

2.6 الفوسفور

1.2.6 الفوسفور القابل للاستخلاص

بسبب أهميته كأحد العناصر الغذائية الرئيسية، ونتيجة عدم توفره بشكل كاف في الترب الكلسية - القلوية، يقاس الفوسفور (P) فعلياً في جميع مختبرات التربة في منطقة CWANA. وبالمقارنة مع الأزوت ومعظم العناصر الأخرى، فإن اختبارات التربة للفوسفور تعتبر بشكل عام مؤشراً يعتمد عليه في حاجة المحاصيل الحقلية للسماد الفوسفاتي. ولأن مركبات الفوسفور في الترب متباينة إلى حد كبير ومرتبطة بنوع التربة أو المادة الأصل، نجد العديد من المستخلصات المستخدمة على نطاق العالم لتقييم خصوبة التربة. وقليلة هي الطرق التي تستخدم بشكل مرضي في جميع أنواع الترب. ويجب أن يرتبط أي اختبار جيد مع امتصاص المحصول للفوسفور، كما يجب أن يعاير باستجابة المحصول في حالات الحقل إلى تطبيقات التسميد.

يجب أن تكون الاختبارات الروتينية بسيطة، وسريعة، وسهلة الإجراء، وغير مكلفة. تلي طريقة بيكرينوات الصوديوم (Olsen *et al* (1954) هذه المواصفات. وتقبل عموماً كليل مناسب على وفرة الفوسفور في الترب الكلسية؛ حيث تزداد قابلية انحلال فوسفات الكالسيوم بسبب ترسب Ca^{++} على شكل $CaCO_3$. وقد أكدت الأبحاث الحقلية على فائدة الفوسفور في منطقة CWANA لأن ترب المنطقة كلسية بشكل رئيسي (Ryan and Matar, 1990; 1992). وكنتيجة لذلك، يتم التركيز الشديد على تبني هذا الاختبار للاستخدامات الروتينية تقريباً في جميع مختبرات المنطقة.

طريقة بيكرينوات الصوديوم الأصلية طُورت ووصفت من قبل (Olsen *et al* (1954)، حيث يستخدم الفحم الأسود carbon black في محلول الاستخلاص لإزالة اللون (بسبب وجود المادة العضوية في التربة) من المستخلص. مع ذلك، عُلِّت هذه الطريقة فيما بعد بشكل يُهمل فيه استخدام الفحم الأسود (Murphy and Riley, 1962; Watanabe and Olsen, 1965; Olsen and Sommers, 1982). في الطريقة المعدلة، يُستخدم محلول وحيد يحتوي على موليبيدات الأمونيوم ammonium molybdate، حمض الأسكوربيك ascorbic acid وكمية قليلة من أنتيمون antimony، لتطوير اللون في مستخلصات التربة.

الأجهزة

جهاز التحليل الطيفي الضوئي أو اللوني، طول الموجة 882 nm.

جهاز رج كهربائي، ترددي.

قارورة استخلاص، سعة 250 مل مع سدادة.

أدوات زجاجية مخبرية قياسية: كؤوس، دوارق حجمية، ماصات، أقماع.

المحاليل

أ. محلول ماءات الصوديوم (NaOH)، $N 5$
أذب 200 غ من ماءات الصوديوم في الماء المقطر، وأنقل المحلول إلى دورق حجمي سميك الجدران سعة ليتر، دعه يبرد، وأكمل إلى الحجم بالماء المقطر.

ب. محلول بيكربونات الصوديوم (NaHCO_3)، $M 0.5$
أذب 42 غ من بيكربونات الصوديوم في حوالي 900 مل الماء المقطر، عدل المحلول إلى pH 8.5 بمحلول $N 5 \text{ NaOH}$ وأكمل الحجم إلى ليتر بالماء المقطر. حافظ على القارورة مغلقة، لا تحتفظ بها لأكثر من شهر في وعاء زجاجي؛ أو استخدم قارورة من البولي إيثيلين لفترات تزيد على الشهر الواحد.

ج. محلول حمض الكبريت (H_2SO_4)، $N 5$
خفف 148 مل من حمض الكبريت المركز (في حجرة شطف الأبخرة) بالماء المقطر، امزج جيداً، دعه يبرد، وأكمل الحجم إلى ليتر بالماء المقطر.

