جامعة حماه
كلية الهندسة الزراعية – السلمية

الجلسة العملية التاسعة في خصوبة التربة وتغذية النبات

تقدير الكالسيوم والمغنزيوم
Determination of Calcium and Magnesium

مقدمة :

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

يشكل الكالسيوم الذائب، ومن بعده المغنزيوم النسبة الأكبر بين الكاتيونات المختلفة في المستخلصات المائية لمعظم الترب ولاسيما ترب المناطق الجافة وشبه 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 ولـ 5 ميلي مكافىء /ل بالنسبة للمغنزيوم في مستخلص العجينة المشبعة للتربة تراكيز عادية وملائمة لنمو معظم النباتات.

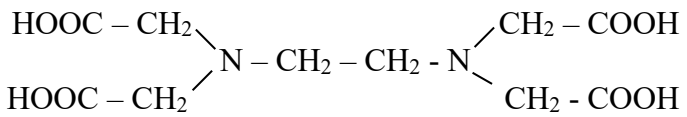
يمكن تقدير الكالسيوم والمغنزيوم في المستخلصات المائية والملحية للتربة وفي عينات المياه بطرائق عدة كطريقة المعايرة وطريقة الترسيب وطريقة التحليل باللهب وباستخدام جهاز الامتصاص الذري(A.A.S.) . وسنتبع الطريقة الأولى لما تمتاز به من سهولة وسرعة ودقة.

3-4-1- تقدير الكالسيوم والمغنزيوم الذائبين Soluble Ca & Mg

طريقة المعايرة المصحوبة بتشكل المعقدات Complex metric Titration

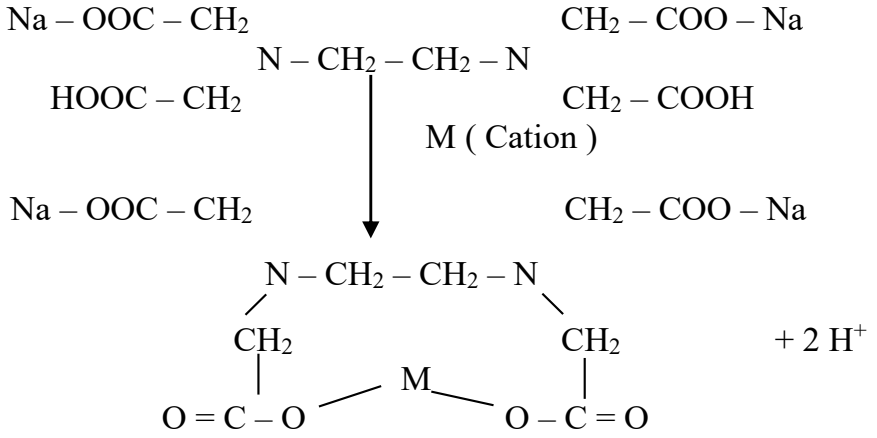
المبدأ: تعتمد طريقة المعايرة المصحوبة بتشكّل المعقدات على نوع من التحليل الحجمي يدعى التحليل الترابطي Complexmetric Analysis. وتتشكل في هذا النوع من التحليل مركبات معقدة ثابتة تسمى بالمعقدات الداخلية أو المخلبية (شيلات Chelates) بين كاتيونات المعادن من جهة والجزيء العضوي للمركب المعقد من جهة أخرى. وتدعى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

ويشكّل الجزيء العضوي المسمّى 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 يسهّل إمكانية استخدامه في المعايرة الحجمية لتلك الأيونات.



جزيء الـ EDTA

ويعد جزيء الـــ EDTA حامضاً لذلك يُرمز له أحياناً بـــ H_4Y، ويستعمل في المعايرة عادة الملح ثنائي الصوديوم لـ EDTA ، الذي يرمز له اختصـاراً بـــ $Na_2\ H_2\ Y\ .2H_2O$ ويعرف بأسـماء تجارية مختلفة كالفرسـين Versene والكومبلكسون Complexone III والتريلون Trilon - b.



التفاعل المعبر عن تشكل المركب المعقد بين جزيء الـ EDTA

وأحد الكاتيونات المعدنية (M) .

ويجري التفاعل بين الـــــ EDTA والكاتيون المعدني وفق قواعد الاتحادات الكيميائية وبدقة متناهية. وتتم المعايرة بواسطة محلول عياري من EDTA عند قيمة PH محددة. وتستخدم من أجل تحديد نقطة التكافؤ مشعرات عضوية قادرة علـى تشـكيل معـقـدات ملـونـة مـع كـاتـيـون الـمـعـدن الـمـدروس. وخـلال الـمـعـايـرة بـ EDTA فإن المعقّد الملوّن المتشكل من الكاتيون والمشعر يبدأ تدريجياً بالتفكك وذلك بسبب تشكل معقد آخر جديد أكثر منه ثباتاً بين الكاتيون المعدني وجزيء الـــ EDTA. وفي نقطة التكافؤ يتحرر كامل المشـعر من المعقد الذي شـكله مع 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 والمغنيزيوم معاً في عينة أخرى، ومن ثم تحسب كمية المغنزيوم الموجودة بالفرق بين المعايرتين الأولى والثانية. وتتشكل أثناء هذه المعايرة مـركـبـات كـيـلـيـتـيـة (Chelates) بـيـن الـكـالـسـيـوم أو الـكـالـسـيـوم والـمـغـنـيـزيـوم والـــ 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 لا يترسّب المغنزيوم على شكل هيدروكسيد المغنزيوم $Mg(OH)_2$.

