

تصور لتكون المواد الدبالية في الاراضى المصرية

دكتور/ سعد عبد الصمد السيد عبد الرازق

دكتوراه الكيمياء الطبيعية – جامعة البودن كولتور فينا-النمسا
دكتوراه العلوم البيئية (اراضى ومياه)- جامعة مدينة السادات
ماجستير العلوم الزراعية البيئية (اراضى ومياه)- جامعة عين شمس
دبلوم الدراسات العليا في استصلاح وتحسين الاراضى (اراضى ومياه) – جامعة الإسكندرية
دبلوم الدراسات العليا في التخطيط والإحصاء الزراعي (اقتصاد زراعي)-جامعة الإسكندرية
بكالوريوس العلوم الزراعية (انتاج زراعي)- جامعة الإسكندرية
معهد بحوث الاراضى و المياه والبيئة - الجيزة
ج.م.ع

1- فينولات

ا- من التحلل التفسيري للجنين

ب - من تحلل البقايا النباتية --- تحولات داخل الجزيء / تأرجح-- أصول حرة ---بلمرة

ح- من تخليق الكائنات الحية ----- نواة الحامض الدبالي ----- تكثيف

اليفاتية OH / اروماتية OH / أحماض امينية / كربوهيدرات / أحماض دهنية /HOOC

2- أحماض امينية <----- C=O

3- كربوهيدرات <----- C=O

4- أحماض دهنية <----- C=O

2- تجزئة المواد الدبالية:

Fraction of humic substances:

هناك وسائل عديدة لتجزئة المواد الدبالية و منها :

ا - الترسيب عند درجات مختلفة من أل PH

ب- باستخدام مذيبات عضوية مختلفة .

ح - باستخدام القواعد النيتروجينية .

د - الترسيب بتكوين معقدات من أملاح المعادن الثقيلة أو أملاح القواعد الأرضية

هـ - التجزئة بكروما توجرافيا الأوراق.

و - التجزئة بكروما توجرافيا الأعمدة.

ز - التجزئة على الراتينجات الانيونية.

ح - التجزئة بالهجرة الكهربائية. **Electrophoreses**

ط - التجزئة باستخدام **Gel Filtration**

و- عموما هناك طريقتان لتجزئة المواد الدبالية المفصولة من الأرض وهاتان الطريقتان شائعتا الاستعمال:

1 - فصل حامض الفولفيك **Fulvic acid** عن المواد العضوية ذات الوزن الجزيئي المنخفض.

2 - فصل أحماض الفولفيك عن أحماض الهيوميك **Humic acid** ويتم فصل حامض الفولفيك عن المواد العضوية ذات الوزن الجزيئي المنخفض بعدد من الأساليب منها:

ا - فصل بعض الكربوهيدرات عن حامض الفولفيك بالفصل على الفحم النباتي المنشط.

ب- فصل الكربوهيدرات عن حامض الفولفيك باستخدام ال **Gel Filtration** ولقد أمكن بهذه الطريقة خفض نسبة الكربوهيدرات من 25 % إلى 5 %.

ح - فصل المادة العضوية عن حامض الفولفيك بترسيب أملاح البار يوم و النحاس والحديد.

كذلك من الطرق الشائعة في فصل أحماض الفولفيك عن أحماض الهيوميك الطريقة التقليدية التي تعتمد على تجزئة المواد الدبالية المستخلصة بهيدروكسيد الصوديوم و بيروفسفات الصوديوم بتغير رقم ال pH للمستخلص.

- حيث أن أحماض الفولفيك تذوب في المحاليل المائية عند جميع الدرجات من ال PH .

- بينما أحماض الهيوميك تذوب في المحاليل المائية ذات ال PH اكبر من 2.

- بينما أحماض الهيومين لا تذوب في المحاليل المائية عند اى P لارتباطها بالسياليكات.

