جامعة حماه
كلية الهندسة الزراعية

الجلسة العملية السادسة

تقدير النتروجين Determination of Nitrogen

مقدمة

يُعد النتروجين من أكثر العناصر أهميةً في التغذية النباتية، وتتراوح كمية النتروجين الكلي في التربة بين 0,01 و0,4 %، ويشكل النتروجين العضوي القسم الأعظم من هذه الكمية (95 – 99 % من النتروجين الكلّي)، بينما لا يشكل النتروجين المعدني (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+) سوى قسم ضئيل منها (1- 5 % من النتروجين الكلّي) ويتحول النتروجين العضوي من خلال النشاط الميكروبيولوجي في التربة إلى نتروجين معدني عبر عملية النشدرة Ammonification ، فالناتج النهائي لتحلل المركبات العضوية هو الأمونيوم NH_4^+ التي تتأكسد حيوياً متحولة إلى نترات NO_3^- عبر عملية النترجة Nitrification.

وتتعلق مقدرة تربة ما على الإفادة بالنتروجين 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 النتروجين 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 النتروجين على شكل أمونيوم NH_4^+ ونترات NO_3^- بشكل رئيس، وغالباً يكون وجود هذين الشكلين من النتروجين في التربة محدوداً فالكميات المتشكلة منهما نتيجة تحلل المادة العضوية في التربة أو المضافة بواسطة الأسمدة تُمتصُ من قبل النبات والأحياء الدقيقة الموجودة في التربة أو تُدمصُ على سطوح غرويات التربة (NH_4^+)، أو تُغسل منها (NO_3^-).

- تقدير النتروجين الكلّي Total Nitrogen :

يعدّ 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 إنَّ 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 تعمد 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 الكلّي على تحويل النتروجين العضوي والنترات إلى نتروجين نشادري ($(NH_4)_2SO_4$) (الهضم)، ومن ثم تقطير الأمونيوم واستقباله في محلول قياسي من حمض الكبريت (التقطير)، وفي المرحلة الأخيرة تُعاير الكمية الزائدة من حمض الكبريت رجعياً بمحلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم بوجود دليل مناسب (المعايرة)، ويتم ذلك وفق التفاعلات التالية:

هضم
$$\begin{cases} \text{Organic} - N \longrightarrow NH_3 \\ 2NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 \end{cases}$$

تقطير
$$\begin{cases} (NH_4)_2SO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + 2NH_3 + 2H_2O \\ 2NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2\ SO_4 \end{cases}$$

معايرة
$$\{H_2SO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

وهكذا يمكن من خلال معرفة الكمية المستهلكة من حمض الكبريت القياسي بالميلي مكافئ، حساب كمية النتروجين في التربة على اعتبار أن 1 ميلي مكافئ من الحمض يعادل ميلي مكافئ واحد من النتروجين.

الأدوات : جهاز هضم كلدال، وحدة تقطير كلدال، أنابيب كلدال سعة (300) مل، ماصة، دوق مخروطي، سحاحة، قارورة غسل، ميزان كهربائي.

الكواشف:

خليطة السلفات: وتحضر كالآتي:

-امزج (90) غ من سلفات النحاس المائية $Cu\ SO_4 . 5\ H_2O$ (المجففة في الفرن على 110ºC) و(10) غ من بودرة السيلينيوم Se ، ثم اطحنها في هاون.

-امزج جزءاً من الخليط السابق مع (4) أجزاء من سلفات البوتاسيوم K_2SO_4 .

محلول الدليل المزدوج: ويحضر كالآتي:

-أذب (0,2) غ من دليل أحمر الميتيل المطحون جيداً في حوالي (500) مل كحول ايتيلي في دورق حجمي (1000)مل (محلول A).

-أذب (0,5) غ من دليل أزرق الميتلين في (100) مل ماء مقطر (محلول B).

-أضف المحلول (B) إلى الدورق الحجمي الحاوي على المحلول (A) ، ثم أكمل الحجم بالماء المقطر حتى (1) لتر.

محلول هيدروكسيد الصوديوم (% 30) : يذاب (300) غ من هيدروكسيد الصوديوم في لتر من الماء المقطر.

محلول هيدروكسيد الصوديوم (0,1 N) : يذاب (4) غ من ماءات الصوديوم النقية في (1) لتر ماء مقطر. اضبط نظامية المحلول الناتج بواسطة محلول 0,1 N HCl 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 ($1,84\ g/cm^3$) إلى لتر بالماء المقطر. بعدئذ يتم ضبط نظامية المحلول الناتج عن طريق المعايرة بهيدروكسيد الصوديوم(0,1 N) بوجود دليل الفينول فتالئين.

