تقدير آيون الكبريتات فى بعض الأراضى المصرية باتباع طريقة الفرسينيت المعدلة

الدكتور أمين أحمد عبد البر ، والمهندس الزراعى إسماعيل رأفت
والدكتور جرجس روفائيل فهمى ، والمهندس الزراعى عبد الغنى محمد عبد الغنى

مقدمة

طريقة تقدير الكبريتات بالترسيب بكلوريد الباريوم ووزن الراسب بعد حرقه — بالرغم من اعتبارها طريقة دقيقة — إلا أنها تستلزم وقتا طويلا مع احتياجها لدقة متناهية فى أثناء عمليات تنفيذ التقدير للحصول على نتائج صحيحة مرضية ، وحتى الآن فالرأى السائد هو الاعتماد على طريقة الترسيب والوزن فى تقدير الكبريتات فى التربة .

وفى خلال هذه السنوات الأخيرة اتجه نظر العلماء والباحثين نحو إيجاد طريقة سريعة لتقدير الكبريتات تتوافر فيها الدقة أيضاً ، ومن بين الطرق التى توصل إليها تقديرها باستخدام محلول الفرسينيت، ولكن مازال هناك بعض الشك فى دقة هذه الطريقة بمقابلتها بطريقة الترسيب والوزن لعدم الإلمام بجميع العوامل التى قد تتداخل وتعوق دقة الطريقة .

● الدكتور أمين احمد عبد البر : عميد المعهد العالى الزراعى بمشتهر وأستاذ الاراضى .
● المهندس الزراعى اسماعيل رأفت : مدير قسم حصر الاراضى وباحث بالادارة العامة للاراضى ، بوزارة الزراعة .
● الدكتور جرجس روفائيل فهمى : باحث بالادارة العامة للاراضى ، بوزارة الزراعة .
● المهندس الزراعى عبد الغنى محمد عبد الغنى : اخصائى بقسم حصر الاراضى ، بوزارة الزراعة .

فوجدنا أنه لزاما علينا محاولة تنقيح هذه الطريقة وتبسيطها مع اختبار مدى دقتها على مستخلص التربة المصرية ١ : ٥ وكشف العوامل التى قد تؤثر فى دقة هذا الإجراء .

وللقيام بهذه الدراسة أجريت مقابلة نتائج تقدير الكبريتات بالفرسينيت مع نتائج تقديرها بالترسيب والوزن فى عينات تربة من أراضى وادى النيل تختلف فى نسبة محتواها من الكبريتات ، كذلك أجرى تقدير الكبريتات بالفرسينيت والترسيب فى محاليل عيارية متدرجة التركيز من حامض الكبريتيك وكبريتات البوتاسيوم وكبريتات المغنسيوم على اعتبار أن الأول نقى ١٠٠ ٪ وتقابل نتائج المحلولين الآخرين به .

تقدير الكبريتات بطريقة Versenate[1] المعدلة

(١) يقدر مقدار الفرسينيت اللازم لتنقيط مجموع الكالسيوم والمغنسوم فى مستخلص التربة المراد تقدير الكبريتات فيه ، وذلك بأخذ ١٠ — ٢٥ سم٣ من المستخلص بحسب درجة تركيز أيون الكالسيوم والمغنسيوم فيه. وتوضع فى دورق مخروطى سعة ١٥٠ سم٣ . ويضاف ٢ — ٣ نقطة كبريتيد صوديوم ١ ٪ لترسيب أيون النحاس والحديد الذى يعوق لون الدليل ، ويضاف ١٣ — ١٤ نقطة محلول منظم من النشادر وكلوريد الأمونيوم (يذاب ٦٧,٥ جم كلوريد أمونيوم فى ٥٧٠ سم٣ أيدروكسيد أمونيوم مركزة ، ثم يكمل المحلول إلى لتر بالماء المقطر) ثم ٣ — ٤ نقط من دليل Eriochrome Black T. (يحضر بإضافة ٠,٥ جم Hydroxylaimine Hydrochloride ٤,٥ + Eriochrome Black T. فى ١٠٠ سم٣ أيثانول ٩٥ ٪). ينقط محتويات الدورق بمحلول الفرسينيت س/١٠٠ نقطة نقطة مع الرج الشديد حتى نقطة الانتهاء بتحول اللون إلى اللون الأزرق السماوى ، ويعرف مقدار الفرسينيت الذى لزم للتعادل .

---

(1) Disodium Dihydrogen Ethylendiaminetetraacetete
$C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 + 2H_2O$

(٢) يؤخذ بالماصة من المستخلص مقدار مساو للمقدار الذى أخذ عند تقدير مجموع الكالسيوم والمغنسيوم بالفرسينيت ويوضع فى دورق مخروطى سعة ١٥٠ سم٣ .