3 - تنقية المواد الدبالية:

Purification of humic substances_

تحتوى المواد لدبالية المستخلصة من الأرض على بعض المواد المعدنية (سيلكون - حديد - ألومنيوم - معادن طين) وكذلك على بعض المواد غير الدبالية إذا لم يسبق استخلاصها قبل استخلاص المواد الدبالية ومن الأساليب المتبعة لتنقية المواد الدبالية قبل توصيفها ما يلى:

ا - إذابة أحماض الهيومك في القلوي و ترسيبه بحامض معدني عدة مرات ثم امراره على راتنج ايوني Ion - exchange resin وقد أمكن بهذا الأسلوب التخلص من % 30 من الرماد العالق بالأحماض الدبالية المستخلصة من ارض منزرعة بالحشائش.

ب - أمكن تنقية أحماض الهيومك بضبط رقم ال PH للمستخلص وأجراء عملية الطرد المركزي Centrifugation على سرعة عالية.

ج - أمكن تنقية أحماض الهيومك والتخلص من محتواه المنخفض من الرماد بمعاملتها بمخلوط خان (خليط من حامض الهيدروفلوريك والهيدروكلوريك) ثم إجراء عملية التنقية بالغسيل بالماء من خلال عملية الديلسة مع وضع كيس من السولفا به راتنج هيدروجيني في أناء الديلسه Hydrogen exchange resin.

تمكن العالمان (1968) Gascho and Stevenson التخلص من رماد أحماض الهيوميك و خفضيهما إلى اقل من % 1 بأجراء الديلسه باستخدام حامض الهيدروفلوريك 0.3 ع ومحلول بيرو فوسفات الصوديوم 0.2 ع وتعرف قدرة حامض الهيدروفلوريك في خفض نسبة الرماد في الأحماض الدبالية لتكسيه لمعادن الطين المتادرته hydrated clay minerals كذلك قدرته على تكوين معقدات مع الكاتيونات الثنائية والثلاثية المرتبطة مع أحماض الهيوميك بروابط تعاونية.

ويجب أن نعلم أن التخلص من الرماد Ash يتبعها فقد جزء من كمية الحامض الهيومى (بعض المواد الغير دبالية المرتبطة بالحامض الهيومى لتكوين نظام المواد الدبالية) أو على الأقل إحداث بعض التغيرات الكيميائية لأحماض الهيوميك.

ويمكن تنقية أحماض الهيوميك باى مواد غير دبالية ذائبة خلطت به أثناء الترسيب بأجراء عملية الديلسه بالماء لعدد من المرات مع تغير الماء. يمكن تنقية أحماض الفولفيك المختلطة بالأحماض الامينية و السكريات بامرار الخليط على عمود من الراتنجات الكاره للماء Hydrophobic resin حيث ترتبط أحماض الفولفيك بالراتنج (مواد اقل ذائبية في الماء) بينما لا ترتبط الأحماض الامينية والسكريات (مواد ذائبة في الماء) ثم تتم اذالة حامض الفولفيك بعد ذلك من على الراتنج بواسطة قلوي مخفف.

4- توصيف المواد الدبالية

Characterization of humic substances

بالرغم من الصعوبات التي تواجهنا في دراسة المواد الدبالية وعدم قدرتنا على تقدير التركيب الكميائى لهذه المواد ولكن أمكن التعرف على كم هائل من المعلومات عن تركيب هذه المواد.

وتختلف المواد الدبالية في تركيبها و يعتمد ذلك على مصدرها والاسلوب المتبع في استخلاصها وغيرها من العوامل و وتعتبر المواد الدبالية مجموعة

من المواد (أحماض فولفيك وأحماض الهيومك وهيومين) بينها تشابه واختلاف ، وأوجه التشابه أكثر من أوجه الاختلاف.