د. دليل p -نيتروفينول، 0.25 % w/w

هـ. محلول الأم القياسي

- جفف حوالي 2.5 غ من فوسفات البوتاسيوم ثنائي الهيدروجين (KH_2PO_4) بالفرن على درجة حرارة 105°C لمدة ساعة واحدة، برد بالمجفف، واحفظه في زجاجة محكمة الإغلاق.
- أذب 2.197 غ من فوسفات البوتاسيوم ثنائي الهيدروجين المجففة في الماء المقطر، وأكمل الحجم إلى ليتر بالماء المقطر. يحتوي هذا المحلول على 500 ppm من الفوسفور (محلول الأم).
- خفف 50 مل من محلول الأم إلى دورق سعته 250 مل حجم نهائي بإضافة الماء المقطر. هذا المحلول يحتوي على 100 ppm من الفوسفور (محلول الأم المخفف).
- حضر سلسلة من المحاليل القياسية من محلول الأم المخفف كالتالي: خفف 5، 10، 15، 20، 25 من محلول الأم المخفف إلى دورق حجمه سعة 500 مل. تحتوي هذه المحاليل على 1، 2، 3، 4، 5 ppm من الفوسفور، على التوالي.

و. محلول A

- أذب 12 غ من هيبثا موليبديات الأمونيوم $4\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot (\text{NH}_4)_6$ في 250 مل من الماء المقطر.

- أذب 0.2908 غ من طرطرات البوتاسيوم الأنتيموني ($\text{KSbO} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) في 100 مل من الماء المقطر.
- أضف كلا المحلولين المذابين إلى دورق حجمي سعة ليتين، ثم أضف ليتر من محلول $\text{N5 H}_2\text{SO}_4$ (148 مل من H_2SO_4 المركز لكل ليتر) إلى المزيج. أمزج جيداً، ثم خفف الحجم إلى ليتين بالماء المقطر. احفظ المزيج في قارورة بيركس Pyrex في مكان مظلم وبارد.

ز. محلول B

- أذب 1.056 غ من حمض الاسكوريك ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) في 200 مل من محلول A، امزج جيداً. يجب تحضير هذا المحلول عند الضرورة لصعوبة الاحتفاظ به أكثر من 24 ساعة.

طريقة العمل

1. زن 5 غ من التربة الجافة هوائياً (2 مم) في دورق أرلينماير سعة 250 مل؛ أضف 100 مل من محلول بيكربونات الصوديوم M0.5 .
2. أغلق الدورق بسدادة مطاطية، ثم رجه لمدة 30 دقيقة على جهاز رج كهربائي بسرعة 200-300 دورة/الدقيقة. رج دورق واحد يحتوي على جميع المحاليل الكيميائية ماعدا التربة (الشاهد).
3. رشح المعلق بورقة ترشيح Whatman No. 40، و اسحب بوساطة الماصة 10 مل من الراشح الصافي إلى دورق حجمي سعته 50 مل.
4. حمّض المحلول بـ **حمض الكبريت N5** إلى درجة pH 5.0، ويمكن تحقيق ذلك بأخذ 10 مل من محلول M0.5 NaHCO_3 وقدر كمية الحمض المطلوب لإيصال المحلول إلى درجة pH 5.0، مستخدماً دليل p-نيتروفينول 0.25% (يتغير اللون من الأصفر إلى بلا لون). عندئذ أضف كمية الحمض المطلوبة إلى جميع العينات. بالتجربة وجد إن 1 مل من $\text{N5 H}_2\text{SO}_4$ كافية لتحميض كل مستخلص مكوّن من 10 مل NaHCO_3 .

هام: لا تحرك الدوارق مباشرة بعد إضافة 1 مل من $\text{N5 H}_2\text{SO}_4$ ، لأنه يعطي فوران زائد.

5. أضف الماء المقطر حتى حجم 40 مل، ثم أضف 5 مل من محلول B، و أكمل الحجم إلى 50 مل.
 6. حضر المنحنى القياسي كما يلي:
- اسحب بوساطة الماصة 2 مل من كل محلول قياسي (1-5 ppm)، و تابع الإجراءات كما هو الحال في العينات.

- كذلك حضر شاهداً بسحب 10 مل $M0.5 \text{ NaHCO}_3$ ، وتابع الإجراءات كما هو الحال في العينات.
- اقرأ الامتصاص الضوئي absorbance للشاهد، المحاليل القياسية، والعينات بعد 10 دقائق على طول موجة 882 nm.