(٣) يضاف مقدار من حامض الأيدروكلوريك س / ١٠٠ مكافىء لمقدار الكربونات والبيكربونات لمعادلتها والتخلص منها مع نقطة واحدة زيادة من الحامض وتسخن محتويات الدورق للغليان .

(٤) ترسيب الكبريتات بإضافة ١٠ سم٣ بالضبط بالماصة من محلول الباريوم س / ١٠٠ تقريباً نقطة نقطة مع الرج ثم يسخن ثانيا للغليان .

(٥) يبرد المحلول أو يترك حتى اليوم التالى ، ثم يضاف ٢ — ٣ نقطة كبريتيد صوديوم ، وبعد ذلك يضاف ١٣ — ١٤ نقطة من المحلول المنظم من النشادر وكلوريد الأمونيوم، ثم ٣ — ٤ نقط من دليل Eriochrome Black T. المستخدمة فى تقدير مجموع الكالسيوم والمغنسيوم، وينقط محتويات الدورق بمحلول الفرسينيت س / ١٠٠ نقطه نقطة مع الرج الشديد حتى نقطة الانتهاء بتحول اللون إلى اللون الأزرق السماوى أو قرب نقطة الانتهاء ، أى عند تحول اللون إلى اللون البنفسجى.

(٦) يضاف ٥ سم٣ بالضبط بالماصة من محلول كلوريد المغنسيوم س/١٠٠ تقريباً (*) ثم يستمر فى التنقيط بمحلول الفرسينيت حتى الوصول إلى نقطة الانتهاء مرة أخرى . ويعرف حجم الفرسينيت الكلى الذى لزم لعمليتى التنقيط معا . إذا لوحظ عدم زيادة ملحوظة فى مقدار الفرسينيت الكلى الذى استنفد لعمليتى التنقيط عن المقدار اللازم لتنقيط كلوريد المغنسيوم المضاف ومجموع الكالسيوم والمغنسيوم الموجود بالعينة ، استدل من ذلك على احتمال عدم كفاية مقدار كلوريد الباريوم المضاف لتمام ترسيب الكبريتات الموجودة بالعينة . وفى مثل هذه الحالة يجب إعادة إجراء التقدير مع زياد مقدار كلوريد الباريوم المضاف للترسيب ،

(*) لا داع لضبط قوة (عامل) هذا المحلول فسوف يستغنى عن ذلك بعمل الـ Blank

أو تقليل مقدار المستخلص المأخوذ للتقدير . ويفضل عمل اختبار وصفى لتحديد مقدار المستخلص اللازم لإجراء التقدير كما سيوضح بعد .

(٧) يعمل Blank للمقابلة بتنقيط ١٠ سم٣ بالضبط من محلول كلوريد الباريوم السابق المستخدم فى عملية الترسيب بالفرسينيت . وبعد الوصول إلى نقطة الانتهاء يضاف ٥ سم٣ من محلول كلوريد المغنسيوم المستخدم سابقا، ويستمر التنقيط ثانيا حتى الوصول إلى نقطة الانتهاء مرة أخرى . أى بعبارة أخرى إعادة نفس التقدير مع اتباع نفس الخطوات السابقة على محلول كلوريد الباريوم والمغنسيوم فقط بدون إضافة عينة المستخلص المراد تقدير الكبريتات فيه .

طريقة الحساب

يلاحظ أنه فى حالة تنقيط المستخلص يستنفد (يستهلك) مقدار الفرسينيت المنقط به فى التفاعل مع (الكالسيوم + المغنسيوم الموجود بعينة المستخلص) + (مقدار الباريوم المتبقى الزائد عن المقدار اللازم لترسيب الكبريتات المضاف على صورة كلوريد باريوم س/١٠٠ تقريبا) + (المغنسيوم المضاف عند عملية التنقيط على صورة كلوريد مغنسيوم س/١٠٠ تقريبا وقدره ٥ سم٣ بالضبط) .

