تقييم جودة الأسمدة الفوسفاتية المحلية والمستوردة بتعيين محتواها من الفوسفات طيفياً ووزنياً .

جاسم محمد عبد الحسين رنا كاظم رضا علاء رشيد عمران
كلية العلوم / جامعة بابل كلية الزراعة – جامعة بابل كلية العلوم /جامعة بابل

الخلاصة :

تضمن هذا البحث دراسة جودة وصلاحية الاسمدة الفوسفاتية المحلية والمستوردة وذلك بتعيين كمية الفوسفات المتاحة في هذه الاسمدة بنوعيها السوبرفوسفات الاعتيادية والسوبرفوسفات الثلاثية ، حيث استخدمت طريقتين لاجل المقارنة ، الطريقة الاولى الطيفية حيث تم تعقيد الفوسفات المحتواة في هذه الاسمدة الى معقد ازرق امكن دراسته في مطيافية الاشعة المرئية ـ فوق البنفسجية حيث تم تعيين محتوى الفوسفات للعينات بعد قياس امتصاصيتها عند الطول الموجي870 نانوميتر ومعالجة هذه القراءات في منحني السلسلة العيارية لمحلول قياسي من فوسفات الامونيوم الحامضية حيث عين تركيز المعقد لكل عينة . الطريقة الثانية هي الطريقة الوزنية والتي فيها رسبت الفوسفات بشكل راسب اصفر وهو فوسفو مولبيدات الامونيوم $(NH_4)_3\ (PO_4Mo_{12}O_{36})$ وعين وزنه لكل نموذج من نماذج الاسمدة الفوسفاتية ، لقد بينت النتائج ان الاسمدة المستوردة (الداب الايراني والداب الروسي) تحتوي على نسبة فوسفات مطابقة للمواصفات العالمية للسوبرفوسفات الثلاثي، في حين ان الداب الاردني كانت نسبة الفوسفات منخفضة فيه ، اما السوبرفوسفات العراقي والايراني فأنهما يحتويان على نسب غير مطابقة للمواصفات المعتمدة للسوبرفوسفات الاعتيادي، وكانت النتائج التى تم الحصول عليها من الطريقتين الطيفية والوزنية متطابقة. كذلك اجريت دراسة قابلية ذوبانية هذه الاسمدة في الماء الخام وتبين ان قابلية ذوبان اسمدة الداب الايراني والروسي جيدة في حين ان قابلية ذوبان الاسمدة الفوسفاتية العراقية والسوبرفوسفات الايراني والداب الاردني قليلة. كما اجريت دراسة للدالة الحامضية لمحاليل هذه الاسمدة فقد بينت النتائج ان محاليل الاسمدة للداب الايراني والداب الاردني والسوبر فوسفات الايراني متعادلة في حين أن محاليل الداب الروسي والسوبرفوسفات العراقي حامضية .

Abstract :

This investigation includes evaluation of the excellence and goodness of the locality and important phosphatic fertilizers by determination of its content of phosphate in each of its two types ; the superphosphate and trisuperphosphate . For comparison the result we use two methods , the first one was a spectral method and the second one was a gravimetrical method ; in the former , the soluble phosphate was complexed to blue complex and by UV. VIS. spectroscopy , the content of its phosphate was determined by measuring the absorbance of its solutions at 870 nm , and treats these readings in a standardization curve of a standard acid ammonium phosphate solutions , by which the concentration of each sample had been determined . In the latter method , the phosphate was precipitated as a yellow precipitate of ammonium phosphate molybedate $(NH_3)_3\ [\ PO_4\ Mo_{12}\ O_{36}\ ]$.

This study shows that the imported fertilizers , (Russian DAB and Iranian DAB) have acceptable percentage of phosphate and indetical to the world specifics of trisuperphosphate , whereas , the Jordanian DAB has low percentage of phosphate and the Iraqi and Iranian superphosphate have unacceptable percentage of phosphate . All the result from the two methods are agreed .