7. حضر الخط البياني للمحاليل القياسية، وذلك برسم خط بياني بين قراءات الامتصاص الضوئي وتراكيز الفوسفور في المحاليل القياسية، على التوالي.
8. اقرأ تركيز الفوسفور في العينات المجهولة من الخط البياني.

الحساب

من أجل الفوسفور القابل للاستخلاص في التربة :

$$(35) \text{ Extractable P (ppm)} = \text{ppm P (من المنحنى القياسي)} \times \frac{A}{Wt} \times \frac{50}{v}$$

حيث أن: A = الحجم الكلي لمحلول الاستخلاص (مل)

V = حجم المستخلص المستخدم للقياس (مل)

Wt = وزن التربة الجافة هوائياً (غ)

ملاحظات

1. تستخدم وحدة جزء بالمليون (parts per million) ppm بشكل عام في تحليل التربة والنبات. حيث أن جزءاً واحداً من المليون يعادل بالضبط 1 مغ/ليتر إذا كان الوزن النوعي للمحلول يعادل 1 كغ/ليتر بالضبط. ولتخفيف المحاليل القياسية في الماء المقطر، نجد إن جزءاً واحداً من المليون يساوي على وجه التقريب 1 مغ/ليتر في درجة حرارة الغرفة.
2. تعتمد كمية الفوسفور المستخلص من التربة في العينات على المعاملات السابقة، زمن الرج وسرعته، ودرجة الحرارة خلال عملية الترشيح، لذلك يجب توحيد كل هذه المعاملات خلال عملية الترشيح.
3. إذا كانت العينات المحضرة للقياس غامقة اللون مقارنة مع أعلى محلول قياسي مُحضر، فلا بد من سحب كمية أقل من المستخلص، ومن ثم تعديل الحسابات وفقاً لذلك. لأن المحلول الغامق في العينة لا يمكن التخفيف منه.

4. يجب أن لا تغسل الأدوات والزجاجات المستعملة في هذا التحليل بمنظفات تحتوي على الفوسفور (علماء أن معظم المنظفات تحتوي على الفوسفور).
5. من الأفضل استعمال نفس أنبوب القياس الزجاجي cuvette عند قراءة الناقلية الضوئية absorbance في جهاز التحليل الطيفي الضوئي، بسبب التباين في كثافة أنابيب القياس الزجاجية.
6. تستخدم طريقة اختبار AB-DTPA (الموصوفة في 2.10.6) لتقييم وضع العناصر الغذائية الصغرى في التربة، كذلك يمكن استخدام نفس المستخلص لتقدير الفوسفور. والنقطة الإيجابية في هذا الاختبار 'universal' أنه يمكننا من تقدير العناصر الغذائية الكبرى ($\text{NO}_3\text{-N}$, P, K) و العناصر الغذائية الصغرى (Zn, Fe, Mn, Cu) في الترب القلوية كمستخلص منفرد.

2.2.6 الفوسفور الكلي

تشكل جزيئات الفوسفور المتوفرة في النبات "plant-available P" نسبة صغيرة من الفوسفور الكلي. ويشمل قياس الفوسفور الكلي هضم عينة التربة بحمض قوي وانحلال كل أشكال الفوسفور أو المعادن العضوية واللاعضوية غير القابلة للذوبان. و يستخدم هذا القياس عادة في دراسات نشوء التربة و المعادن فقط (Olsen and Sommers, 1982).

الأجهزة

- جهاز التحليل الطيفي الضوئي أو اللوني، طول الموجة 410 nm.
- جهاز هضم.
- أدوات زجاجية مخبرية قياسية: كؤوس، دوارق حجميه، ماصات، أقماع.
- جهاز خلاط أنابيب دوراني.

المحاليل

أ. حمض فوق الكلوريك (HClO_4)، 60%

ب. هيبوتا موليبدات الأمونيوم فاندات - الأمونيوم في حمض الأزوت

- أذب 22.5 غ من هيبوتا موليبدات الأمونيوم $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ في 400 مل من الماء المقطر (a).
- أذب 1.25 غ من فاندات الأمونيوم (NH_4VO_3) في 300 مل من الماء المقطر (b).
- أضف (b) و (a) إلى دورق حجمي سعة لتر، اترك المزيج ليبرد حتى درجة حرارة الغرفة.
- أضف ببطء 250 مل من حمض الأزوت المركز (HNO_3) إلى المزيج، برد المحلول إلى درجة حرارة الغرفة. ثم خفف إلى الحجم بالماء المقطر.