ويستعمل عادة عند معايرة الكالسيوم دليل الميروكسيد Murexide الذي يكوّن مع أيونات الكالسيوم مركباً بلون وردي، ويـتـحـول لـون الـمـحـلـول إلـى الـبـنـفـسـجـي عـنـد ارتـبـاط كـل الـكـالـسـيـوم الـمـوجـود مـع الـــ 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 سـعة 250 مل، كأس زجاجية، قمع، ماصـة، سـحّاحة، ورق ترشـيح، قارورة غسـل، جهاز رج ميكانيكي، ميزان كهربائي.

الكواشف:

محلول EDTA (0,01 N ≈): يذاب 2 غ من الملح ثنائي الصوديوم لـــ EDTA وصيغته $Na_2\ H_{14}\ C_{10}\ N_2\ .2H_2O$ (الوزن الجزيئي = 372,24) و 0,05 غ من كلوريد المغنزيوم $MgCl_2.6H_2O$ في الماء 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 0,500غ من كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ النقية المجففة على درجة 110 ^oC في 30 مل من حمض (1 N)HCl ، ثم يمدد الحجم بالماء المقطر إلى لتر.

محلول هيدروكسيد الصوديوم (4 N ≈): يذاب 160غ من هيدروكسيد الصوديوم بالماء المقطر، ويمدد الحجم بالماء المقطر إلى لتر.

محلول منظم (NH_4OH / NH_4Cl): يذاب 67,5غ 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 بربرات 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 الإيتانول 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 رجّ، ثم أضف اليها 100 مل من الماء المقطر.

2- رجّ بواسطة رجّاج ميكانيكي لمدة 30 دقيقة، ثم رشّح واحتفظ بالرشاحة الناتجة. كما في الشكل رقم (1)

الشكل رقم (1): تحضير عينة التربة للتحليل

ب – معايرة الكالسيوم

1- خذ بالماصة 10 مل من المستخلص المائي للتربة في دورق مخروطي ومدّد 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).

4- اعمل تجربة شاهد مستعملاً الماء المقطر عوضاً عن المستخلص المائي للتربة، وسجل الحجم المستهلك من EDTA (وليكن a مل). (الشكل رقم 2)

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

[**] – 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.

الشكل رقم (2): مراحل معايرة الكالسيوم

جـ – 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 بلاك T.
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).

الشكل رقم(3): معايرة الكالسيوم والمغنزيوم معاً

الحساب:

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

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

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

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

حيث:
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 EDTA ; 0,01 N في معايرة الكالسيوم في 10مل 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:

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

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

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

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

3-4-2- 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 كهرليتي مناسب كخلات الأمونيوم (CH_3COONH_4; 1N, pH =7) مثلاً، ومن ثم تقديرهما في المستخلص الناتج بطريقة مناسبة كطريقة المعايرة المصحوبة بتشكل المعقدات:

$$CH_3COONH_4 \quad \Leftrightarrow \quad NH_4^{+} + CH_3COO^{-}$$

$$R^{2-}\,Ca^{2+} + 2[NH_4]^{+} \quad \Leftrightarrow \quad R^{2-}\,[NH_4]_2^{+} + Ca^{2+}$$

$$R^{2-}\,Mg^{2+} + 2[NH_4]^{+} \quad \Leftrightarrow \quad R^{2-}\,[NH_4]_2^{+} + Mg^{2+}$$

حيث (R) ترمز إلى غرويات التربة .

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

الأدوات:

دورق مخروطي (أرلينة) سعة 250 مل، كأس زجاجية، ماصة، قمع ترشيح، سحّاحة، 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 700 - 800 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:

آ- 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 (250 مل).

ب- معايرة الكالسيوم:

1- خذ بالماصة 10 مل من مستخلص خلات الأمونيوم وضعها في أرلينة (250 مل) ، ثم مدّد 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 aمل).

جـ معايرة الكالسيوم والمغنزيوم

1- خذ بالماصة 10 مل من مستخلص خلات الأمونيوم وضعها في دورق مخروطي، ثم مدّد بحوالي 25 مل ماء مقطر.
2- أضف 2 مل من المحلول المنظم، ومن ثم 3-4 قطرات من دليل إريوكروم بلاكT.
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 :

$$\text{Extractable Ca (meq/100g)} = \frac{(A-a)\,x\,N\,xVx100}{vxW}$$

$$\text{Exchangeable Ca (meq / 100g)} = \text{Extractable Ca} - \text{Soluble Ca}$$

$$\text{Exchangeable Ca (ppm)} = \text{Exchangeable Ca(meq/100g)} \ x \ \frac{40}{2} \ x \ \frac{1000}{100}$$

$$\text{Extractable Mg (meq/100g)} = \frac{[(B-b)-(A-a)]\,x\,N\,xVx\,100}{Wxv}$$

$$\text{Exchangeable Mg (meq/100g)} = \text{Extractable Mg} - \text{Soluble Mg}$$

$$\text{Exchangeable Mg(\%)} = \text{Exchangeable Mg (meq/100g)} \ x \ \frac{12}{1000}$$

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 والمغنزيوم 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).

..... انتهت الجلسة التاسعة.....