، واحدة صغيرة يمكن بواسطتها أخذ عينات لفحص التربة للطبقة السطحية، وأخرى كبيرة تمكنا من الحصول على عينات عميقة فن التربة. البريمة الاسطوانية closed – cylinder type auger – وجد أنها مناسبة لأخذ عينات التربة الجافة والرملية (شكل). كما يتطلب توفير أكياس ورقية لوضع العينات، وأقلام خاصة لوضع العلامات المناسبة يحدد فيها موقع وعمق العينة، التاريخ، وأسم القائم بالعمل.



شكل : تصاميم مختلفة من الاوكر حسب طبيعة عينة التربة التي يتطلب أخذها

الطريقة المقترحة لجمع عينات التربة هي طريقة الزكزاك zigzag (Z) حيث تشمل كل عينة مختلطة ما بين 10 - 30 عينة تربة. شكل () يوضح طريقة أخذ العينات، قد يلاحظ في الحقل صفة واحدة أو أكثر يتطلب دراستها بأمعان، مثال ذلك وجود بقعه تتصف بتراكم الاملاح أو كربونات الكالسيوم أو المادة العضوية، أو كونها قد فقدت الطبقة السطحية من المقد أو وجود طبقة صماء في السطح أو الطبقات التحتية أو وجود نباتات يلاحظ عليها لون شاحب للأوراقها الخ. في هذه الحالة يؤخذ من 10 - 30 عينة يفصل ما بينها ما لا يقل عن 2 متر بين عينة وأخرى، وتمزج للحصول على عينة مختلطة على حده. عينات التربة التحتية تجمع من مقعد التربة تحت الموقع A1 و Ap ولعمق متر واحد حيث يتم الحفر بواسطة المسحاة.



شكل : طريقة أخذ عينات التربة، الاصفر بطريقة z للحقل الغير متجانس، الاخضر طرق مختلفة في حالة تجانس الحقل، الازرق الطريقة المثالية لاخذ العينات. اللون الرصاصي طريقة الانتقال بالحقل.

التعامل مع عينات التربة مختبرياً Handling soil samples in the laboratory

يتضمن التعامل مع العينات في المختبر كل من العمليات التالية: التجفيف و الطحن و النخل و المزج و التجزئة و الوزن ثم الخزن.

التجفيف Drying

عينات التربة عادة ماتجفف جزئياً (حتى تفقد خاصية الالتصاق) وفي درجة حرارة تتراوح من 25 وألى 35 درجة مئوية ، و رطوبة نسبية من 20 الى 60 % . العديد من التقديرات لانتأثر معنوياً بالتجفيف هوائياً في المختبر كي يمكن تخزينها. التجفيف في الفرن يمكن أن يتسبب في تغير مهم في بعض صفات العينة لذا لا يوصى بطريقة التجفيف هذه. التجفيف له تأثير قليل على محتوى التربة الكلي من النتروجين في حين محتواها من النترات يتغير مع الزمن و بتغير درجة الحرارة. كما أن التجفيف بدرجات حراره عالية يؤثر في أعداد الاحياء المجهرية. كما أن زياده درجة الحرارة قد تتسبب في تحرر أو تثبيت البوتاسيوم اعتماداً على طبيعة المصدر الاصلي للبوتاسيوم المتبادل. لقد وجد أنه تحت هذه الظروف أن مستوى البوتاسيوم يزداد إذا كانت مستوياته الاصلية أقل من 1 ملي مكافئ / 100 غم تربة (1 سنتي مول كغم⁻¹) والعكس بالعكس. لقد وجد أن شدة هذا التأثير يعتمد على طبيعة المعادن الطينية في التربة. إما التجفيف المفرط للتربة بالفرن فإنه يؤثر في جاهزية معظم المغذيات الموجودة بالعينة ولذا يجب تجنبه في حين التجفيف الهوائي هو الذي يوصى به. تقدير كل من النترات و النتريت و الامونيا يجب أن يتم في عينات جلبت مباشرة من الحقل وغير مجففة. مثل هذا الاسلوب يوصى به في تقدير أيونات أخرى مثل الحديد والمنغنيز الجاهز والمتبادل، فعالية أيونات الهيدروجين و البوتاسيوم الجاهز و الفسفور المستخلص بالحامض والجاهز غيرها. القيم المقدره بهذا الاسلوب تحسب على أساس الوزن الجاف من خلال احتساب رطوبة التربة في عينة منفصلة.

طحن عينات التربة Grinding of soil samples

يتم سحق عينات التربة بلطف بواسطة مطرقة خشبية أو من البلاستيك ويجب تجنب سحق حبيبات الرمل الاولية والحصى .

نخل عينات التربة Sieving of soil samples

مجمل العينة الممثلة المأخوذه من الحقل وهي بحالتها الرطبة تمرر من منخل قطر فتحاته 6 ملم (4 مش/أنج) عن طريق فركها بالاصابع. يمكن أبدال المنخل بأخر قطر فتحاته 4 ملم في حالة سهولة تكسر حبيبات التربة الى أجزاء أنعم. وعادة تهمل قطع الحجارة والحصى طالما كانت نسبتها أقل من 1% في طبقة المحرات. أن الحجم المثالي للعينة التي تجمع من المنخل الذي قطر فتحاته 6 ملم هو حوالي لتر واحد ومن ثم تجرى عملية الطحن والنخل المتعاقب لحين الوصول الى العينة المطلوبة. جدول() يوضح العلاقة بين قطر فتحات المنخل المستعمل والحد الأدنى لحجم أو وزن العينة المطلوب، علماً أن حجم أو وزن العينة المثالي المطلوب يجب أن لا يقل عن 3 الى 4 مرات أكبر من الحد الأدنى المشار اليه في هذا الجدول. في حالة طحن ونخل العينة الى الحجم المطلوب فإن الجزء الخشن المتبقي فوق المنخل يجب إعادة طحنه و نخلة من جديد حيث تكرر هذه العملية لحين مرور جميع العينة من خلال المنخل عدا الصخور أو المخلفات العضوية المتبقية في المنخل.

جدول() يوضح العلاقة بين قطر فتحات المنخل المستعمل والحد الأدنى لحجم أو وزن العينة المطلوب

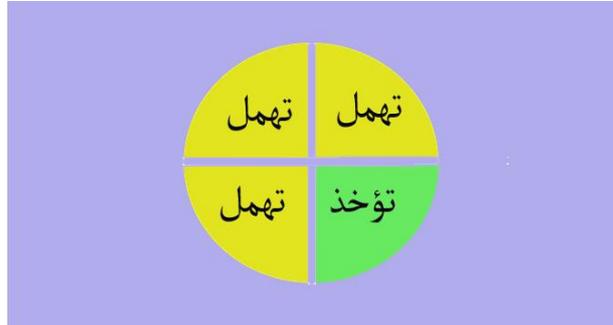
حجم المنخل الفتحات الاعتيادية		أدنى عينة	
		الحجم سم ³	الوزن غم
ملم	مش (بشكل تقريبي)		
٦	٤	١١٢	١٤٦
٤	٦	٣٤	٤٤
٢	١٠	٤,٢	٥,٣
١	٢٠	٠,٥٢	٠,٦٨
		ملم ³	ملغم
٠,٢٥	٦٠	٨,٢	١٣
٠,١٦	١٠٠	٢,١	٢,٧
٠,١	١٤٠	٠,٥٢	٠,٦٨

مزج عينات التربة Mixing of soil samples

توضع العينة على قطعة قماش أو نايلون مربعة وتقلب من زاوية إلى الزاوية التي تقابلها من 5 إلى 10 مرات على الأقل اعتماداً على حجم العينة.

تجزئة العينة Partition of the sample

يتم تجزئة العينة بطريقة التربيع Quartering وكما هو موضح في الشكل التالي (شكل)



شكل : أخذ العينات بعد مزجها جيداً بأخذ ربع الكمية (Quarter)

وزن العينة Weighing

العينة قد تستعمل بالكامل (مثلاً تقدير العناصر في مستخلص العجينة المشبعة) وقد يتطلب أخذ أوزان معينة والتي دقة أي منها تعتمد على نوع التحليل المطلوب. قد يستعاض في بعض التحاليل بأخذ حجم محدد وهنا فإن الحجم المستخدم يجب أن لا يقل عن 1000 مرة بقدر فتحات المنخل المستخدم لجمع العينة.