ج. محلول الأم القياسي

- جفف حوالي 2.5 غ من فوسفات البوتاسيوم ثنائي الهيدروجين (KH_2PO_4) بالفرن على درجة حرارة 105°C لمدة ساعة واحدة، برد بالمجفف، واحفظه في زجاجة محكمة الإغلاق.
- أذب 0.4393 غ من فوسفات البوتاسيوم ثنائي الهيدروجين المجففة في الماء المقطر، ثم أكمل الحجم إلى لتر بالماء المقطر. هذا المحلول يحتوي على 100 ppm من الفوسفور (محلول الأم).

- حضر سلسلة من المحاليل القياسية من محلول الأم كالتالي: خفف 1، 2، 3، 4، 5 مل من محلول الأم إلى 50 مل حجم نهائي حيث يضاف لكل منهما الماء المقطر. هذه المحاليل تحتوي على 2، 4، 6، 8، 10 ppm من الفوسفور، على التوالي.

طريقة العمل

أ. الهضم

1. زن 2 غ من التربة الجافة هوائياً (0.15 م) إلى أنبوب هضم حجمي سعة 250 مل.
2. أضف 30 مل من حمض فوق الكلوريك 60%، عدة قطع من حجر الخفان لتنظيم الغليان، أمزج جيداً.
3. ضع حامل الأنابيب tubes rack في جهاز الهضم block-digester، وسخن بلطف إلى حوالي 100°م.
4. ارفع درجة حرارة جهاز الهضم ببطء إلى 180°م، واترك العينات لتُهضم حتى ظهور أبخرة بيضاء كثيفة من الحمض. استخدم كمية قليلة إضافية من حمض فوق الكلوريك لغسل جوانب أنبوب الهضم عند الضرورة.
5. استمر بالتسخين عند درجة حرارة الغليان لمدة 15-20 دقيقة إضافية. في هذه المرحلة تصبح المادة الغير قابلة للذوبان أشبه بالرمل الأبيض. تستغرق عادة عملية الهضم الكلي بطريقة حمض فوق الكلوريك حوالي 40 دقيقة.
6. دع المزيج يبرد، ثم أضف الماء المقطر للحصول على حجم 250 مل، أمزج المحتويات، رشح بورقة ترشيح Whatman No. 1.

ملاحظة

إذا كانت عينات التربة غنية بالمادة العضوية، أضف 20 مل من HNO_3 المركز قبل الخطوة الثانية، ويتم التسخين بشكل حذر لأكسدة المادة العضوية.

ب. القياس

1. اسحب بوساطة الماصة 5 مل من العينة المهضومة إلى دورق حجمي سعة 50 مل.
 2. أضف 10 مل من محلول هيبنتا موليبدات - فاندات الأمونيوم، و خفف إلى الحجم بالماء المقطر.
 3. حضر المنحنى القياسي كما يلي:
- اسحب بوساطة الماصة 5 مل من كل محلول قياسي (2-10 ppm)، وتابع الإجراءات كما هو الحال مع العينات.
 - كذلك حضر شاهداً بسحب 10 مل من محلول هيبنتا موليبدات - فاندات الأمونيوم، وتابع الإجراءات كما هو الحال مع العينات.

• اقرأ الامتصاص الضوئي absorbance للشاهد، المحاليل القياسية، والعينات بعد 10 دقائق على طول موجة 410 nm.

4. حضر الخط البياني للمحاليل القياسية، وذلك برسم خط بياني بين قراءات الامتصاص الضوئي وتراكيز الفوسفور في المحاليل القياسية، على التوالي.

5. اقرأ تركيز الفوسفور في العينات المجهولة من الخط البياني.

الحساب

من أجل الفوسفور الكلي في التربة :

$$(36) \quad Total P (ppm) = ppm P \text{ (من المنحنى القياسي)} \times \frac{A}{Wt} \times \frac{50}{v}$$

حيث أن: A = الحجم الكلي لمحلول الاستخلاص (مل)

V = حجم المستخلص المستخدم للقياس (مل)

Wt = وزن التربة الجافة هوائياً (غ)

3.2.6 الفوسفور العضوي

يقدر محتوى الفوسفور العضوي organic P في التربة، بطريقة الحرق Ignition Method، عن طريق حرق التربة عند درجة حرارة 550°م. متزامنة مع تقدير محتوى الفوسفور اللاعضوي inorganic P في التربة بطريقة الاستخلاص بمحلول حمض الكبريت N1. فيما بعد، يحسب محتوى الفوسفور العضوي في التربة من الفرق بين العينة غير المحترقة unignited sample مع العينة المحترقة ignited sample.