أما فى حالة تنقيط الـ Blank فيستنفد مقدار الفرسينيت المأخوذ عند التنقيط فى التفاعل مع (مقدار الباريوم الكلى المستخدم عند إجراء عملية الترسيب على صورة كلوريد باريوم وقدره ١٠ سم٣ بالضبط س/١٠٠ تقريباً) + (المغنسيوم المضاف على صورة كلوريد مغنسيوم ومقداره ٥ سم٣ بالضبط س/١٠٠ تقريباً) .

$$\text{الكبريتات بالمليمكافىء فى اللتر من المستخلص} = \frac{(\text{مقدار الفرسينيت الذى لزم لتنقيط الـ Blank} + \text{مقدار الفرسينيت الذى لزم لتنقيط الـ Ca+yg فى العينة}) - \text{مقدار الفرسينيت الكلى المستنفد فى كلتا عمليتى التنقيط للعينة بعد ترسيب الكبريتات وبعد إضافة كلوريد المغنسيوم}) \times \text{قوة الفرسينيت} \times ١٠٠٠}{\text{حجم المستخلص المأخوذ للتقدير}}$$

الكبريتات بالوزن بالجرامات فى اللتر من المستخلص = الكبريتات بالملليمكافىء فى اللتر من المستخلص × ٠,٠٤٨

حيث إن ٠,٠٤٨ عبارة عما يوازى واحد ملليمكافىء كبريتات مقدرا بالوزن بالجرامات .

وبسهولة يمكن حساب الكبريتات فى حالة مستخلص التربة بالنسبة لـ ١٠٠ جم تربة ، أى بعبارة أخرى حساب الكبريتات ٪ .

النتائج والمناقشة

من دراسة النتائج بالنسبة للتحاليل العيارية لوحظ تقارب نتائج تقدير الكبريتات باستخدام محلول الفرسينيت من نتائج تقديرها بالترسيب والوزن فى حدود الخطأ التجريبى المسموح به ، ويتضح ذلك من الجدول رقم (١) .

ومن دراسة نتائج تقدير الكبريتات بكلتا الطريقتين على مستخلص التربة ١ : ٥ لوحظ وجود تقارب مرض بين الطريقتين، إلا أنه غالباً ما كانت طريقة الفرسينيت أقل من نتائج الترسيب والوزن ولكن فى حدود الخطأ التجريبى المسموح به أيضاً، كما يتضح ذلك من الجدول رقم (٢) .

ومن نتائج الدراسات والملاحظات أثناء الإجراء ، ثبت أنه من العوامل التى تتدخل فى الإجراء وتعوق دقة التجربة والتى يجب تحاشيها أثناء الإجراء مايأتى :

(١) يجب التخلص التام من الكربونات والبيكربونات الموجودة فى العينة بإضافة المقدار المعادل لها من حامض يدكل س/١٠٠ لتجنب ترسيب الكالسيوم والمغنسيوم على صورة كربونات أو ترسيب جزء من الباريوم على صورة كربونات باريوم ، وإضافة نقطة أو نقطتين زيادة حيث إن راسب كبريتات الباريوم كما هو معلوم يذوب فى الوسط الحمضى القوى ، وكما هو واضح من الجدول رقم (٣) .

(٢) يجب إجراء عملية التنقيط ببطء نقطة فنقطة مع الرج الشديد، فذلك ينتج عنه نقص فى مقدار الفرسينيت المنقط به ، وبالتالى ترتفع نتيجة الكربونات، كما يوضح ذلك جدول (٤).

(٣) يضاف محلول كلوريد المغنسيوم قرب تمام انتهاء التنقيط أى بعبارة أخرى مع وجود مقدار ما بسيط من الباريوم فى المحلول فى حالة عدم ارتباط مع الفرسينيت مع الرج بضعة ثوان، كما يتضح ذلك من جدول (٥).

(٤) وجود أيون المغنسيوم يجعل لون الدليل أكثر وضوحا مما يسهل عملية

جدول رقم (١)

مقابلة نتائج تقدير الكبريتات باستخدام الفرسينيت والوزن
فى محلول حامض كبريتيك ٢ مليمكافىء/ لتر ، كبريتات بوتاسيوم
٢ مليمكافىء / لتر وكبريتات مغنسيوم ١,٦٥ مليمكافىء / لتر

مقدار الكبريتات بالمليمكافىء/لتر	مقدار المستخلص المأخوذ لإجراء التقدير عليه بالسم٣	محلول حامض كبريتيك ٢ مليمكافىء/ لتر		محلول كبريتات بوتاسيوم ٢ مليمكافىء/ لتر		محلول كبريتات مغنسيوم ١,٦٥ مليمكافىء / لتر	
رقم العينة		بالفرسينيت	بالوزن	بالفرسينيت	بالوزن	بالفرسينيت	بالوزن
١	٥	١,٩٣	٢,٠٥	١,٩٢	٢,٠٦	١,٦١	١,٦٤
٢	١٠	١,٩٢	٢,٠٠	١,٩٥	٢,٠٠	١,٦٠	١,٦٠
٣	١٥	١,٩٤	٢,٠٣	١,٩٣	٢,٠١	١,٦٢	١,٦٢
٤	٢٠	٢,٠١	١,٩٧	١,٩٧	٢,٠٤	١,٦٥	١,٦٥
٥	٢٥	٢,٠٣	١,٩٥	١,٩٩	٢,٠٣	١,٦٤	١,٦١
٦*	٥٠	٢,٠٢	١,٩٣	٢,٠٢	٢,٠٥	١,٦٧	١,٦٠
المتوسط العام		١,٩٨	١,٩٩	١,٩٦	٢,٠٣	١,٦٣	١,٦٣