الخطوات المتبعة في التحليل Steps of analysis

تتضمن خطوات التحليل سلسلة من الاجراءات المتتابعة وهذه تتضمن مايلي:

(١) خطة التحليل Plan of analysis إذ قبل البدء في أي عملية من عمليات التحليل الكمي يجب أن يؤخذ في الاعتبار النقاط التالية:

(أ) ماهي المعلومات المطلوبة من التحليل؟

(ب) ماهي التحليلات التي يتطلب إجرائها للحصول على هذه المعلومات؟

(ج) أي من طرق التحليل يفضل استخدامها؟ لكون اختيار طريقة تحليل معينة يجب أن يقرر بعد دراسة ومقارنة دقيقة للطرق المختلفة ويتم الاختيار النهائي للطريقة التي تتسم بالدقة المطلوبة مع الأخذ بنظر الاعتبار بساطة الطريقة وتيسر الامكانيات الخاصة بها. حسن الاختيار يتطلب من القائم بعملية التحليل أن يكون على اطلاع جيد بمعظم الطرق المتاحة مع معرفة جيدة ايضاً بمميزات كل طريقة (محاسنها ومساوئها ومتطلباتها) عند ذلك سوف يتمكن في انتقاء الافضل من بينها.

(٢) أخذ العينات وتجهيزها للتحليل

(٣) تحليل العينات

حالة العناصر في التربة

التربة خليط من مركبات معدنية والتي تكون التركيب الاساسي لمادة التربة في معظم ترب العالم ومركبات عضوية تتفاوت نسبتها من اقل من ١% في معظم ترب المناطق الجافة والشبة جافة وقد ترتفع نسبتها لتكون معظم مادة التربة كما هو الحال في بغض الترب العضوية. كما يوجد في التربة ماء وهواء.

العناصر الداخلة في تركيب مادة التربة توجد بصيغ مختلفة يمكن تلخيصها بالانواع التالية:

- (١) الصيغ الذائبة بالماء والتي يمكن تقديرها في المستخلصات المائية لمادة التربة مثل مستخلص العجينة المشبعة والمستخلصات الأخرى.
 - (٢) الصيغ المتبادلة والتي تكون متمزة على أسطح الحبيبات المعدنية والعضوية وخصوصاً الدقائق الغروية لما تتميز به من مساحة سطحية عالية وهذه يمكن أستخلاصها بأملاح متعادلة مثل خلات الامونيوم.
 - (٣) الصيغ المثبتة وهذه تمثل العناصر المثبتة في مواقع يصعب أزاحتها بالأملاح المتعادلة وتكون جاهزيتها قليلة للنباتات بالمقارنة مع الصيغ ١ و ٢. هذه الصيغ عادةً تقدر بأزاحتها بأملاح قوية (ذات حموضة أو قلوية عالية اعتماداً على نوع العنصر المراد تقديره).
 - (٤) الصيغ التي تكون جزء من التركيب المعدني أو العضوي وهذه تقدر عادةً بعد عملية هضم التربة او المادة العضوية وتقديرها في مستخلصات الهضم.
- على ضوء ماتم الاشارة اليه سابقاً يمكن أن نقسم طرق الحصول على مستخلص التربة من العناصر الى مايلي:

- (١) بدون تحطيم مادة التربة: في هذه الطرق تستخدم مستخلصات مختلفة اعتماداً على نوع التحليل المطلوب. وأن هذه المستخلصات لاتؤدي الى اذابة مادة التربة. مثال ذلك تقدير العناصر الذائبة والمتبادلة والجاهزة وال pH..... الخ. والتي تمثل الحالة المشار اليها سابقاً في الفقرة ١ و ٢ و ٣.
- (٢) بعد تحطيم وأذابة مادة التربة بالكامل وهذا مايتطلب القيام به في التحاليل من النوع ٤ المشار اليها سابقاً.

اما تفسير النتائج Interpretations of Results

هو الربط الكمي بين نتائج تحليل التربة الى احتمالية استخدام الفعالية الادارية المطلوبة للحصول على النتائج المرغوبة. بالنسبة للخصوبة مثلاً هو الربط بين كمية الانتاجية بدون اضافة الاسمدة مثلاً والفائدة من اضافة الاسمدة للوصول الى افضل انتاج اعتماداً على نتائج التحليل. كذلك يفضل ربط نتائج التحليل مع بعض معالم استجابة المحصول وتحليل ذلك احصائياً مثل العلاقة بين نتائج التحليل وتقسيم الحقل الى استجابة مؤكدة ومحتملة ولاتوجد استجابة .

التوصيات Recommendations

من أجل عمل توصية اعتماداً على فحص التربة يجب ان تعامل بيانات الفحص مع العوامل الاخرى مثل المناخ والاقتصاد وعمليات ادارة التربة والمحصول والقابلية الادارية لمستخدم فحص التربة واي اعتبارات من قبل حماية البيئة.

معنى جاهزية المغذيات

عدد كبير من المغذيات في التربة يكون قابل للتجهيز للنبات وغرض تحليل التربة هو تقدير هذه المغذيات وبالذقة المطلوبة قدر الامكان. المغذيات الموجودة في محلول التربة تكون جاهزة ببسر للإمتصاص من قبل جذور النباتات الا ان كميتها غير كافية لإسناد نمو النبات. وعند إستنزاف المغذيات من محلول التربة يتم إعادة تعويضها من اوجه التربة الصلبة وهذه تتم من خلال تفاعلات التحلل والتحرر وعكس الامتزاز والاكسدة والاختزال والتحلل المائي او تفاعلات المعدنة التي تنفذ من قبل الاحياء المجهرية للتربة. ومع هذا ليس من السهولة قياس الكمية الفعلية من المغذي الجاهزة للنبات بسبب اختلاف في طرائق الإستخلاص وهناك محاولات جادة كي تكون الكمية المستخلصة هي الكمية التي تستطيع الجذور امتصاصها او بتعبير آخر محاولة جعل المستخلص يحاكي جذور النبات قدر الامكان. عملية انتقال الايونات من اسطح التربة المختلفة الى اسطح الجذور ونوع المغذي هل هو متحرك او عديم الحركة في التربة وكذلك الظروف البيئية المحيطة وتأثيرها في عملية الامتصاص. خصائص التربة الكيميائية والفيزيائية كلها عوامل متداخلة تؤثر في موضوع الجاهزية. والشئ المهم هو ان يكون هناك علاقة ارتباط جيدة بين المستخلص المستعمل وكمية المغذي الممتص من قبل النبات. ولهذا اختلاف طريقة الاستخلاص والتقدير والتخفيف كلها عوامل تؤثر في الكمية المستخلصة ومن ثم تكون التوصية مختلفة. وهنا من المهم ان تكون الطريقة المستعملة مناسبة للتربة المعينة. ومثال ذلك هناك عدد من الطرائق لإستخلاص الفسفور الجاهز في التربة الا ان من بين افضل الطرائق الكيميائية للترب الكلسية.

التبادل الايوني والايونات القابلة للإستخلاص Ion Exchange and Extractable Cations

عملية التبادل الايوني عملية متعكسة يتم فيها ابدال ايون موجب (احياناً سالب) ممسوك على سطح صلب بأيون آخر في المحلول وعند وجود سطحين صلبين يمكن ان يتم التبادل بينهما بشكل مباشر. في معظم الترب الزراعية تعد سعة التبادل للأيونات الموجبة (سعة التبادل الكاتيوني CEC) هي السائدة والاكثر اهمية من التبادل للأيونات السالبة (التبادل الانبوني AEC). وهناك بعض الترب الحاوية على كميات عالية من هيدروكسيد الحديد الجثايت Goethite وهيدروكسيد الالمنيوم الجبساييت Gibbsite في بعض آفاق الـ Oxic horizons او الافاق التحتية لترب الاوكسي سولز Oxisols تتميز بإحتواءها على نسب متساوية من CEC و AEC (صافي الشحنة = صفر) او شحنة موجبة صغيرة (SSLMM,2004).

السعة التبادلية للأيونات الموجبة : Cation exchange capacity

المجموع الكلي للأيونات الموجبة المتبادلة تدعى بسعة التربة على تبادل الايونات الموجبة (CEC) او مقياس للكمية الكلية للشحنات السالبة لكل وحدة وزن للمادة. وكلما كانت التربة ذات سعة تبادل عالية يعني انها لها القابلية على مسك الايونات الموجبة. ويمكن التعبير عنها بوحدات الملي مكافئ لكل 100 غم تربة (me/100 g soil) او سنتي مول للشحنات الموجبة لكل كغم تربة (cmol₊ Kg⁻¹ soil) والتي تساوي رقمياً الملي

مكافئ لكل 100 غم تربة . السعة التبادلية للتربة تعتمد على نوع الطين والمادة العضوية للتربة والجدول يبين بعض قيم CEC الشائعة لبعض مكونات التربة .