ولقد اهتم العلماء بطرق توصيف المواد الدبالية و قسموها إلى:

Degradative methods 1 - طرق نكسيرييه

وتشمل :

أ- أكسدة تكسيرية **Oxidative degradation**

ب - اختزال تكسيري **Reductive degradation**

ج - التحلل بالأحماض والقلوي والماء **Water , base, Acid**

hydrolysis

د - طرق أخرى مثل التحلل الحيوي و التكسير الميكروبي.

2- طرق غير تكسير تستخدم الاجهزه

non – degradative spectroscopic methods

وتشمل :

1 - الأشعة تحت الحمراء **Infrared spectrometry**

2 - الأشعة فوق البنفسجية **Ultra – violet spectrometry**

3 - التارجح المغناطيسي للنواة **Nuclear Magnetic Resonance**

Spectrometry

4- التارجح الالكتروني Electron spin Resonance
spectrometry

5 - الأشعة السينية X- ray spectrometry

6- المرور خلال الجيل Gel filtration method

1-توصيف المواد الدبالية بالطرق التفسيرية

Degradative methods of humic substances

هي الطرق التي تعتمد على تكسير المواد الدبالية إلى وحدات ثنائية بسيطة تعبر عن البناء الاساسي للمواد الدبالية و تساعد على استنباط التركيب الكميائي لها والجدول التالي يوضح الطرق المختلفة المستخدمة في تكسير المواد الدبالية للتعرف على بنائها وتركيبها الكميائي.

| Oxidation | Reduction | Hydrolysis | Others |
|----------------------------|-------------------------|------------|--------------------------------|
| Alkaline KMnO ₄ | Zn dust distillation | Acid | Depolymerization |
| Per acetic acid | Na - amalgam | Base | Microbiological degradation |
| CuO - NaOH | | Water | Pyrolysis Chromatography |
| Nitrobenzene | | | |
| Nitric acid | | | |
| Hydrogen peroxide | | | |

وهناك عدد من المشاكل التي يجب أن توضع في الحسبان عند توصيف المواد بالطرق التفسيرية نوجزها فيما يلي:

1 - يؤدي استخدام الطرق المعتدلة **mild methods** إعطاء نواتج تكسير ضئيلة وان كانت معبرة عن الوحدات البنائية الأساسية.
2- يؤدي استخدام الطرق القوية **drastic methods** حدوث بعض التغيرات الكيميائية في وحدة البناء الأساسية إلى نواتج تحلل نهائية مثل H_2O , CO_2 , CH_3COOH فيؤدي ذلك إلى صعوبة التعرف على الوحدات البنائية للمواد الدبالية المراد دراستها وان كانت نواتج التكسير بمثل هذه الطرق وفيرة.

3 - من المشاكل التي تواجه مثل هذا النوع من الدراسة انخفاض كفاءة الفصل.
4 - و من المشاكل التي تواجه هذا النوع من الدراسة تحرر بعض المواد المدمصاة والشوائب المرتبطة بوحدات البناء الأساسية وان كان العالم **Riffaldi and Schmitzer (1973)** من التغلب على مشاكل المواد المدمصاة و الشوائب المرتبطة بعمل تحلل بحمض الهيدروكلوريك 6 عياري **Hydrolysis with 6N HCl** للتخلص من المواد النيتروجينية الكربوهيدرات ثم إجراء عمليات التكسير. وعموما فان الطرق المثالية لدراسة بناء وتركيب المواد الدبالية يتطلب طرقا معتدلة **mild method** وان ما يترتب على استخدامها من تغيرات تحدث في أضيق الحدود وان تعطى اقل كمية من النواتج الغير حقيقية **Artifacts**