The solubility of these fertilizers in crowed water was done , and the results show that the solubility of Russian and Iranian DAB (triphoshate) are very good , whereas , the solubility of the others fertilizers are low .

ISSN 2072-3875

The pH of the fertilizers solutions were determined and the results show that the Iranian DAB , Jordanian DAB solutions are neutral , while the Russian DAB and Iraqi superphosphate are acidic .

المقدمة :

توجد الفوسفات في الطبيعة على شكل فوسفات الكالسيوم ، وهي المصدر الرئيسي للفسفور حيث تكون ذوبانيتها قليلة جداً في الماء لذلك تحول الى مركبات فوسفاتية ذائبة في الماء (فوسفات حامضية) وتستخدم في هذه الحالة كأسمدة نباتية (Murray and dawson , 1980) ومنها السوبر فوسفات والذي يحضر من معاملة فوسفات الكالسيوم بحامض الكبريتيك اذ يكون السماد الناتج يحتوي على المكونات التالية:

$CaHPO_4+Ca(H_2PO_4)_2$ بنسبة 32% و H_3PO_4 بنسبة 3% و $CaSO_4$ 50%

والنوع الاخر من الاسمدة النباتية هي السوبرفوسفات الثلاثية التي تحضر من معاملة فوسفات الكالسيوم بحامض الفسفوريك ومكوناتها هي :

$CaHPO_4+Ca(H_2PO_4)_2$ بنسبة 83% و H_3PO_4 بنسبة 3% و $CaSO_4$ 5%

وللفوسفات دور مهم في عملية البناء الضوئي حيث تدخل في بناء المركب (NADPH , ATP) واللذان يستخدمان في عملية تحول حامض الكليسريك المفسفر بعمليات متتابعة الى سكر الكلوكوز ثم النشا ، وكذلك تدخل الفوسفات في تركيب مركبات عديدة تلعب ادواراً مهمة في عملية التركيب الضوئي ومنها المركب الرايبولوز الثنائي الفوسفات . وفي الانظمة الحيوية تلعب الفوسفات ادواراً مهمة ايضا حيث ان الاحماض النووية ال DNA وال RNA هي استرات فوسفاتية ، وان عظام وعضلات واعصاب اللبائن تحتوي على نسبة عالية من الفوسفات حيث تكون نسبة هيدروكسيد الابتاين [$Ca_5(PO_4)_3OH$] وهو احد مكونات عظام اللبائن حوالي 60% في العظام ونسبته 70% في الاسنان ، في حين يحتوي الشخص البالغ على 3.5 كغم من الفوسفات في الجسم ، لذلك استخدمت عظام الحيوانات الميتة وفضلات مصانع تعليب الاسماك بعد طحنها وتحميضها كسماد فوسفاتي للنبات (Creenwood Earnshaw , 1984 , Frausto and Williams , 1991 , Mathews et al. , 2000) .

ان لاستخدام الاسمدة الفوسفاتية موضع قلق للبيئة البحرية ، حيث ان زيادة تركيز الفوسفات في هذه البيئة والمتأتي من استخدام الاسمدة الفوسفاتية ادى الى زيادة في نمو الطحالب البحرية الذي يؤدي الى استنزاف الاوكسجين في هذه البيئة مما يؤثر على الحياة المائية وخاصة السمكية (Davison et al. 1995 , Gachter and Muller 2003) .

ان اهمية الاسمدة الفوسفاتية للنبات تكمن في زيادة الحاصل وزيادة مقاومة النبات للامراض وزيادة وزن المجموع الخضري وبذلك زيادة القرنات بالنبات (Al-Rawi et al.2001 , Bolland et al.2000 , Ghizaw et al. 1999 , Turk and Tawaha , 2002)