جدول قيم CEC لمكونات تربة مختلفة

SOIL COMPONENT	CEC (Cmole (+)Kg ⁻¹ soil
Organic Matter	200-400
Amorphous clay	160(at pH8.2)
Vermiculite	100-150
Montmorillonite	60-100
Halloysite 4H ₂ O	40-50
Illite	20-40
Chlorite	10-40
Kaolinite	2-16
Halloysite 2H ₂ O	5-10
Sesquioxides	0

وهناك عدد من الطرائق تم تطويرها لتقدير الـCEC وهي تختلف حسب طبيعة الايونات الموجبة المستعملة وتركيز الاملاح والـpH المستعمل للتوازن .

وفي الترب الجبسية والكلسية تبرز عدد من العوامل المؤثرة في دقة تقدير صفة سعة التبادل الكاتيوني . ومن الاسباب الكامنة وراء هذا التأثير في دقة النتائج :

➤ الاثر المباشر للكالسيوم الناتج من تحلل كاربونات الكالسيوم وكبريتات الكالسيوم (على الرغم من قلة نوبانيتها) يمكن ان تؤثر في دقة النتائج (لاسيما في التحاليل الكمية عند استعمال محلول كلوريد الكالسيوم في اي مرحلة من المراحل لقابليته على نوبانية معادن الكاربونات (مهما كانت كميتها) واستبداله بكلوريد الباريوم قليل او معدوم التفاعل مع الكاربونات .

الاثر غير المباشر الناجم عن تغليف معادن الكاربونات للمعادن الطينية المختلفة او لأسطح التربة القابلة للتبادل مما يؤثر في المساحة السطحية للتبادل

طريقة باور وآخرون ،1952 (Bower , et al ,1952) (مذكورة في بشور والصايغ ،2007)

و يمكن تلخيصها كما يأتي:

الاجهزة :

- جهاز طرد مركزي (سنترفيوج centrifuge)
- انابيب جهاز الطرد المركزي حجم 50 مللتر
- رجاة ميكانيكية (شيكور shaker)
- جهاز مقياس اللهب Flame photometer التي يتضمن البروبين والليثيوم والصوديوم .

المواد :

- محلول خلات الصوديوم NaOAC 1.0 مولاري : يذاب 136.08 غم من خلات الصوديوم الثلاثي في الماء المقطر ويكمل الحجم الى 1 لتر وتضبط درجة تفاعل الـpH الى 8.2 .
- ايثانول 95%

- محلول خلات الامونيوم NH_4OAc 1.0 مولاري : يذاب 77.09 غم من خلات الامونيوم في الماء المقطر ويكمل الحجم الى لتر بالماء المقطر وتضبط درجة تفاعل الـpH الى 7.0 ويضاف 57 مللتر من حامض الخليك المركز الى 700 مللتر من ماء مقطر في دورق سعة لتر ثم يضاف مع التحريك المستمر 68 مللتر من هيدروكسيد الامونيوم المركز ويكمل الحجم الى لتر وتضبط درجة تفاعل الـpH الى 7.0 بالهيدروكسيد او حامض الخليك .
- تحضير محاليل قياسية للصوديوم : يذاب 5.845 غم من كلوريد الصوديوم (الخاص بالتحليل) في 1 مولاري خلات الامونيوم ويكمل الحجم الى لتر وهنا سنحصل على 100 ملي مولاري صوديوم لتر-1. ومن هذا المحلول الاصلي سيؤخذ سلسلة من 0 و 1 و 2 و 5 و 7.5 و 10 مل توضع في دوارق حجمية 100 مل ويكمل الحجم الى 100 مل بخلات الامونيوم وهنا سيتم الحصول على 0 و 1 و 2 و 5 و 7.5 و 10 ملي مولاري صوديوم لتر-1 .

طريقة العمل :

- (1) يتم وزن 5 غم تربة وتوضع في انبوبة الطرد المركزي سعة 50 مللتر
- (2) يضاف 25 مللتر من خلات الصوديوم المولاري وتغلق الانبوبة وترج بالرجاجة الميكانيكية لمدة خمس دقائق
- (3) يوضع الانبوب في جهاز الطرد المركزي 2000 دورة بالدقيقة لمدة خمس دقائق ويفصل الراشح الرائق
- (4) تعاد الخطوات 2 و 3 بالغسل بالايثانول حتى تصل الايصالية الكهربائية للراشح اقل من 40 مايكروسيمنز سم⁻³ عادةً يحتاج من 4-5 غسلات .
- (5) لاستبدال ايونات الصوديوم الممتازة تعاد الخطوات 2-3 باستعمال محلول خلات الامونيوم ويجمع الرائق في دورق معياري حجم 100 مللتر (بوجود قمع وورقة ترشيح) ويكمل الحجم بخلات الامونيوم.
- (6) تحضير سلسلة من تراكيز الصوديوم 0-10 ملي مول لتر⁻¹ ويرسم المنحنى القياسي ويفضل إضافة كلوريد الباريوم كما اشير الى ذلك أنفأ مع البوتاسيوم .
- (7) قياس تركيز الصوديوم يعبر عن الايونات الموجبة الكالسيوم والمغنيسيوم والبوتاسيوم لكل 100 غم وهو تعبير عن سعة التربة الكاتيونية .

الحسابات :

ملي مول (ملي مكافئ) صوديوم / 100 غم تربة = تركيز الصوديوم من المنحنى القياسي (ملي مكافئ) / لتر
 $(\times 10 / \text{وزن التربة})$

ومن اهم الملاحظات على هذه الطريقة : قد لا تنتشبع مواقع التبادل كافة بالصوديوم بسبب منافسة الايونات الاخرى في المحلول والنتيجة من ذوبانية الجبس او معادن الكربونات (حتى لو كانت التراكيز قليلة) . إذ ان الجبس يمكن ان يذوب في محلول خلات الصوديوم (31 ملي مكافئ لتر⁻¹) اما كربونات الكالسيوم فذوبانها اقل (1.5 ملي مكافئ لتر⁻¹) مما يقلل من قيمة السعة التبادلية الناتجة .

تعين المادة العضوية في التربة

تتركب المادة العضوية من مزيج غير متحلل بالكامل من الجنور الحية و الميتة ، الاحياء الصغيرة المجهرية و الاحياء الكبيرة و أخيراً الهيومس (Humus) الذي يشكل حوالي 5% من هذا الجزء المهم في التربة. من

الصعب إعطاء تعريف دقيق للهيومس لكونه مادة معقدة جداً وأن الطبيعة المكتملة لهذه المادة لازالت غير معروفة بالكامل.

تعيين محتوى التربة من المادة العضوية Organic matter determination for soils

يوجد الكربون في التربة بأربعة حالات رئيسية يمكن تقسيمها إلى مايلي:

(١) بصيغة معادن الكربونيت وخصوصاً معدن الكالسايت (CaCO_3) و معدن الدولومايت [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] وكما تتواجد مقادير ضئيلة ولكن فعالة جداً بصيغة CO_2 و بشكل أيونات HCO_3^- و CO_3^{2-} في الاملاح الذائبة.

(٢) مواد كربونية عالية التركيز هي اقرب إلى عنصر الكربون العضوي مثل مادة فحم الجارمول charcoal والكرافيت graphite و الفحم Coal.

(٣) مخلفات عضوية متحللة نباتية وحيوانية يطلق عليها أحياناً الهيومس (الدبال) Humus والهيوميت Humate.

(٤) مواد عضوية نباتية وحيوانية في مراحل أولية للتحلل وهي عرضة لعملية تحلل سريعة عكس ما هو عليه في الفقرة (3) التي تكون مقاومة نسبياً لعملية التحلل.

مجموع الفقرات (1) – (4) يمثل المحتوى الكلي للكربون في التربة،

مجموع الفقرات (2) – (4) يمثل المحتوى الكلي للكربون العضوي في التربة،

مجموع الفقرات (3)+(4) يمثل الكربون العضوي الفعال في التربة والذي يؤثر في مجمل الصفات الكيماوية والفيزيائية والحيوية للتربة. لذلك فإن طرق التقدير أكثر ماتهتم بهتين الصورتين للكربون المتواجد في التربة.

طرق تقدير المادة العضوية في التربة

هنالك عدد كبير من الطرق المتبعة لتقدير المادة العضوية في التربة منها مايلي:

(١) عن طريق قياس الفرق في الوزن. وهذه تشمل مجموعة من الطرق منها (أ) عن طريق الاكسدة بواسطة بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2). في هذه الطريقة يضاف بيروكسيد الهيدروجين بتركيز 30% إذ تكون هذه المادة فعالة في درجة حرارة دون 110 مئوي حيث تعمل على أكسدة الكربون العضوي الموجود في التربة وفقدته منها بشكل غاز ثاني أكسيد الكاربون. وتقدر المادة العضوية عن طريق معرفة مقدار الخسارة في وزن عينة التربة. هذه الطريقة لا تؤثر في الكربون المعدني (الصورة رقم 2) كما أن استعمال درجة حرارة منخفضة نسبياً يجعل من هذه الطريقة لا تؤثر في مكونات التربة الأخرى غير المادة العضوية التي يمكنها ان تتسبب في إعطاء نتائج خاطئة للتحليل. لذا فإن نتائج طريقة التقدير هذه تتسم بالدقة وتتوافق بشكل جيد مع طريقة الاكسدة الرطبة الشائعة الاستعمال لتقدير المادة العضوية في معظم المختبرات العالمية.