1 - طرق الأكسدة **Oxidative methods**

تشمل الأكسدة التفسيرية للمواد الدبالية إجراء إضافة مجاميع المثل **methylation** ثم الأكسدة بالبرمنجانات و البيركبريتات **Per sulfate (S₂O₇)** أو أكسيد النحاس وقد وجد **Schmitzer** إن نواتج الأكسدة التفسيرية الناتجة من أحماض الهيوميك عبارة عن سلسلة من أحماض البنزويك أو حلقة من البنزين تحمل ما بين 6 - 1 من مجاميع الكربوكسيل وأيضا الفينولات و الأحماض الدهنية و نفس النواتج نتجت من

الأكسدة التفسيرية لبعض الأحماض الدبالية المخلفة من الفينولات البسيطة (Mathur & Schnitzer , 1978) وقد ترتب على الأكسدة المعتدلة نسبيا بالبيروسلفات للميلانينات (الفينولات الفطرية) وأحماض الهيوميك المستخلصة من التربة.

وقد أتضح سيادة الأحماض الاليفاتية التي يتراوح فيها سلسلة الكربون ما بين 16-18 ذرة كربون وتمثل ما بين 80 % - 70 % من المركبات التي تنتج من الفينولات الفطرية ، وعموما يجب أن نشير إلى مزايا و عيوب كل طريقة والاحتياطات الواجب مراعاتها عند إجراء الأكسدة التفسيرية.

1 - يعيب طريقة الأكسدة ببرمنجنات البوتاسيوم أن حلقات البنزين المحتوية على مجاميع هيدروكسيل تفتح عند أكسدتها بهذه الطريقة لذا يجب إجراء عملية إضافة مجاميع لا مثيل Methylation قبل إجراء عملية الأكسدة لتجنب شق الحلقة وتغير طبيعة النواتج.

2 - الأكسدة بحامض Per acetic يعطى نواتج أكسدة اليفاتية أكثر من النواتج الاروماتية مما يؤكد أنها طريقة أكسدة تفسيرية ضعيفة و أن كانت تعطى نواتج شبيهة لنواتج الأكسدة بحامض النيتريك ولكن اقل في محتواها من النيتروجين.

3 - من المواد التي تستخدم في أكسدة المواد لدبالية أيضا النيتروبنزين في بيئة قلوية وحامض النيتريك وهيبوكلوريت الصوديوم و فوق أكسيد الهيدروجين.

ب - طرق الاختزال Reduction methods

تعتمد الطرق الاختزالية للمواد الدبالية على تشجيع إحدى الروابط المزدوجة ، كسر رابطة أثير و تكوين هيدروكربان و كحولات ، فقد مجموعة الكربوكسيل decarboxlation أو اختزال مجموعة كربونيل إلى الدهيد ثم إلى هيدروكسيل

واختزال مجاميع الكينون إلى فينول. و لكسر رابطة الأثير دور هام في التعرف على الوحدات البنائية للمواد الدبالية.

ويتم اختزال المواد الدبالية بالتقطير مع الزنك لتكسير المواد الدبالية وهى طريقة بسيطة **Zn - dust distillation and fusion** وتعطى نواتج خالية من الأكسجين ويتم فيها الاختزال عن طريق كسر الروابط.

أيضا يتم اختزال المواد الدبالية بواسطة سبيكة من الصوديوم و الزئبق وتسمى **Sodium amalgam (an alloy of Na and Hg)** واختزال المواد الدبالية بهذه الطريقة تعطى نواتج اختزال تتراوح كميتها ما بين 35 % - 15 % و تذوب فى الأثير وعديد من الفينولات البسيطة من مصادر نباتية وميكروبية وتتراوح كميتها ما بين 3% - 32 % بالوزن من مادة الأرض العضوية.

و قد أوضحت دراسات تثر عمليات الاختزال على مركبات عضوية اروماتية نقية وهو حدوث عمليات تكسير بسيطة و إن كمية المركبات الفينولية البسيطة هي نفسها الفينولات البسيطة الموجودة في المركبات الاروماتية قبل الاختزال مع حدوث بعض التغيرات البسيطة مثل حدوث عملية تحويل مجموعات الكربوكسيل إلى ثاني أكسيد الكربون **decarboxylation** وانتقال مجموعة هيدروكسيل من حلقة بنزين إلى حلقة أخرى **migration of an OH group**.