تستطيع الفوسفات ان تتحد مع المولبيدات ، او التنكستنات لتكون الاملاح المعروفة بـ(Heteropoly Salts) ، اذ ان هذه الاملاح لها صيغ متنوعة اعتماداً على النسبة بين الذرة الهجينة (As,P) وذرات Mo أو W فاذا كانت النسبة 2:1 (Mo:P) سوف تأخذ الصيغة $Na_3[PMo_{12}O_{40}]$, حيث يأخذ Mo اوالتنكستن عدد تأكسدي +6 ويكون قابل للاختزال الى الحالة التأكسدية +4 حيث يعمل الهيدرازاين على اختزال ذرتين من Mo الى 4+ وفي هذه الحالة يأخذ الملح الصيغة $Na[PMo_{12}O_{36}(OH)_4]$ ويكون محلول ذو لون ازرق غامق يمتص في منطقة الاشعة المرئية عند الطول الموجي الأعظم مقداره 870 nm ويمكن التعامل معه وحساب تركيزه حسب قانون لامبرت ـ بير (Cotton and Wilkinson ,1967) .

المواد وطرائق العمل

الأجهزة المستخدمة :

المواد الكيمياوية

جميع المواد الكيمياوية المستعملة في البحث كانت ذات نقاوة عالية وقد جهزت من قبل شركة BDH ما عدا نماذج الاسمدة الفوسفاتية قيد البحث فقد تم تأمينها من الأسواق المحلية .

تعيين الفوسفات المتاحة في الاسمدة

A- **الطريقة الطيفية** (Vogel ,1972) **:**

تحضير محلول الكاشف:

في قنينة حجمية سعة 100 مل تم مزج 25 مل من محلول مولبيدات الامونيوم $(NH_4)_3Mo_7O_{24}.4H_2O$ بتركيز (1%) و 10 مل من محلول سلفات الهيدرازاين ($N_2H_4.H_2SO_4$) بتركيز (5 g/l) واكمل الحجم لحد العلامة بالماء المقطر .

ISSN 2072-3875

B- المحلول القياسي :

يتكون المحلول القياسي من فوسفات الامونيوم احادية الهيدروجين $(NH_4)_2HPO_4$ بتركيز 50 ppm .

C- **تحديد الطول الموجي للامتصاص الاعظم λ_{max} لمعقد فوسفومولبيدات الامونيوم** :

حضر محلول مكون من 20 مل من فوسفات الامونيوم احادية الهيدروجين القياسي و 20 مل من محلول الكاشف في قنينة حجمية سعة 50 مل وأكمل الحجم لحد العلامة بالماء المقطر وسخن المحلول لمدة 5 دقائق فتغير لون المحلول الى الازرق المخضر واجري له مسح طيفي في منطقتي .Uv.Visb مقابل محلول البلانك (الكاشف) المحضر بنفس الضروف كما في المعادلة :

$$(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}] + 4H^+ + 4e \rightarrow (NH_4)_3[PMo_{12}O_{36}(OH)_4]$$

تحضير محاليل السلسلة العيارية وانشاء منحني المعايرة :

حضرت محاليل السلسلة العيارية من محاليل standars انطلاقاً من المحلول القياسي ذي التركيز 50 ppm ثم حسب الحجم اللازم من المحلول القياسي من قانون التخفيف كما في الجدول رقم (1)

جدول (1) يبين تحضير محاليل السلسلة العيارية

standard	Blank	St.1	St.2	St.3	St.4	St.5
تركيز الفسفور/ppm	0	1	2	3	4	5
الحجم اللازم من المحلول القياس/مل	0	1	2	3	4	5
حجم الكاشف/مل	20	20	20	20	20	20

حيث نقلت الحجوم اللازمة من المحلول القياس والكاشف الى قنينة حجمية سعة 50 مل واكمل الحجم لحد العلامة بالماء المقطر ثم قيست الامتصاصيات مقابل الطول الموجي 870 نانومتر ودونت النتائج في جدول رقم (2) وقد رسمت العلاقة بين الامتصاصية لهذه المحاليل وتراكيزها (منحني المعايرة) كما في الشكل(2).