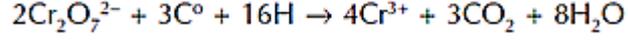
(ب) الحرق في درجات حرارة منخفضة Ignition at low temperature

في هذه الطريقة يعرض نموذج التربة إلى درجة حرارة تتراوح من 350 – 400 م° لمدة 7-8 ساعات ويفترض أنه في هذه الطريقة عدم تأثر الجزء المعدني في التربة بدرجات الحرارة هذه. في الحقيقة لا يمكن ذلك خصوصاً عند احتواء التربة على نسبة عالية من المركبات المائية amorphous materials كما يتوقع حصول خطأ عند اعتماد هذه الطريقة في التربة الكلسية ناجم عن تحول هذه المعادن (CaO) ويرافق ذلك تحرر لغاز CO_2 من هذه المعادن.

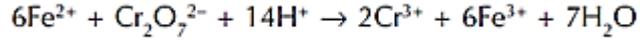
(٢) عن طريق الاكسدة بواسطة حامض الكروميك Oxidation by chromic acid

التفاعل في هذه الطريقة بين حامض الكروميك والمادة العضوية يمكن ان يمثل في التفاعل التالي

أ- التفاعل بين الكربون العضوي و الديكرومات



ب- تسحيح أيونات الحديدوز (Fe^{2+}) مع الزيادة المتبقية من الديكرومات



الاكسدة بواسطة حامض الكروميك لتقدير محتوى التربة من المادة العضوية يمكن ان تتم بطريقتين هما:

(أ) الاكسدة بأستعمال مصدر حرارة خارجي Oxidation by chromic acid with external heat applied
في هذه الطريقة يمكن زيادة كفاءة الاكسدة عن طريق أستعمال مصدر حرارة خارجي وبذلك ترتفع هذه النسبة الى 90% من محتوى التربة من الكربون العضوي

$$\%O.M \text{ in soil} = 20 \left(1 - \frac{T}{S} \right) \times 0.92$$

S: تمثل حجم كبريتات الحديدوز النشادرية (0.2 N) المستهلكة لتسحيح نموذج المقارنة.

T: تمثل حجم كبريتات الحديدوز النشادرية (0.2 N) المستهلكة لتسحيح عينة التربة.

القيمة 0.92 حصل عليها من المعادلة التالية:

$$(0.4N) \times \frac{12}{4000} \times \frac{1.724}{0.90} \times \frac{100}{0.25} = 0.92$$

حيث أن (0.4N) تمثل عيارية حامض الكروميك

12: الوزن الذري للكربون

4: عدد الالكترونات المنتقلة خلال التفاعل (أكسدة الكربون من C^0 الى C^{4+} خلال التفاعل) لقد ضربت القيمة في 1000 كي تحول من مكافئ equivalent الى ملي مكافئ .

1.724: حاصل قسمة 100 على 58 (التي تمثل نسبة الكربون العضوي في المادة العضوية).

0.90: كفاءة الاكسدة لهذه الطريقة (90%).

0.25 : وزن عينة التربة.

(أ) الاكسدة بالاعتماد على مصدر حرارة ذاتي (حرارة التخفيف Heat of dilution)

في هذه الطريقة تتم الاكسدة في وسط التفاعل بمساعدة الحرارة الناتجة عن تخفيف حامض الكبريتيك المضاف الى عينة التربة. المواد العضوية القابلة للاكسدة هي التي فقط تتأكسد بهذه الطريقة بالمقارنة مع الطريقة الاولى، لذلك فإن كفاءة الاكسدة في هذه الطريقة تنخفض الى 77% بالمقارنة مع طريقة الاكسدة بأستعمال مصدر حرارة خارجي حيث كانت 90% من مجموع الكربون العضوي المشار اليه سابقاً

محتوى التربة من الكربون العضوي القابل للاكسدة يقدر من العلاقة التالية:

$$\%O.M \text{ (Readily oxidizable)} = 10 \left(1 - \frac{T}{S} \right) \times 1.34$$

S: تمثل حجم كبريتات الحديدوز النشادرية (0.2 N) المستهلكة لتسحيح نموذج المقارنة.

T: تمثل حجم كبريتات الحديدوز النشادرية (0.2 N) المستهلكة لتسحيح عينة التربة.

القيمة 1.34 حصل عليها من المعادلة التالية:

$$(1.0 N) \times \frac{12}{4000} \times \frac{1.724}{0.77} \times \frac{100}{0.5} = 1.34$$

حيث أن (1.0 N) تمثل عيارية حامض الكروميك

0.77: كفاءة الأكسدة لهذه الطريقة (77%).

0.50 : وزن عينة التربة.

هناك عدداً من الطرائق لتقدير المادة العضوية في التربة (SOM) Soil Organic Matter ومنها فقدان الوزن نتيجة الحرق يمكن ان تستعمل طريقة لتقدير محتوى المادة العضوية في التربة . ويمكن ان تحول الى الكربون العضوي او العكس لأنه افترض ان الكربون العضوي يشكل ٥٨% من مادة التربة العضوية (ملحق) .

الكربون العضوي او المادة العضوية في التربة يمكن ان تقدر ايضاً بالطريقة الحجمية او اللونية . وعلى اية حال فإن دايكرومات البوتاسيوم ($K_2Cr_2O_7$) المشترك في هذا التقدير يعد مُحدّد بسبب طبيعته الخطرة . محتوى التربة من المادة العضوية يمكن ان تستعمل دليلاً يستدل منها على كمية النتروجين الجاهز في التربة (قابلية التربة على تجهيز النتروجين الى النباتات) لأن محتوى النتروجين في مادة التربة العضوية نسبياً ثابت .

- طريقة فقدان الوزن نتيجة الحرق *Loss of weight on ignition* :

الأدوات المطلوبة والأجهزة :

○ منخل

○ بيكر

○ فرن

○ مرمدة (muffle furnace)

طريقة العمل :

■ يؤخذ ٢,٠0 - ١٠,٠٠ غم من التربة المنخولة بمنخل (٢ ملم) وتوضع في جفنة خزفية او بيكر زجاجي او اناء مناسب للحرق.

■ توضع الجفنة في فرن كهربائي على درجة حرارة ١٠٥ - ١١٠ درجة مئوية وتجفف لمدة ٤ ساعات (بعض المصادر تشير الى ١٦ ساعة) .ومن ثم يخرج من الفرن ويوضع في مكان جاف (يفضل دسيكيتير) وعندما يبرد ينقل الى المرمدة وترفع درجة الحرارة الى ٤٠٠ درجة مئوية ولمدة ٤ ساعات (او ١٦ ساعة) ومن ثم يخرج ويبرد ويوزن .

■
$$\text{نسبة المادة العضوية \%} = \frac{\text{وزن التربة الجافة في الفرن} - \text{وزن التربة المحروقة في المرمدة}}{\text{وزن التربة الجافة بالفرن}} \times 100$$

■ $\text{نسبة الكربون العضوي} = \text{نسبة المادة العضوية} \times 0,٥٨$

او يمكن استخراج المحتوى المعدني والذي يمثل الجزء المتبقي من عينة التربة او النبات بعد حرق الجزء العضوي . وبعد حساب الجزء المعدني تحسب كمية الجزء العضوي بالطرح من ١٠٠ وكما يأتي :

المحتوى المعدني \% = (الوزن للعينة المحروقة في المرمدة / وزن العينة المجففة في الفرن) $\times 100$

المحتوى العضوي %=100- الجزء المعدني .

ملاحظة :تعد هذه الطريقة هي المفضلة لدى خبراء المسح وذلك لأن الطريقة الرطبة تتعرض لمحددات عند ارتفاع نسبة المادة العضوية عن ٨% (SSLMM,2004) .

الطريقة الحجمية (Walkley and Black, 1934) Volumetric method:

المواد المطلوبة :

- دوارق مخروطية وسحاحة وامصاصات .