ج - التحلل المائي بالماء و الأحماض والقلويات **Hydrolysis procedure**

والتحلل المائي للقلوي يعمل على كسر روابط الأثير و انطلاق المركبات الاليفاتية والمركبات الاليفاتية والمركبات النيتروجينية المرتبطة بالأحماض الدبالية ويجب ان نراعى إجراء التحلل المائي للقلوي في عدم وجود الأكسجين اى في وجود غاز حامل مثل **N2**.

أما التحلل المائي بالأحماض عند تركيز 6 عيارى من حامض الهيدروكلوريك يعطى أكثر من 50% من نيتروجين الأحماض الدبالية و كانت عبارة عن أحماض امينية وهى أحماض امينية من مصادر نباتية و ميكروبية بروتينية و ببتيدية وقد أتضح ان الببتيدات تمثل ما بين 20% - 6% من نيتروجين الأحماض الدبالية.

Other methods

د - طرق أخرى

هناك طرق أخرى يمكن استخدامها في عمل تشخيص للمواد الدبالية مثل التحليل الحراري والتحليل الكروماتوجرافى الغازي والتحليل الميكروبي .

1 - التحليل الحراري الوزنى Thermogravimetry

من الوسائل المستخدمة في توصيف مكونات المادة العضوية التحليل الحراري التفريق الوزنى differential thermogravimetry (DTG) والتحليل الحراري التفريق (differential thermal analysis) و فيها يتم دراسة معدل الفقد في وزن أحماض الهيوميك وأحماض الفولفيك مع زيادة درجة الحرارة ، حيث يتم تسخين أحماض الهيوميك والفولفيك تحت معدل ثابت من الحرارة بهواء ساخن حتى درجة 540 م .

و قد أوضح Hoffman1965 & Schnitzer

يحدث فقد للهيدروجين عند 200 م dehydrogenation أكثر من 250 - 280 م يحدث فقد لمجاميع الكربوكسيل decarboxylation والجزء الاليفاتى.

أما النواة الاروماتية تفقد عند درجة حرارة اكبر من 400 م (673 مطلقة) وحيث أن الفقد في الوزن عند درجات حرارة اقل من 400 م يعبر عن الجزء الاليفاتى وان الفقد في الوزن على درجات حرارة اكبر من 400 م يعبر عن فقد الجزء الاروماتى وان

وصول النسبة إلى قمة الواحد الصحيح يعبر عن تمام عملية النضج و تمام التدبيل و في تجربة Esh water 1969 على المواد الدبالية المستخلصة من أفق الغسيل A0 من أراضي البذول أتضح أن نسبة الفقد بالوزن عند درجة حرارة اقل من 400 م حوالي 60% و أعلى من 400 م حوالي 40% ومعنى ذلك أن :

$$\text{Degree of aromaticity} = 40\%/60\% = 4/6 = 0.6$$

إن عملية التدبيل وصلت إلى مراحل متقدمة من التدبيل بلغت 67% من النضج

2- التكسر الميكروبي Microbiological degradation

اقترح Mathur and Paul 1967 استخدام التكسير البيولوجي للتنبؤ بالتركيب الخاص بالمواد الدبالية ، و قد ثبت أن ال *Penicillm fequentans* قادر على استخدام نواة الهيوميك الارماتية كمصدر للكربون مع تكون مركبات salicylic alcohol & salicylaldehyde وبكمية تعادل 5% من كمية الكربون لأحماض الهيوميك .

و كذلك في دراسة حديثة 1971 Mathur بأجراء التكسير البيولوجي لحامض الفولفيك بواسطة ال White rot fungus أمكن الحصول على مركبات :

P- Benzoquinone, 2 methyl 1-4 naphthoquinone وبكمية تعادل

ما بين 10% - 15% من كربون حامض الفولفيك.