تحضير نماذج الاسمدة الفوسفاتية :

أذيب 0.09 غم من كل نموذج في 100 ml ماء مقطر ، ثم رشحت المواد غير الذائبة ، أخذ 0.5 ml من كل نموذج ووضع في قنينة حجمية سعة 50 ml واضيف اليها 20 ml من الكاشف ثم اكمل الحجم لحد العلامة بالماء المقطر ثم سخنت المحاليل لمدة 15 دقيقه وقيست الامتصاصية عند الطول الموجي870 نانوميتر ودونت النتائج في جدول (3).

حسابات الطريقة الطيفية :

من نتائج السلسلة العيارية المحضرة تم حساب الميل الوسطي حسب العلاقة التالية:

$$\overline{m} = \frac{\Sigma m}{n} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 1$$

ومن الميل الوسطي حسبت تراكيز الفوسفات (mg/l) حسب العلاقة التالية :

$$Cx = \frac{Ax}{\overline{m}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 2$$

حيث ان A امتصاصية محلول نموذج السماد

ومن ثم حسبت تركيز الفوسفات بوحدة (g/l) من العلامة

$$C_{sample} = \text{Wt. of sample} \times \frac{1000}{100}$$

واخيراً حسبت النسبة المئوية للفوسفات في كل نموذج من نماذج الاسمدة الفوسفاتية من العلاقة :

$$\%P0_4 = \frac{Cx}{C_{sample}} \times 100$$

ISSN 2072-3875

الطريقة الوزنية (الجنابي ،1999):

اذيب 0.5 غم من نماذج الاسمدة الفوسفاتية في ml100 ماء مقطر، رشح المحلول ، ثم اضيف الى الراشح ml100 من محلول مولبيدات الامونيوم بتركيز 1(mg/l) وحمض بواسطة حامض النتريك (HNO_3) واحد مولاري وسخن المزيج لمدة ساعة في حمام مائي ، بعدها رشح الراسب الاصفر(فوسفو مولبيدات) $(NH_4)_3H[PMo_{12}O_{46}].H_2O$ ثم حرق الراسب بدرجة $450\ c^0$ فتحول الى المركب ($P_2O_5.24MoO_3$) ثم حسبت النسبة المئوية للراسب بدلالة P_2O_5 وPO_4 ودونت النتائج في الجدول رقم (3) .

فحص الذوبانية :

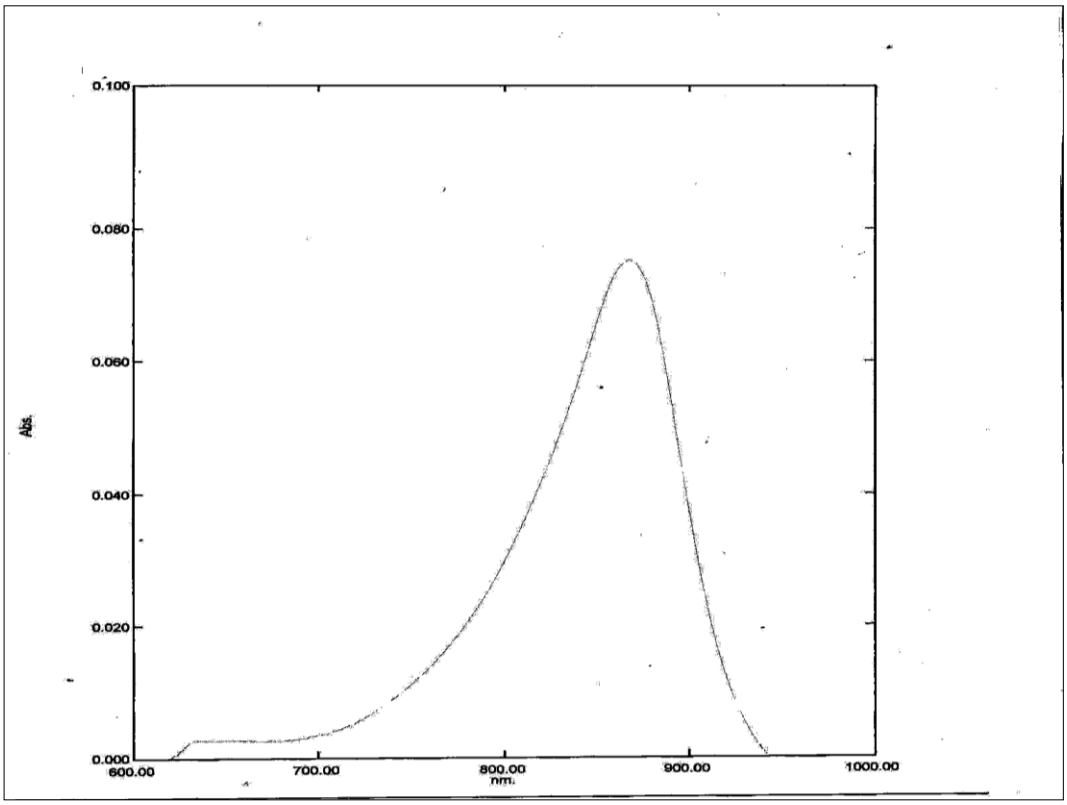
أذيب 1غم من كل نموذج من نماذج الاسمدة الفوسفاتية في 1 لتر من الماء العادي وبدرجة حرارة الغرفة ولمدة 24 ساعة ثم رشحت المحاليل ، وجففت الكميات غير الذائبة بدرجة حرارة 50 $م^0$ ثم وزنت ودونت النتائج في جدول رقم(4)