المواد الكيميائية :

- حامض الفسفوريك (٨٥%) d=1.71 .
- محلول فلوريد الصوديوم ٢%
- دايكرومات البوتاسيوم ٠,١٦٦ مولاري : يذاب ٤٩,٠٤٠ غم من دايكرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ مجفف في دسيكيتير وتذاب في ٨٠٠ مللتر ماء مقطر ومن ثم يكمل الحجم الى ١٠٠٠ مللتر (١ لتر) في دورق معياري.
- حامض كبريتيك مركز ٩٦% يحوي ١,٢٥% من كبريتات الفضة Ag_2SO_4
- ٠,٥ عياري من حامض الكبريتيك : يتم وضع ٨٠٠ مللتر ماء مقطر في دورق معياري من البايركس Pyrex حجم لتر ويضاف بهدوء ١٣,٩ مللتر من حامض الكبريتيك المركز (الماء لا يضاف على الحامض بل العكس) ويجانس الخليط وبعد مايبرد يكمل الحجم الى العلامة بالماء المقطر.
- ٠,٥ عياري من الحديد وكبريتات الامونيوم وملح Mohars : اذب ١٩٦,٠٥ غم من $Fe(NH_4)_2SO_4,6H_2O$ (مجفف في الدسيكيتير) يذاب في ٨٠٠ مللتر من ٠,٥ ع حامض الكبريتيك. المحلول يجب ان يكون رائق او اخضر فاتح.
- محلول الدايفينيل امين :Diphenylamine solution: اذب ٠,٥ غم من الدايفينيل امين في ١٠٠ مللتر حامض كبريتيك مركز. يسكب على ٢٠ مللتر ماء ويخزن في دورق زجاجي معتم.

الطريقة Procedure

- يؤخذ ١,٠ غم من عينة التربة (الوزن يعتمد على نسبة النتروجين ويقل الوزن بزيادة النسبة ويجب ان تتخل التربة من منخل ناعم ٠,٢٥ مم) في دورق مخروطي حجم ٥٠٠ مللتر ويضاف ١٠ مللتر من محلول ٠,١٦٦٧ مولاري من محلول دايكرومات البوتاسيوم و ٢٠ مللتر من حامض الكبريتيك المركز الحاوي على كبريتات الفضة ..يحرك المزيج لمدة دقيقة واحدة (حرارة التفاعل تقريباً ١٢٠ درجة مئوية) .
- يوضع على صحن للتعرض للشمس insulating plate ودع الاكسدة تستمر لمدة نصف ساعة .
- اصف ٢٠٠ مللتر ماء مقطر و ١٠ مللتر حامض فسفوريك وتتم المجانسة .
- اصف ٣ قطرات من الدايفينيل امين.

- سحب الزيادة من الدايكرومات مع ٠,٥ عياري من محلول الحديدوز (هذا المحلول يجب ان يحضر يومياً).
نهاية التسحيح تلاحظ من خلال تغير اللون من الازرق الإرجواني purplish blue الى الأزرق المخضر المضيئ luminous greenish blue .
- يجب ان يعمل بلانك (الخطوات بدون التربة)

$$\% \text{ of organic C} = \frac{10(S-T) \times 0.003}{S} \times \frac{100}{\text{wt. of soil}}$$

و عند استعمال غم واحد من التربة تكون المعادلة :

$$\frac{3(S-T)}{S}$$

S

S = ملتر كبريتات الحديدوز المطلوب للبلانك

T = ملتر من كبريتات الحديدوز لعينة التربة

٠,٠٠٣ = وزن الكربون (١٠٠٠ ملتر من ٠,١٦٦٧ مولاري دايكرومات البوتاسيوم = ٣ غم كربون . لذلك ١ ملتر من الدايكرومات = ٠,٠٠٣ غم كربون)

كمية استرداد الكربون العضوي في هذه الطريقة بحدود ٧٧% ولذا الكمية الحقيقية من الكربون العضوي = %
الكربون التي تم الحصول عليه $\times 100/77$. او % كربون عضوي $\times 1,3$

% مادة عضوية = % كربون عضوي $\times 1,724$ (نسبة الكربون في المادة العضوية هي ٥٨%) . المعامل
١,٧٢٤ ناتج من قسمة نسبة الكربون العضوي في المادة العضوية (٥٨%) على $(\frac{58}{100})$

تقدير النتروجين في التربة Soil N Determination :

عنصر النتروجين يعد من العناصر الاكثر اهمية من الناحية التغذوية للنبات والكائنات الحية بشكل عام الا انه محير من وجهة نظر تعدد صورته وتحولاته الكيموحيوية من صورة الى اخرى ودورانه بين التربة والأحياء المجهرية والمادة العضوية والماء والهواء والمياه الجوفية .

وبشكل عام يتواجد النتروجين في التربة بصورة عضوية بشكل رئيس تشكل بحدود ٩٥% من النتروجين الكلي في التربة ولذا تقدير النتروجين العضوي والنتروجين الكلي ومحتوى التربة من المادة العضوية تعد مهمة جداً لأنها الخزان الرئيس او المصدر الرئيس للنتروجين في التربة ويمكن تقدير هذا الجزء بالهضم بالحوامض وبعض المواد المساعدة. اما الشكل المعدني فيتمثل كمية لا تتجاوز ٥% من النتروجين الكلي وهي غير ثابتة ومتغيرة نتيجة الامتصاص من قبل جذور النباتات والفقدان بشكل غازات عن طريق التطاير او طريق عكس النترجة والفقدان بالغسل الى المياه الجوفية والتثبيت بين طبقات معادن التربة الطينية او بالإضافة عن طريق التثبيت الحيوي لغاز النتروجين او التثبيت عن طريق البرق او بالإضافة بشكل اسمدة معدنية او عضوية. ولذا عند دراسة ميزانية النتروجين في التربة من المهم دراسة كافة المدخلات والمخرجات .

اما بالنسبة للنتروجين المعدني والذي هو يكون بالغالب اما امونيوم NH_4 او نترات NO_3 اما النتريت فتواجده نادر لسرعة تحوله الى النترات . وهناك من يركز على اهمية تقدير النتروجين القابل للتمعدن لأنه جزء مضاف الى النتروجين المعدني . وللحصول على الجزء الجاهز في التربة تم استعمال العديد من المستخلصات

تبدأ بالماء لكون النترات ذائبة بالماء ومحاليل ملحية تحوي على البوتاسيوم بشكل رئيس للتشابه الفيزيوكيميائي بين البوتاسيوم والامونيوم

النتروجين الكلي Total nitrogen:

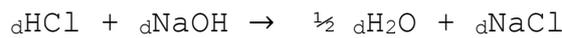
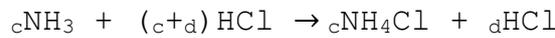
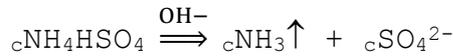
النتروجين الكلي يتضمن كل انواع النتروجين المعدني مثل الامونيوم NH_4^+ والنترات NO_3^- والأمين NH_2 ومركبات النتروجين العضوية كالبروتين والاحماض الامينية والمشتقات الاخرى . واعتماداً على صورة او صور النتروجين الموجودة في العينة المعينة يتم اختيار الطريقة المناسبة للتقدير . وبينما مواد النتروجين العضوية يمكن ان تحوّل الى املاح امونياكية معدنية من خلال الهضم مع حامض الكبريتيك ومن اجل اختزال النترات الى الامونيوم تم تبني طريقة كدال المحورة وباستعمال حامض السلسيلك او سبيكة الديفارة Devarda's alloy . وفي نهاية الهضم فإن كل انواع النتروجين العضوية والمعدنية تحولت الى الامونيوم والذي يتم تقطيره وتقديره باستعمال حامض قياسي . ومع هذا دقة الطريقة والتقدير يعتمد على التحويل التام الى كل الصور الى الامونيوم الى ان درجة حرارة الهضم والوقت ونسبة المادة الصلبة الى الحامض ونوع المواد المساعدة catalyst المستعملة في الهضم ، كلها عوامل تؤثر في عملية التقدير ودقتها . درجة الحرارة المناسبة هي $320-370$ ° مئوية (اذ ان درجة حرارة اقل يمكن ان تكون غير كافية للإتمام التحول التام والحرارة الاعلى يمكن ان تؤدي الى فقدان النتروجين بشكل امونيا $NH_3 \uparrow$. نسبة الملح-الحامض (وزن-حجم) يجب ان لا تقل عن 1:1 في نهاية عملية الهضم . ومن المواد المستعملة في تسريع عملية الهضم هي كبريتات النحاس والزنابق . كبريتات البوتاسيوم تضاف لرفع نقطة الغليان للحامض لمنع فقدان الحامض بالتطاير .