2- توصيف المواد الدبالية بطرق غير تكسيرية

Non – degradative methods

تعتبر هذه الطرق من أكثر الطرق استخداما لتوصيف المواد الدبالية وتشمل التحليل العنصري و القياسات الضوئية للمواد الدبالية (ا لضوء المنظور - الأشعة فوق البنفسجية - الأشعة تحت الحمراء) - قياس التارجح المغناطيسي للنواة NMR - و

قياس شدة التاراجح الالكتروني للأصول الحرة ESR – تشخيص المواد الدبالية

بالأشعة السينية – و قياسات الوزن الجزيئي بال Gel filtration

ا : توصيف المواد الدبالية بالتحليل العنصري:

Characterization of humic substances by Elemental analysis

لقد أوضحت دراسات Stevenson 1982 أن العناصر الأساسية الموجودة في

جزيئي المواد الدبالية عبارة عن الكربون و يتراوح من 60 % - 50% والأكسجين

ويتراوح من 35% - 30% و النيتروجين من 6% - 1% والهيدروجين من 4%

6 % - و الكبريت من صفر إلى 2% (Hayes & Swift, 1978) ولقد أتضح من

الدراسات المختلفة أن عناصر الكربون و الهيدروجين والأكسجين والنيتروجين و

الفسفور و الكبريت تكون 100% من وزن المواد الدبالية الخالية من الرماد ash

– Free basis

و الجدول التالي يوضح متوسط التركيب العنصري لأحماض الهيوميك و الفولفيك:

Average elemental composition of soil humic substances (Stealink 1985)

| Element | Humic acid | | Fulnic acid | |
|----------|------------|--------|-------------|--------|
| Carbon | 53.8 | – 58.7 | 40.7 | – 50.6 |
| Hydrogen | 3.2 | – 6.2 | 3.8 | – 7.0 |
| Oxygen | 32.8 | – 38.3 | 39.7 | – 49.8 |
| Nitrogen | 0.8 | – 4.3 | 0.9 | – 3.3 |
| Sulfur | 0.1 | – 1.5 | 0.1 | – 3.6 |

%(Weightpercent on moisture and ash free basis)

وعموما محتوى أحماض الهيوميك من الكربون اكبر من أحماض الفولفيك بينما

محتواها من الأكسجين اقل.

أما المجاميع الفعالة في المواد الدبالية عبارة عن الكربوكسيل COOH مجاميع ومجموعة الهيدروكسيل الكحولية و مجموعة الهيدروكسيل الفينولية OH ومجموعة الكربونيل O = C

وترجع طبيعة إن الأحماض الدبالية أحماض ضعيفة لاحتوائها على مجاميع الكربوكسيل والحموضة الضعيفة جدا إلى مجاميع الهيدروكسيل الفينولية وعموما يجب إن نعلم إن :

الحموضة الكلية = مجاميع الكربوكسيل + مجاميع الهيدروكسيل الفينولية
 مجاميع الهيدروكسيل الكلية = مجاميع الهيدروكسيل الكحولية + مجاميع الهيدروكسيل الفينولية
 مجاميع الكربونيل الكلية = مجاميع الكربونيل للكينونات + مجاميع الكربونيل للكيتونات

و الجدول التالي يوضح كمية المجاميع الفعالة في أحماض الهيوميك والفولفيك

Functional group composition of soil humic and fulvic acids

(Stevenson, 1982)

| Functional group | Humic acid meq100g ⁻¹ | Fulvi acid meq100g ⁻¹ |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Total acidity | 560 - 890 | 640 - 1420 |
| COOH | 150 - 570 | 520 - 1120 |
| Phenolic OH | 210 - 570 | 30 - 570 |
| alcoholicOH | 20 - 490 | 260 - 950 |
| Quinine C=O | 12 - 230 | 60 - 200 |
| Ketonic C=O | 10 - 170 | 140 - 220 |
| OCH ₃ | 30 - 80 | 30 - 120 |