الأجهزة

- جهاز التحليل الطيفي الضوئي أو اللوني، طول الموجة 882 nm.
- جهاز هضم.
- جهاز مرمدة، لحرق التربة عند درجة حرارة 550°م.
- جهاز رج كهربائي.
- جهاز طرد مركزي، بمعدل 1500 دورة/الدقيقة
- أدوات زجاجية مختبرية قياسية: بودقات بورسلين، دوارق حجمية، ماصات.

المحاليل

- أ. حمض الكبريت (H_2SO_4)، N1
خفف 30 مل من حمض الكبريت المركز (في حجرة شطف الأبخرة) بالماء المقطر، أمزج جيداً، دعه يبرد، وأكمل الحجم إلى لتر بالماء المقطر.
- ب. محلول ماعات الصوديوم (NaOH)، N5
يحضر كما في طريقة تقدير الفوسفور القابل للاستخلاص.
- ج. p -نيتروفينول، 0.25% v/w
- د. محلول A
يحضر كما في طريقة تقدير الفوسفور القابل للاستخلاص.

هـ. محلول B

يحضر كما في طريقة تقدير الفوسفور القابل للاستخلاص.

و. محلول الأم القياسي

يحضر كما في طريقة تقدير الفوسفور القابل للاستخلاص.

طريقة العمل

أ. الهضم

1. زن 1 غ من التربة الجافة هوائياً (0.15 م) إلى بوتقة بورسلين.
2. ضع بوتقة بورسلين في مرمدة باردة cool muffle furnace، و ارفع ببطء درجة الحرارة إلى 550°م، المدة اللازمة للوصول إلى هذه الدرجة بين 1 - 2 ساعة.
3. حافظ على درجة الحرارة 550°م لمدة ساعة واحدة، ثم دع البوتقة تبرد، وأنقل التربة المحترقة إلى أنبوب طرد مركزي (بولي بروبلين) سعة 100 مل.
4. زن 1 غ من أجل عينة التربة الغير المحترقة، في أنبوب طرد مركزي منفصل (بولي بروبلين أيضاً) سعة 100 مل.
5. أضف 50 مل من محلول حمض الكبريت N 1 لكلا العينتين، ضع الأنابيب على جهاز الرج لمدة 16 ساعة، تُفل العينات بمعدل 1500 دورة/الدقيقة لمدة 15 دقيقة (إذا كان المستخلص ليس صافياً، يفضل ترشيح العينات باستخدام ورق ترشيح مقاوم للأحماض).

ب. القياس

1. اسحب بوساطة الماصة 2 مل من الراشح الصافي إلى دورق حجمي سعة 50 مل.
2. أضف 5 نقاط من محلول p -نيتروفينول 0.25%، و عادل بمحلول ماءات الصوديوم N 5 (حتى يتحول اللون إلى الأصفر).
3. خفف إلى حوالي 40 مل بالماء المقطر، ثم أضف 8 مل من محلول B، وأكمل إلى الحجم بالماء المقطر.
4. حضر المنحنى القياسي كما يلي:
 - اسحب بوساطة الماصة 2 مل من كل محلول قياسي (2-10 ppm)، وتابع الإجراءات كما هو الحال في العينات.
 - كذلك حضر شاهداً بسحب 2 مل من محلول H_2SO_4 N 1، وتابع الإجراءات كما هو الحال في العينات.
 - اقرأ الامتصاص الضوئي absorbance للشاهد، المحاليل القياسية، و العينات بعد 15 دقائق على طول موجة 882 nm.

5. حضر الخط البياني للمحاليل القياسية، وذلك برسم خطٍ بياني بين قراءات الامتصاص الضوئي وتراكيز الفوسفور في المحاليل القياسية، على التوالي.
6. اقرأ تركيز الفوسفور في العينات المجهولة من الخط البياني.

الحساب

من أجل الفوسفور العضوي في التربة:

$$(37) \text{ Organic P (ppm)} = (\text{Ignited P} - \text{Unignited P}) \text{ ppm} \times \frac{A}{W_t} \times \frac{50}{V}$$

حيث أن: A = الحجم الكلي لمحلول الاستخلاص (مل)
 V = حجم المستخلص المستخدم للقياس (مل)
 W_t = وزن التربة الجافة هوائياً (غ)