(*) أضيف ٢٠ سم٣ محلول كلوريد باريوم لترسيب الكبريتات وكذا الـ Blank للمقابلة .

التنقيط ، وذلك ما كان واضحا عند تنقيط كبريتات المغنسيوم بمقابلتها بتنقيط حامض الكبريتيك أو كبريتات البوتاسيوم ، وعلى ذلك فيفضل إضافة قليل من كلوريد المغنسيوم على الفرسينيت نفسها أثناء تحضيرها وتقدير قوتها بعد الإضافة.

(٥) يفضل ترك العينة بعد ترسيب الكبريتات ليلة over-night وتنقيطها في اليوم التالي لضمان تمام ترسيب الكبريتات ، كما يظهر ذلك من الجدول رقم (٦).

(٦) من نتائج الجدول (١) يتضح أن هذه الطريقة تعطى دقة أكبر نسبياً في حالة زيادة تركيز أيون الكبريتات النسبي في مقدار المستخلص المأخوذ لإجراء التقدير عليه ، كما يتضح ذلك في حالة أخذ ٢٠ ، ٢٥ ، ٥٠ سم٣ محاليل محتوية على التوالي ٠٫٠٤ ، ٠٫٠٥ ، ٠٫١ ملليمكافىء كبريتات ، وعلى ذلك فنفضل إجراء اختبار وصفي لاختبار أنسب مقدار مستخلص للتقدير كما يلي :

يؤخذ في أنبوبة اختبار حوالى ٥ سم٣ من المستخلص وتحمض بنقطة أو اثنتين من حامض الأيدروكلوريك ١٠ ٪ ، ثم يضاف ٢ — ٣ نقط من محلول كلوريد الباريوم ٥ ٪ ، ثم الرج الشديد . ومن كمية راسب كبريتات الباريوم تعرف كمية المستخلص اللازم أخذها عند إجراء التقدير ، كما يتضح من الجدول التالي :

شكل الراسب	مقدار الكبريتات بالملليمكافىء في السنتيمتر الواحد من المستخلص	مقدار المستخلص اللازم لإجراء التقدير بالسنتيمتر المكعب
راسب كبير يرقد بسرعة على القاع	٠٫٠١	٥ — ١٠
عكارة تظهر حالا	٠٫٠٠٠٢ — ٠٫٠٠٢	٢٠ — ٢٥
عكارة بسيطة تظهر ببطء	٠٫٠٠٠١ — ٠٫٠٠٠٢	٢٥ أو أكثر

جدول رقم (٢)

مقابلة نتائج تقدير الكبريتات باستخدام الفرسينيت والوزن

فى مستخلص التربة المائى ١ : ٥ لعينات وادى النيل

رقم العينة	بالفرسينيت (أ)	بالترسيب ثم الوزن (ب)	الفرق (ب — أ)
١	٠٫١٤٦	٠٫١٦١	٠٫٠١٥
٣	٠٫٤١٠	٠٫٤٢٧	٠٫٠١٧
٢	٠٫٤٥٥	٠٫٤٦٣	٠٫٠٠٨
٤	٠٫٣٦٢	٠٫٣٧٥	٠٫٠١٣
٥	٠٫٢٠٩	٠٫٢١٩	٠٫٠١٠
٦	٠٫١٥١	٠٫١٥٥	٠٫٠٠٤
٧	٠٫٤٥١	٠٫٤٥٨	٠٫٠٠٧
٨	٠٫٠٩٩	٠٫١٠٧	٠٫٠٠٨
٩	٠٫٥٩٠	٠٫٦٠٨	٠٫٠١٨
١٠	٠٫٥٥٠	٠٫٥٥٣	٠٫٠٠٣
١١	٠٫٥٧٠	٠٫٥٨٢	٠٫٠١٢
١٢	٠٫٦١٢	٠٫٦٢٢	٠٫٠١٠
١٣	٠٫٦٠٣	٠٫٦١٧	٠٫٠١٤
١٤	٠٫١٥٩	٠٫١٧٢	٠٫٠١٣
١٥	٠٫١٤٣	٠٫١٥٠	٠٫٠٠٧
١٦	٠٫٠٦٩	٠٫٠٧٥	٠٫٠٠٦
١٧	٠٫٠٧٠	٠٫٠٧٥	٠٫٠٠٥
١٨	٠٫٠٧٩	٠٫٠٨٦	٠٫٠٠٧
١٩	٠٫٠٧١	٠٫٠٧٥	٠٫٠٠٤
٢٠	٠٫٠٤٩	٠٫٠٥٤	٠٫٠٠٥
٢١	٠٫٠٦٠	٠٫٠٦٥	٠٫٠٠٥
٢٢	٠٫٠٨٦	٠٫٠٩٢	٠٫٠٠٦