و يتضح من تقدير كمية المجاميع الفعالة في المواد الدبالية إن الحموضة الكلية ومجاميع الهيدروكسيل الكحولية لأحماض الفولفيك اكبر من أحماض الهيوميك بينما

مجاميع الهيدروكسيل الفينولية ومجاميع الكربونيل الكلية ومجاميع المثوكسيل تكاد تتساوى في كل من أحماض الهيوميك و الفولفيك .

ب - توصيف المواد الدبالية بالطرق الضوئية :

Characterization of humic substances by spectroscopy:

أدى استخدام لطرق الضوئية إلى التعرف على الكثير من طبيعة المواد الدبالية ومن مميزات استخدام القياسات الضوئية في توصيف المواد الدبالية ما يلي:

1- إنها طرق لا تلجأ إلى تحطيم جزيئات المواد الدبالية المراد دراستها .

2- يلزم لإجرائها كميات ضئيلة من المواد المراد دراستها.

3- إجرائها بسيط و لا يتطلب مهارات عالية.

4- تعطى معلومات قيمة عن التركيب البنائي للجزيء و ما قد يعتريه من تغيرات نتيجة معاملته كيميائيا.

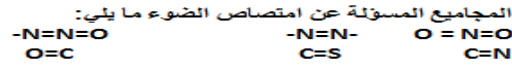
استخدام القياسات الضوئية في مدى الأشعة فوق البنفسجية و الضوء المنظور:

Spectrophotometer in the Ultra violet (UV) and visible region

من المعروف أن امتصاص الضوء في مدى الأشعة فوق البنفسجية يتراوح ما بين 400-200

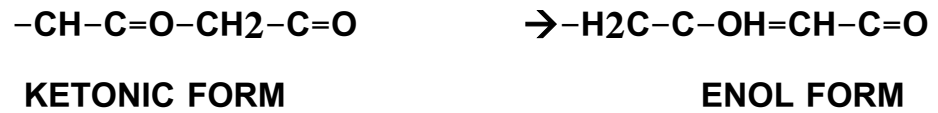
نانومتر ، بينما امتصاص الضوء في المدى المنظور يتم ما بين 400-800 نانومتر (ملليمكرون) و يتم امتصاص الضوء فيكتسب الإلكترون طاقة ويرقى في المسارات (O, n, h) من مستويات الطاقة المنخفضة إلى مستويات الطاقة الأعلى ، فالمكونات المحتوية على إلكترون فردي غير مرتبط كذرة الأكسجين والكبريت و الهالوجينات وكذلك الأنظمة المحتوية على روابط مزدوجة جميعها لديها قدرة على

امتصاص الضوء . ويسمى الجزء العضوي المسؤول عن امتصاص الضوء بال
Chromophore أو ال **Chromophore group** ومن



وكثير من العلماء يعزى اللون الغامق للمواد الدبالية إلى وجود تأرجح في الجزيء بين التركيب

الكيتوني **Ketonic form** و التركيب الانيونى **Anon; form**



ومن المعروف أن العلاقة بين الامتصاص **ABSORPTION** و التركيز يمكن إيجادها من قانون

لامبرت **IAMBERT**

$$O.D=A=Log \frac{I_0}{I} = \epsilon CL = KLI$$

حيث :

O.D=optical density.

A=absorbance.

ε =Extinction (molar absorptive)

I₀ = Intensity of the incident light

I= Intensity of the transmitted light

C = molar absorptive

L = the bath length of the cell

K = Extinction coefficient

$$C = K \cdot l$$

ومن القانون السابق يتضح أن معامل الامتصاص يساوي الكثافة الضوئية عندما يكون سمك الأنبوبة 1 سم و تركيز المادة المقاسة 1 جزيء في اللتر .