قياس الدالة الحامضية :

اذيب 0.1 غم من كل نموذج من نماذج الاسمدة الفوسفاتية في 50 مل من الماء المقطر وقيست حامضية هذه المحاليل في درجة حرارة الغرفة وكانت النتائج كما في جدول رقم (4) .

النتائج والمناقشة :

من نتائج المسح الطيفي لقد وجد ان المعقد فوسفومولبيدات الامونيوم تمتص عند الطول الموجي الاعظم 870 نانومتر كما في الشكل رقم (1) . لاى5ربق ء



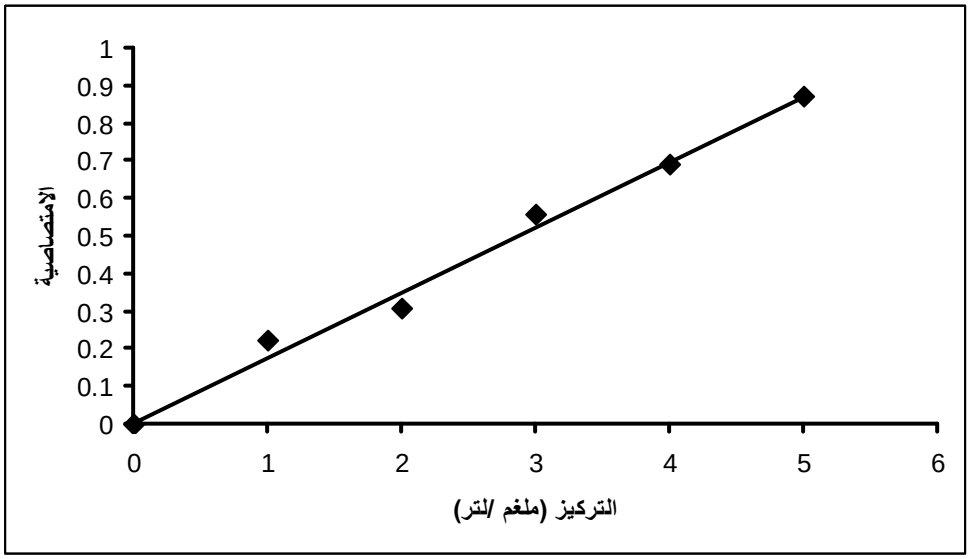
شكل (1) يبين نتائج المسح الطيفي للمعقد فوسفومولبيدات الأمونيوم بمطيافية الاشعة فوق البنفسجية _ المرئية

ISSN 2072-3875

جدول (2) يمثل نتائج قياس امتصاصيات السلسلة العيارية

رقم النموذج	Blank	St.1	St.2	St.3	St.4	St.5
تركيز الفوسفات mg/l	0	1	2	3	4	5
Abs.	0	0.222	0.311	0.556	0.693	0.874

النتائج التي تم استحصالها من الجدول اعلاه تم تطبيقها بقانون لامبيرت- بير حيث رسمت فيه الامتصاصية كدالة للتركيز بوحدة mg/l والشكل رقم (2) يبين هذه النتائج .