جدول رقم (٣)

مقابلة نتائج تقدير الكبريتات باستخدام الفرسينيت بعد معادلة الكربونات والبيكربونات بالقدر المكافىء من حامض يد كل س/١٠٠ وبدون معادلتها

رقم العينة	بعد معادلة الكربونات والبيكربونات	بدون معادلة لكربونات والبيكربونات
١	٠,١٤٦	٠و١٥٩
٢	٠,٣٦٢	٠و٣٧٠
٣	٠,٤٣٠	٠,٤٢٧
٤	٠و٦٠٣	٠,٦١٣
٥	٠و١٥٩	٠,١٧٠

جدول رقم (٤)

علاقة سرعة التنقيط والرج الشديد بنتيجة تقدير الكبريتات باستخدام الفرسينيت

رقم العينة	سرعة تنقيط وبدون رج شديد (رج ضعيف)	تنقيط بطىء مع رج شديد بعد كل نقطة
١	١,٩٣	١و٩٧
٢	١,٩٢	١و٩٧
٣	١,٩٤	١و٩٩
٤	٢,٠١	٢,٠٥
٥	٢,٠٣	٢,٠٤
٦	٢,٠٢	٢,٠٥

جدول رقم (٥)

تأثير إضافة محلول كلوريد المغنسيوم قرب تمام انتهاء تنقيط الزيادة من الباريوم على نتيجة تقدير الكبريتات بالفرسينيت

رقم العينة	إضافة كلوريد المغنسيوم قرب تمام انتهاء التنقيط مع الرج الشديد	إضافته بعد الانتهاء مع زيادة من الفرسينيت مع الرج الضعيف
١	١٫٩٢	١٫٩٠
٢	١٫٩٥	١٫٩٠
٣	١٫٩٣	١٫٩٨
٤	١٫٩٧	١٫٩٥
٥	١٫٩٩	١٫٩٣
٦	٢٫٠٢	١٫٩٩

جدول رقم (٦)

تأثير ترك العينة بعد ترسيب الكبريتات لمدة ليلة على نتيجة تقديرها بالفرسينيت

رقم العينة	تقديرها فى نفس اليوم بعد تبريدها تحت الصنبور	ترك العينة بعد ترسيب الكبريتات لمدة ليلة
١	١٫٩٢	١٫٩٧
٢	١٫٩٥	١٫٩٨
٣	١٫٩٣	١٫٩٥
٤	١٫٩٧	١٫٩٨
٥	١٫٩٩	٢٫٠٥
٦	٢٫٠٢	٢٫٠٦

الخلاصة

(١) يمكن اتباع طريقة الفرسينيت المعدلة لتقدير الكبريتات فى مستخلصات التربة مع ضمان دقة التقدير فى حدود الخطأ التجريبى المسموح به والاستعاضة بها عن طريقة الترسيب ثم الحرق ثم الوزن التى تتطلب دقة تامة وتستنفد وقتا طويلا.

(٢) بالرغم من وجود عوامل كثيرة تتداخل فى الإجراء وتعوق دقة التجربة إلا أن تأثيرها غير كبير على النتائج ، مما قد يدعو إلى عدم مراعاة بعضها فى حالة كثرة العينات المراد تقديرها وعدم الاحتياج إلى دقة فائقه فى النتائج .

المراجع

(١) أرينو شكينا ، القيادة للتحليل الكيماوى للأراضى، موسكو عام ١٩٦١ (باللغة الروسية) .

(2) Homer, D. et al. (1961) Pratt methods of analysis for soils, plants, and waters.

(3) Richards, L. A. (Edit.) Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. U.S. Dept. Agric., Handbook 60.

(4) Jackson, M. L. (1958) Soil chemical analysis. N.J.: Prentice-Hall Inc.