I_0 = شدة الضوء الساقط

I = شدة الضوء النافذ

ثابت يعتمد على نوع المادة المقاسة و طول الموجه = C

L = سمك أنبوبة القياس

K = معامل الامتصاص

ونظرا لاختلاف الوزن الجزيئي أو عدم معرفة الوزن الجزيئي للمواد الدبالية فعادة ما يستخدم تركيز يتراوح ما بين 0.2 - 0.4 جم من المواد الدبالية في اللتر أو ما يعادل 0.1 - 0.2 جم كربون لكل لتر.

وقد أتضح من الدراسات المختلفة و عند استخدام تركيز ثابت من المواد الدبالية أن الامتصاص الضوئي للمواد الدبالية يزداد بزيادة:

أ - درجة تكثف الوحدات الاروماتية في المواد الدبالية.

ب - نسبة الكربون الاروماتى إلى الكربون الاليفاتى .

ج - كمية الكربون الكلى للمواد البالية المقدره.

د - الوزن الجزيئى للمواد الدبالية المقدره.

هـ - نوع المجاميع الفعالة المستبدلة على المركبات الفينولية و موضع الاستبدال على الحلقة الفينولية.

و - محتوى المواد الدبالية من النيتروجين.

ز - رقم التفاعل الهيدروجيني لمحاليل المواد الدبالية المقدر

تأثير المواد المستبدلة على المركبات الفينولية:

من المعروف أن امتصاص المواد الدبالية في مدى الأشعة فوق البنفسجية يرجع أساسا لوجود المركبات الفينولية و لقد أتضح من دراسة ل Flaig and safeld (1958) أن أنواع المجاميع المستبدلة على المركبات الفينولية مثل ال P- benzoquinone عند ازالتها في رابع كلوريد الكربون و استبدال بعض المجاميع على الحلقة مثل إضافة مجموعة مثيل - مجموعة ميثوكسى - مجموعة هيدروكسيل ، فأعطى مركب البارابنيزوكينون اقصر قمة امتصاص عند طول موجي 282 نانوميتر ، وأن قمة الامتصاص حدث لها إزاحة إلى طول موجي أعلى عند إضافة مجموعة الميثيل أو الميثوكسى أو الهيدروكسيل لتصبح 372 ، 351 ، 309 نانوميترعلى التوالي.

و أن قمة الامتصاص تم أزاحتها إلى الطول الموجي الأعلى بمقدار 95 ، 69 ، 27 نانوميتر عندما تم الاستبدال على حلقة مركب البارابنيزوكينون بمجاميع الميثيل و الميثوكسى والهيدروكسيل على التوالي.

كذلك في مركب ال methyl p-benzoquinone ترتب على استبدال مجموعة الميثيل في الوضع ميتا أو الوضع بارا إزاحة قمة الامتصاص للمركب من طول موجي 309 نانوميتر إلى 310 نانوميتر وأنها إذا استبدلت على نفس المركب ولكن في الوضع اورثو أزيحت قمة الامتصاص إلى طول موجي 332 نانوميتر.

والجدول التالي يوضح أن الامتصاص الضوئي يتأثر بنوع المركبات الفينولية وبنوع وموضع مجاميع الاستبدال عليها.

| Substitution | Maximum Absor h.m | Shift (h .m) |
|-----------------------|--------------------------|---------------------|
| Unsubstitution | 282 | - |
| -CH3 | 309 | 27 |
| -CH3 | 351 | 69 |
| -OH | 372 | 90 |

| M.absor.h.m | Shift (h. m0 Para – meta | M. absor(h.m) | Shift ortho |
|--------------------|--------------------------------------|----------------------|--------------------|
| 309 | - | 309 | - |
| 310 | 1 | 332 | 32 |
| 355 | 46 | 374 | 65 |
| 390 | 72 | 396 | 85 |