ثيوسلفات الصوديوم $Na_2S_2O_35H_2O$: بودرة جافة .

حمض الكبريت – ساليسيليك : يحضر بإضافة (60) غ من حمض الساليسيليك $HOC_6H_4\ COOH$ إلى لتر من حمض الكبريت المركز.

طريقة العمل: تتضمّن 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** رجعياً في المرحلة الثالثة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي.

أ- هضم العينة في حمض الكبريت المركز Digestion

1- زِن 2-5*غ من التربة المطحونة جيداً والمنخولة بمنخل أقطار فتحاته 2 مم وضعها في أنبوب كلدال جاف سعة 300 مل ثم ضع الأنبوب في الحامل الخاص بذلك.

2- استعمل أنبوب كلدال آخر كشاهد Blank وعامله معاملة عينة التربة نفسها.

3- أضف إلى كل من أنبوبي كلدال (أنبوب العينة وأنبوب الشاهد) (4) غ من خليطة السلفات * و(5) مل من الماء المقطر، ثم اتركهما للاستراحة قليلاً.

4- أضف الآن (40) مل من حمض الكبريت – ساليسيلك **مع التحريك المستمر للدورق، ثم أضف (1) غ من ثيوسلفات الصوديوم *** .

5- انقل حامل أنابيب كلدال إلى وحدة الهضم.

7- اهضم العينة على درجة حرارة قدرها (350 ºC) حتى الحصول على محلول رائق شفاف.

ب- في محلول حمض الكبريت Distillation :

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

2- ضع في دورق الاستقبال (أرلينة 250 أو 500 مل) (10) مل من حمض الكبريت (0,1 N) ومدِّد بالماء المقطر (حوالي 25 مل).

3- أضف (10 – 12) قطرة من الدليل المزدوج، ثم ضع دورق الاستقبال في المكان المخصص له في وحدة التقطير.

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

4- قطرِّ العينة بوجود محلول هيدروكسيد الصوديوم 30 % (حوالي 150 مل) والماء المقطر لمدة (210) ثانية.

---

* تخفّض هذه الكمية إلى 1 غ في الترب الغنية بالمادة العضوية، وتزاد إلى 10 غ في الترب 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 ($C_6H_3(OH)NO_2.COOH$) إلى شكل قابل للهضم بحمض الكبريت المركز($C_6H_3(OH)\ (NH_2)\ .\ COOH$) .

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

- (5) ثانية لتزويد العينة بالماء المقطر.
- (10) ثانية لتزويد العينة بمحول هيدروكسيد الصوديوم (30 %).
- (210) ثانية لمرحلة التقطير.
- (97) ثانية لتفريغ الأنبوب من محتوياته بعد انتهاء عملية التقطير.

جـ - 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:

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

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 (14.0).

W – وزن عينة التربة (غ).

تقييم التربة حسب محتواها من النتروجين الكلّي:

النتروجين الكلي	طريقة القياس	منخفض	متوسط	كافٍ	مرتفع	فائض
	كلدال %	0.05 >	0.12 - 0.05	0.25 - 0.12	0.50 - 0.25	0.50 <

مثال: تمّ وزن 2 غ تربة في دورق كلدال سعة 300مل وأضيف 4 غ خلطة السلفات و40 مل حمض كبريت ساليسليك، 5 مل ماء مقطّر، 1 غ ثيوسلفات الصوديوم وبعد تمام عملية الهضم بجهاز كلدال والتقطير بوجود (0.1) مل حمض الكبريت، كان الحجم المستهلك من محلول ماءات الصوديوم(0.1 N) لمعايرة كل من الشاهد (A=10 ml)، وللعينة (B=7 ml) والمطلوب :

1- احسب محتوى التربة من النتروجين الكلي مقدرً ب غ/100 غ .
2- ما هو تقييمك لهذه التربة.

الحل:

$$TotalN(\%) = \frac{[(10-7) \times 0.1] \times 14 \times 100}{1000 \times 2}$$

$$= 0.21\text{g}/100\text{g}$$

تعدّ هذه التربة ذات محتوى كافٍ من النتروجين الكلي وهي جيدة الخصوبة.

جهاز كلدل(وحدتي الهضم والتقطير)

.....نهاية الجلسة السادسة.....

المرجع: عودة، محمود وشمشم، سمير (2007): كتاب عملي خصوبة التربة وتغذية النبات – مطبوعات جامعة حمص.