تقدير النتروجين بطريقة كدال

وهي من الطرق المهمة والدقيقة لتقدير النتروجين . هذه النتائج يمكن الاستفادة منها في حساب محتوى العينات المحللة من البروتين . في هذه الطريقة يتم هضم العينة بواسطة حامض الكبريتيك حيث يحول النتروجين في العينة الى ammonium hydrogen sulfate وكما هو موضح في التفاعل التالي

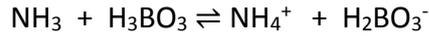


يبرد المحلول وتضاف قاعدة قوية لجعل الوسط قاعدي وتقطر الامونيا المتطايرة في محلول يحتوي على حامض قياسي . بعد عملية التقطير الزيادة من الحامض يعاد تسحيحها مع قاعدة قياسية



تسرع عملية الهضم بإضافة كبريتات البوتاسيوم لزيادة درجة الغليان وكذلك بأضافة بعض العوامل المساعدة مثل السليوم أو الزنابق أو املاح النحاس . كمية النتروجين التي تحتويها العينة تحسب من وزن النتروجين المقدر مضروب بمعامل الوزن .

في طريقة كدال التقليدية يتطلب تحضير محلولين قياسييين . التحوير في الطريقة يمكن خلال استعمال محلول قياسي واحد حيث يتم في هذه الطريقة جمع الامونيا في محلول حامض البوريك . في عملية التقطير كمية مكافئة من بورات الامونيوم تتكون وكما يلي



حامض البوريك ضعيف جداً (يمكن اعتباره صفر في تسحيح المعايير مع القاعدة) ولكن البورات التي تكافئ كمية الامونيا هي قاعدة قوية نسبياً (a fairly strong Brosted base) التي يمكن أن تسحح مع حامض قياسي بأستعمال كاشف المثليل الاحمر Methyl red الذي يكون لون أحمر عند نهاية التفاعل. في هذه الطريقة ليس من الضروري معرفة التركيز المضاف من حامض البوريك بدقة. هذه الطريقة تعتبر طريقة مباشرة وهي بسيطة وأكثر دقة من الطريقة التقليدية لكونها تتطلب محلول قياسي واحد فقط.

الأجهزة المطلوبة للطريقة :

- وحدة كدال للهضم والتقطير Kjeldahl digestion and distillation unit
- مصدر حراري (هيتز او Hot plate) في حالة عدم توافر وحدة الهضم المناسبة.
- بعض الدوارق والسحاحات والماصات.

المواد الكيميائية والمحاليل :

- حامض الكبريتيك المركز والنقي ٩٣-٩٨%.
- كبريتات النحاس $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (مختبري)
- كبريتات البوتاسيوم
- ٣٥% محلول هيدروكسيد الصوديوم :يذاب ٣٥٠ غم من هيدروكسيد الصوديوم NaOH الصلب في الماء المقطر ويمل الحجم الى ١ لتر (في دورق معياري). (هناك من يستعمل ١٠ ع من هيدروكسيد الصوديوم اي ٤٠٠ غم في لتر ماء). هنا يجب الحذر عند التحضير ويجب ان يكون التحضير بوضع الدورق في حمام ثلجي (وعاء اكبر من دورق التحضير يحوي ثلج وذلك بسبب الحرارة الناجمة عند التحضير). وتتم المعايرة مقابل حامض قياسي .
- ٠,٠٥ مولاري حامض الكبريتيك .
- كاشف المثليل الاحمر Methyl red indicator
- حامض السلسيليك او سبيكة الديفاردة لتحويل النترات الى الامونيوم .

طريقة العمل :

- ❖ يتم وزن ١ غم تربة وتوضع في دورق كدال
- ❖ يضاف ٠,٧ غم من كبريتات النحاس و ١,٥ غم من كبريتات البوتاسيوم و ٣٠ مللتر من حامض الكبريتيك .
- ❖ يتم التسخين بشكل هادئ الى ان يتوقف الفوران او الزيادة frothing. واذا كان ضروري وفي حالة توافرها تستعمل الكرات الزجاجية glass beads لتقليل الفوران .
- ❖ يتم التسخين بعدها بسرعة الى ان يصبح المحلول رائق ويستمر بالهضم لمدة ٣٠ دقيقة على الاقل.
- ❖ يزال الدورق من التسخين ويبرد ويضاف له ٥٠ مللتر ماء مقطر وينقل الدورق الى دورق التقطير
- ❖ يوضع ٢٠-٢٥ مللتر من حامض قياسي ٠,١ مولاري حامض الهيدروكلوريك او ٠,٠٥ مولاري حامض كبريتيك (والافضل حامض البوريك مع كاشف المثليل الاحمر وبروموكريسول كرين) في دورق الاستلام الذي يوضع في جهة الاستقبال للأمونيا المكثفة وتغمر نهاية انبوب المخرج للأمونيا في محلول الاستقبال .

- ❖ يتم تشغيل الماء الخاص بالتكثيف .
- ❖ يضاف ٣٠ مللتر من ٣٥% هيدروكسيد الصوديوم اما من خلال الفتحة المخصصة في الجهاز او يضاف من خلال ماصة معينة .
- ❖ ويتم التسخين لمدة ٣٠-٤٠ دقيقة او حتى يتم تجميع كمية كافية في جهة الاستقبال .
- ❖ يزال دورق الاستلام ويسحح الحامض الزائد مع هيدروكسيد الصوديوم ٠,١ مولاري في حالة استعمال حامض الهيدروكلوريك او الكبريتيك اما عند استعمال حامض البوريك يتم التسحيح مع حامض كبريتيك ٠,٠٥ عياري .
- ❖ تعمل عينة بلانك
- ❖ الحسابات :

$$1.401 [(V_4M_2 - V_3M_1) - (V_2M_2 - V_1M_1)]$$

$$\% \text{ نتروجين} = \frac{\text{df} \times \text{-----}}{W}$$

W

والتي فيها :

V1: حجم الحامض القياسي التي تم وضعه في دورق الاستقبال للعينة

V2: حجم هيدروكسيد الصوديوم المستعمل للتسحيح للعينة

V3: حجم الحامض القياسي التي وضع في دورق الاستلام للبلانك

V4: حجم هيدروكسيد الصوديوم المستعمل للتسحيح مع البلانك

M1: مولارية الحامض القياسي

M2: مولارية هيدروكسيد الصوديوم القياسي

W: وزن عينة التربة (١ غم)

df: عامل التخفيف للعينة (اذا تم استعمال ١ غم للتقدير فإن عامل التخفيف ١٠٠)

الفسفور الكلي Total P

المصطلح الفسفور الكلي يغطي كل اشكال الفسفور في التربة (العضوية والمعدنية والمرتبطة والمتاحة او الجاهزة) . محتوى التربة من الفسفور الكلي يعتمد على طبيعة المواد الام والعوامل المناخية والتدهور التي يحصل بسببها (درجة التجوية والنشاط الاحيائي والتعرية والغسل) . والمحتوى الكلي من الفسفور يختلف باختلاف التربة فيكون عالي في التربة الكلسية الحاوية على الالبتايت ويقل في التربة الحامضية المتطورة على الصخور الكرانتيية .

ولإجراء التحليل الكيميائي يجب أولاً تحطيم النسيج (المعدني والعضوي) من اجل إذابة الجزء المثبت والمرتبطة والتي تكون غير ذائبة (مثل بعض فوسفات الكالسيوم والالمنيوم والحديد) والتي تعد احتياطات ومصادر متوسطة الى طويلة الامد .

الفسفور المستخلص بطريقة اولسن Olsen P

الفسفور المستخلص بطريقة اولسن او بيكاربونات الصوديوم تم تطويره من قبل Sterling R. Olsen ومساعديه في عام ١٩٥٤ (Olsen et al., 1954) للنتبؤ بإستجابة النبات للسماد الفوسفاتي في الترب الكلسية. وهذه الطريقة مناسبة للترب الكلسية التي تحوي اعلى من ٢% معادن كاربونات ولكنها يمكن ان تستعمل للترب الحامضية ايضاً.

الطريقة تعتمد على استعمال البيكاربونات والكاربونات والهيدروكسيل في pH ٨,٥ ومحلول ٠,٥ مولاري بيكاربونات الصوديوم لتقليل تركيز الكالسيوم الذائب من خلال ترسيبه بشكل كاربونات الكالسيوم والألمنيوم والحديد الذائبة من خلال تكوين اوكسي هيدروكسيات الألمنيوم والحديد ومن ثم زيادة ذوبانية الفسفور . هذا فضلاً عن زيادة الشحنت السالبة السطحية و/ او تقليل عدد مواقع الامتزاز على اسطح الحديد والألمنيوم عند مستويات الـpH العالية وايضاً تشجيع عكس الامتزاز للفسفور الجاهز الى المحلول .

هناك قيم مختلفة للحدود الحرجة او حدود الكفاية للفسفور المقدر بهذه الطريقة اعتماداً على نوع التربة ومحتواها من الطين . فهناك من يعتمد القيمة ١٠ ملغم P كغم^{-١} تربة على انها كافية للنبات وهناك من يعتمد اعلى من ١٥ وحتى ٢٥ ملغم P كغم^{-١} تربة لاسيما في ترب المناطق القاحلة وشبه القاحلة (بشور واخرون، ٢٠٠٧) . (Kuo, (1996) اشار الى اهمية معرفة بعض المعلومات عن قابلية التربة على امتزاز الفسفور (سعة الامتزاز) كي يتم تقدير حد الكفاية .