شكل (2)يبين علاقة الامتصاصية بالتركيز ويمثل المنحني المعياري

والجدول (3) يبين نتائج قياسات امتصاصية محاليل نماذج الاسمدة الفوسفاتية، والنسب المؤية للفوسفات في كل نموذج من نماذج الاسمدة الفوسفاتية حيث كانت النتائج متطابقة مع كمية راسب فوسفومولبيدات الامونيوم المستحصل عليه من الطريقة الوزنية :

جدول (3) يمثل قيم امتصاصيات نماذج الاسمدة الفوسفاتية والنسب المؤية للفوسفات في كل نموذج بالطريقة الطيفية والوزنية

نوع السماد	داب ايراني	داب روسي	داب اردني	سوبر فوسفات ايراني	سوبر فوسفات عراقي
Abs.	0.386	0.326	0.147	0.070	0.029
طيفيةC_x(g/l)	0.645	0.528	0.243	0.117	0.098
طيفيةC_{sampl}(g/l)	0.970	0.970	0.970	0.970	0.970
طيفية%po_4	66.49	54.43	25.05	12.06	10.10
وزنية%p_2o_5	81.33	56.88	41.55	24.88	18.44
وزنية%po_4	54.41	38.05	27.79	16.64	12.33

من النتائج في الجدول اعلاه تبين ان الداب الايراني والداب الروسي هي مطابقة للمواصفات العالمية من حيث نسبة الفوسفات اما بقية النماذج فقد كانت نتائج نسبة الفوسفات منخفضة وغير مطابقة للمواصفات العالمية يرجع اسباب هذا

ISSN 2072-3875

الانخفاض في نسبة الفوسفات الذائبة الى كمية الحامض الذي يضاف الى صخور (Apatite) ، $Ca_{10}(P_2\ O_4)_6$ ، اذ ان هذه الاسمدة تحتوي على فوسفات بشكلها غير المغذي للنباتات (الغير ذائب) فعند معاملتها بكمية كافية بحامض H_2SO_4 سوف تتحول جميع الفوسفات في الصخورالخام الى فوسفات ذائبة كما في المعادلة

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)2 + 2CaSO_4$$

ذوبانية الأسمدة الفوسفاتية ودوالها الحامضية :

جدول رقم (4) يبين قيم الدوال الحامضية لكل نموذج من نماذج الاسمدة الفوسفاتية وذوابنيتها .

جدول (4) يمثل الذوبانية والدالة الحامضية (pH) لكلنوع من نماذج الاسمدة الفوسفاتية

نوع السماد	اللون	الذوبانية غم/لتر	pH
داب ايراني	جوزي مخضر	4.12	7.01
داب روسي	وردي	5.50	4.81
داب اردني	اخضر فاتح	2.80	7.16
سوبر فوسفات ايراني	ابيض رمادي	0.68	7.41
سوبر فوسفات عراقي	ترابي	1.18	5.91