المواد والاجهزة المطلوبة :

- منخل رقم ١٠ (فتحات ٢ مم)
- سباجولا او ملعقة خاصة من (stainless steel soil scoops) لكمية ١ و ٢ غم تربة او استعمال الميزان
- زجاجيات للإستخلاص
- هزاز (شيكرا) دوار او من النوع القلاب
- ورق ترشيح رقم ٤٢ Whatman .

المحاليل والكواشف المستعملة :

❖ محلول الإستخلاص (0.5M NaHCO₃, pH 8.5) : يحضر من خلال إذابة ٤٢٠ غم من كاربونات الصوديوم درجة تجارية commercial-grade في ماء مقطر ويكمل الحجم الى ١٠ لتر . وهنا يمكن ان تكون حاجة الى محرك مغناطيسي magnetic stirrer لتسهيل الذوبانية . ويتم تنظيم الـpH على ٨,٥ مع ٥٠% هيدروكسيد الصوديوم .

الطريقة :

- ❖ يتم اخذ ١ غم من التربة بإستعمال الملعقة المعينة او الوزن وتوضع في دورق مخروطي حجم ٥٠ مللتر
- ❖ يضاف ٢٠ مللتر من محلول الاستخلاص الى كل دورق ويتم الرج برجاج مناسب لمدة نصف ساعة على درجة حرارة الغرفة (٢٤-٢٧ درجة مئوية (٢٩٧-٣٠٠ كلفن)) . وللحصول على مستخلص رائق احياناً هناك حاجة الى إضافة ٢٠٠ ملغم من الجاركول الى كل دورق (هذه الخطوة تحتاج الى اهتمام كبير لاسيما التأكد من خلو الجاركول من الفسفور والغسل بحامض الهيدروكلوريك للتخلص من الشوائب وهناك طرائق تتجاوز هذه الخطوة لاسيما طريقة الاسكوريك

- ❖ يتم الترشيح باستعمال ورق ترشيح رقم ٤٢ Whatman وتعاد عملية الترشيح للحصول على محلول رائق .
- ❖ يتم تقدير الفسفور بالطريقة اللونية بإستعمال السبكتروفوتومتر او الكلورمتر او بإستعمال inductively coupled plasma emission spectroscopy (ICP) بعد تحضير محاليل قياسية وبلانك .

الحسابات :

الفسفور المستخلص بطريقة اولسن (ملغم P كغم⁻¹ تربة) = [تركيز الفسفور في المستخلص (ملغم لتر⁻¹) × [٠,٠٢ لتر مستخلص / ٠,٠٠١ كغم تربة] او
 او الفسفور المستخلص بطريقة اولسن (مايكروغرام P غم⁻¹ تربة) = [تركيز الفسفور المستخلص (مايكروغرام مللتر⁻¹) × [٢٠ مللتر / ١ غم تربة] .
 علماً ان مايكروغرام غم⁻¹ تربة = ملغم كغم⁻¹ تربة .

تقدير البوتاسيوم Potassium Determination:

تقدير صور البوتاسيوم المختلفة :Forms of Potassium

1. البوتاسيوم الذائب (Soluble - K) ؛ يقدر البوتاسيوم الذائب في مستخلص 1 : 1 (تربة : ماء) على وفق الطريقة المقترحة من قبل Knudsen وآخرون والموصوفة في Page et al., 1982 .
2. البوتاسيوم المتبادل (Exchangeable - K) ؛ يقدر البوتاسيوم المتبادل بطريقة الاستخلاص بمستخلص 0.5 مولاري كلوريد الكالسيوم (0.5 M CaCl₂) ، ويتم حساب البوتاسيوم المتبادل من الفرق بين كمية البوتاسيوم الذائب وكميته المستخلصة بـ 0.5M CaCl₂ وكذلك يمكن تقدير البوتاسيوم المتبادل بالإستخلاص بالمستخلص 1 مولاري من خلات الامونيوم 1N NH₄OAc بعد تعديل pH المحلول الى (7.5) بحسب الطريقة الموصوفة في Page وآخرين (1982) او طريقة بشور والصائغ، 2007 .
3. البوتاسيوم غير المتبادل (Non-exchangeable K) : يقدر البوتاسيوم غير المتبادل بعد الاستخلاص بـ 1 مولاري من حامض النتريك (1M HNO₃) المغلي كما ورد في Page وآخرين (1982) و يتم حساب البوتاسيوم غير المتبادل من الفرق في الكمية المستخلصة بحامض النتريك المغلي وكميته المستخلصة بـ 0.5 M CaCl₂ .
4. البوتاسيوم الكلي (Total - K) ؛ يقدر البوتاسيوم الكلي بهضم عينات التربة بخليط من الاحماض 70 % (48 HF + HClO₄ مع التسخين باستعمال جفن بلاستيكية بحسب الطريقة الموصوفة في Page وآخرين (1982) .
5. البوتاسيوم المعدني (Mineral - K) ؛ يقدر البوتاسيوم المعدني حسابيا على وفق الصيغة الرياضية المقترحة من قبل Martin و Sparks (1983) التي نصت على:
 البوتاسيوم المعدني = البوتاسيوم الكلي - البوتاسيوم المستخلص بـ 1M HNO₃ حامض النتريك .

تقدير البوتاسيوم الجاهز Available potassium :

البوتاسيوم من المغذيات الرئيسة والزراع بحاجة الى معرفة او التنبؤ بكمية البوتاسيوم في التربة الذي يكون جاهز للنبات من اجل تنظيم وتحديد كمية السماد البوتاسي المطلوب إضافته لتحقيق الانتاجية المرجوة . ولذا يتم استعمال عدد من الطرائق لتقدير او التنبؤ بهذه الكمية الجاهزة ومن هذه الطرائق طرائق كيميائية مثل استعمال خلات الامونيوم او كلوريد الكالسيوم او حامض النتريك المخفف، الا ان معظمها تعد دلالات فقيرة لاسيما على مدى نسجات ترب مختلفة .

ومع هذا ولتبسيط الموضوع تعتمد طريقة خلات الامونيوم وتعتبر الطريقة المتبعة. واقتراح بشور والصائغ 2007 الطريقة الاتية والتي يمكن ان تستعمل في تقدير البوتاسيوم الجاهز في ترب المناطق الجافة وشبه الجافة والتي يمكن استعمالها في تقدير الكالسيوم والمغنيسيوم .

الاجهزة :

- جهاز طرد مركزي
- جهاز مقياس اللهب
- رجاج ميكانيكي (شيكور)

الطريقة :

- يوضع ٥ غم من التربة في انبوب الطرد المركزي (سعة ٥٠ مللتر)
- يضاف ٢٠ مللتر من محلول خلات الامونيوم ١,٠ مولاري وتغلق الانبوبة وتترك لمدة خمس دقائق للتبادل ومن ثم توضع في جهاز الطرد المركزي ٢٠٠٠ دورة دقيقة^١ لمدة خمس دقائق او حتى يصبح السائل رائقاً
- ينقل المحلول الرائق الى دورق معياري حجم ١٠٠ مللتر
- تعاد الخطوات اعلاه ثلاث مرات ومن ثم يكمل الحجم الى ١٠٠ مللتر بمحلول خلات الامونيوم .
- تحضر محاليل قياسية للبوتاسيوم بالمدى ٠-٢ مليمكافى لتر^١ من محلول ٠,٠٢ مولاري كلوريد البوتاسيوم ويفضل ان يضاف كلوريد الليثيوم لكل محلول قياسي على ان يكون تركيز كلوريد الليثيوم ٥ ملي مكافى لتر^١ .
- يتم قياس محتوى البوتاسيوم بجهاز مقياس اللهب flame photometer .

تركيز العينة من الخط البياني (ملي مكافى لتر^١) × ١٠٠ × مللتر × ١٠٠ غم

K(ملي مكافى بوتاسيوم / ١٠٠ غم تربة) = -----

وزن التربة (غم) × ١٠٠٠ × مللتر

ملاحظة : يمكن استعمال الرج بالرجاج والترشيح بدلاً من الطرد المركزي .

تقدير البوتاسيوم المثبت fixed potassium :

المواد :

- حامض النتريك 1.0 مولاري : يخفف 62 مللتر من حامض النتريك المركز الى لتر بالماء المقطر .
- حامض نتريك 0.1 مولاري : يخفف المحلول الاول عشر مرات .
- تحضير محاليل بوتاسيوم قياسية بالمدى 0.0- 10 ميكرو غرام بوتاسيوم مللتر⁻¹ .

الطريقة :

- (١) يؤخذ 2.5 غم من تربة مطحونة ناعمة ومنخوله في منخل رقم 70 مشر وتوضع في دورق مخروطي سعة 200 مللتر
- (٢) يضاف 40 مللتر من حامض النتريك 1 مولاري ويوضع الدورق في حمام من الزيت على درجة حرارة 113 درجة مئوية لمدة 25 دقيقة ومن ثم يخرج الدورق ويمسح الزيت عنه من الخارج .
- (٣) يرشح المزيج في دورق معياري حجم 100 مللتر وتغسل التربة اربع مرات بإضافة 10 مللتر من حامض النتريك المخفف 0.1 مولاري ويخلط جيداً ويكمل الحجم بالحامض المخفف .
- (٤) تحضير محاليل قياسية من 0.0 الى 10 ميكروغرام بوتاسيوم مللتر-1 ومضافاً إليها كمية الحامض المخفف نفسها التي اضيفت الى العينة ويضاف كلوريد الليثيوم التي اشير اليه آنفاً .
- (٥) يتم قياس محتوى البوتاسيوم بجهاز مقياس اللهب flame photometer .

ميكروغرام بوتاسيوم مللتر⁻¹ (من المنحنى القياسي) 100x مللتر

البوتاسيوم المثبت ميكروغرام غم⁻¹ تربة=

2.5 غم تربة

الكالسيوم والمغنيسيوم المتبادلة Exchangeable calcium and magnesium :

الأيونات الموجبة المتبادلة عادةً تقدر بالإستخلاص بـ1 عياري بخلات الامونيوم المتعادل . والإستخلاص ينفذ من خلال رج خليط التربة والمستخلص والترشيح او الفصل بالطرد المركزي ومن ثم التقدير اما بالتنسج مع EDTA او بإستعمال AAS بعد إزالة الخلات والمادة العضوية.

كميات معينة من الكالسيوم والمغنيسيوم الذائبة يمكن ان توجد بشكل ذائب في محلول التربة وهذه يمكن استخلاصها من خلال عمل 1 : 2 (تربة: ماء) وتطرح الكمية من الكمية المستخلصة بالخلات لتقدير الجزء المتبادل بالتربة . وبشكل عام للحصول على المستخلص المائي يتم اخذ 25 غم تربة يضاف لها 50 مللتر ماء مقطر والرج لمدة نصف ساعة ومن ثم الترشيح (للذائب).

طورت طريقة تقدير الكالسيوم التقدير بالتنسج بالـEDTA من قبل Cheng and Bray (1951) وهي تفضل احياناً لدقتها وبساطتها وسرعتها . والطريقة تعتمد على اساس ان الايونات الموجبة ومنها الكالسيوم والمغنيسيوم تكوّن معقدات مستقرة مع الفرسنيت (EDTA disodium salt) عند قيم pH مختلفة .

تداخلات النحاس والزنك والحديد والمنغنيز تُمنع بأستعمال محلول 2% من سيانيد الصوديوم NaCN او الكارباميت carbamate . اما ماء الري ومستخلصات التربة المائية تكون كمية الايونات المتداخلة قليلة او معدومة ويمكن اهمالها .

تقدير الكالسيوم بالفرسنيت Calcium by the versenate (EDTA) method :

➤ الاجهزة المطلوبة :

شيكور وطبق بورسلين وبيكرات ودوارق حجمية .

طريقة العمل:

- ١ . يوضع 5 غم من عينة التربة المجففة بالهواء في دورق مخروطي حجم 150 مللتر ويضاف لها 25 مللتر من خلات الامونيوم العياري المتعادل . وتوضع على الرجاج الميكانيكي لمدة 5 دقائق ومن ثم الترشيح بورق ترشيح No. 1 filter paper .

٢. يؤخذ حجم راشح معين (5-10 مللتر) ويضاف له 2-3 بلورة من الكارباميت و5 مللتر من 16% محلول هيدروكسيد الصوديوم .
٣. يضاف 40-50 ملغم من مسحوق الدليل . والتسحيح مع 0.01 عياري محلول الـ EDTA الى ان يتغير اللون تدريجياً من برتقالي-احمر الى ارجواني
٤. نقطة النهاية يجب ان تقارن مع قراءة البلائك . اذا كان المحلول تجاوز التسحيح يجب معايرته مع محلول الكالسيوم القياسي الى ان نجد الحجم الدقيق .
٥. سجل كمية الـ EDTA المستعمل بالتسحيح .

الحسابات :

اذا كانت N_1 عيارية الكالسيوم و V_1 حجم الراشح المستعمل و N_2V_2 هي العيارية وحجم الـ EDTA المستعمل على التوالي ، فإن :

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

$$N_1 = \frac{\text{Normality of EDTA} \times \text{Vol. of EDTA}}{\text{ml of aliquot taken}}$$

اي ان عيارية الكالسيوم = عيارية الـ EDTA المستعمل × حجمه مقسوماً على حجم الراشح المستعمل.
وهنا العيارية = مكافئ الكالسيوم الموجود في لتر من الراشح وللحصول على ملي مكافئ كالسيوم لكل لتر يضرب بسط المعادلة اعلاه في ١٠٠٠ .
وعند التعبير على اساس وزن التربة اي ملي مكافئ كالسيوم لكل ١٠٠ غم تربة تكون الحسابات :

$$\frac{100}{\text{وزن التربة}} \times \frac{\text{حجم المستخلص}}{1000} \times \text{كالسيوم (ملي مكافئ لتر-1)} .$$

تقدير الكالسيوم+ المغنيسيوم بطريقة الفرسنت

:Calcium plus magnesium by the versenate (EDTA) method

المغنيسيوم في المحلول يمكن تسحيحه مع 0.01 عياري EDTA باستخدام صبغة الـ EBT dye دليلاً عند pH 10 بوجود محلول البفر (كلوريد الامونيوم + هيدروكسيد الامونيوم) . عند نقطة النهاية للتفاعل يتغير اللون من الاحمر الى الازرق المخضر عندما يكون الكالسيوم موجوداً بالمحلول فإن هذا التسحيح سيقدر الكالسيوم+المغنيسيوم . اعلى من pH 10 فإن المغنيسيوم لا يرتبط بقوة الى دليل EBT ليعطي نقطة نهاية واضحة .

الأجهزة المطلوبة :

الاجهزة نفسها التي ذكرت مع الكالسيوم .

طريقة العمل :

١. يوضع 5 غم من عينة التربة المجففة بالهواء في ورق مخروطي حجم 150 مللتر ويضاف لها 25 مللتر من خلات الامونيوم العياري المتعادل . وتوضع على الرجاج الميكانيكي لمدة 5 دقائق ومن ثم الترشيح بورق ترشيح No. 1 filter paper .
٢. يؤخذ حجم 5 مللتر من الراشح .
٣. يضاف له 2-5 بلورة من الكارباميت و5 مللتر من محلول البفر ويضاف 2-3 قطرة من كاشف EBT .
٤. التسحيح مع 0.01 عياري محلول الـ EDTA- Na₂ الى ان يتغير اللون الى ازرق لماع او اخضر وبدون اي صبغة باقية من اللون الاحمر النبيذي .

الحسابات :

اذا كانت N_1 عيارية الكالسيوم+المغنيسيوم و V_1 حجم الراشح المستعمل و N_2V_2 هي العيارية وحجم الـ EDTA المستعمل على التوالي ، فإن :

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

$$N_1 = \frac{N_2V_2}{V_1} = \frac{\text{Normality of EDTA} \times \text{Vol. of EDTA}}{\text{ml of aliquot taken}}$$

اي ان عيارية الكالسيوم + المغنيسيوم = عيارية الـ EDTA المستعمل × حجمه مقسوماً على حجم الراشح المستعمل. وهنا العيارية = مكافئ الكالسيوم + المغنيسيوم الموجود في لتر من الراشح وللحصول على ملي مكافئ كالسيوم لكل لتر يضرب بسط المعادلة اعلاه في 1000 .

$$\text{Normality of EDTA} \times \text{Vol. of EDTA} \times 1000$$

$$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} \text{ me/liter} = \frac{\text{Normality of EDTA} \times \text{Vol. of EDTA} \times 1000}{\text{ml of aliquot taken}}$$

$$\text{ml of aliquot taken}$$

$$\text{Milli-equivalent (me) of Mg}^{2+} = \text{me (Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - \text{me of Ca}^{2+}$$

وعند التعبير على اساس وزن التربة اي ملي مكافئ كالسيوم لكل ١٠٠ غم تربة تكون الحسابات :

$$\frac{\text{حجم المستخلص}}{\text{وزن التربة}} \times \frac{100}{1000} \times (\text{كالسيوم} + \text{مغنيسيوم (ملي مكافئ/لتر)}) .$$