تعتبر ذوبانية الاسمدة الفوسفاتية من العوامل المهمة التي تحدد جودة السماد الفوسفاتي حيث ان الذوبانية تعتبر دالة للمحتوى الفوسفاتي للسماد كذلك تعتبر كمية الحامض الذي تعالج فيها الصخور الفوسفاتية الخام ايضاً عاملاً مهماً يحدد جودة تلك الاسمدة . من الجدول رقم (4) نلاحظ بان ذوبانية الداب الايراني والداب الروسي جيدة وهذا يتفق مع محتواها الفوسفاتي المستحصل عليه بالطريقتين الوزنية والطيفية ، اما بقية النماذج كانت ذوبانيتها منخفضة ، وهذا يرجع الى كمية الحامض المستعملة في الصناعة ، وكذلك ظروف الخزن حيث ان عملية خزن السماد في غاية الاهمية ، حيث يجب ان يراعى فيها عدم خزن السماد باكوام كبيرة لان ذلك يؤدي الى تحويل السماد الى فوسفات قليلة الذوبان في قاعدة الكومة وهذا يؤدي الى فساد وعدم صلاحية السماد للتربة المضاف اليها. اما فيما يخص الدالة الحامضية للاسمدة فهذا يحدد نوع السماد ومدى ملائمته للتربة(بدون ترسيب املاح في التربة) فمن الجدول رقم (4) نلاحظ بان الداب الايراني والداب الاردني والسوبر فوسفات الايراني تكون دوالها الحامضية متعادلة $pH \approx 7$ حيث يمكن استعمال هذه الاسمدة للترب الحامضية والقاعدية اما بالنسبة للسوبرفوسفات العراقي والداب الروسي فكانت دوالها الحامضية حامضية $pH \approx 4-6$ وهذا يحد من استعمالها في التربة الحامضية وذلك لاثرها الترسيبي للاملاح في التربة الحامضية لذلك تستعمل فقط في التربة القاعدية . تعزى اسباب ارتفاع حامضية الداب الروسي والسوبر فوسفات العراقي الى وجود الفوسفات فيها بشكل حامض الفوسفوريك الذي يجعل دالتها الحامضية حامضية .

التوصيات :

الاهتمام باجراء الفحوصات لمعرفة محتوى السماد من الفوسفات قبل استيراده والاعتماد على شهادات الفحص من جهات معتمدة ومرخصة.

يجب مراعاة كمية الحامض المستعملة في العملية الصناعية وكذلك درجات الحرارة ، كما ورد في المناقشة .

يجب اخذ بنظر الاعتبار طريقة خزن الاسمدة الفوسفاتية بشكل اكوام صغيرة وليس كبيرة كما ورد في المناقشة .

ISSN 2072-3875

المصادر :

جواد كاظم الجنابي ، الكيمياء الصناعية ، جامعة بغداد ، كلية التربية الثانية / ابن الهيثم ، الطبعة الثانية (1999)

Murray and Dawson , Structural and comparative Inorganic chemistry , Heinemann , London (1980)

Thomas W. Swaddle , Inorganic cheistrey , Eiserier Science and Technology Books, (1997) .

N. NCreenwood and A. Earnshaw , chemistry of the Elements , pergawan press Ltd (1984)

J.J.R. Frausto da silva and R.J.P. Williams The Biological chemistry of the Elements , Clarendon press , oxford , (1991)

C.K.Mathews , K.E.Van Holde and K.G. Ahern, Biochemistry 3rd edn , Ben Jamin / Cummings , New York , (2000).

W. Davison , D.G. George and N.J.A. Edwards , Nature 377 (1995)

R. Gachter and B. Muller , Limnology and Oceanography , 48, (2003)

A.A.H. Al-Rawi , T.M. saad and R.H. Abdullah , IPA J. Agric. Res , 11, (2001).

M. M Bolland , A.H. El- Amine , E.A. El- Fouly and A.I. Rezk , Aust .J. Exp. Agric . 40 (6) : 849-857,(2000)

A. Ghizaw , T. Mamo , Zyalma A. Molla and y. Ashagre , J. Agron of Crop Sci . , 182 (3) : 167-174, (1999)

M.A. Turk , A.M. Tawaha, Biotechnogogy Agron Soc. Environ. 6 (3) : 171-178, (2002)

F. Albert Cotton and Geoefrey Wilkinson , Advanced Inorganic Chenistry , John wiley and Sous, INC, (1967).

A.I.Vogel , Quantitative Inorganic chemistry, Longman Group Limited London , (1972) .

ISSN 2072-3875