

## تحليل تربة وماء ونبات

### المقدمة : Introduction

التحليل الكيميائي للتربة : Soil chemical analysis :

يهم هذا الجانب بطرق التقدير والاستخلاص المختلفة للتربة اعتمادا على نوع التحليل المطلوب ومن ثم تقدير العناصر المستخلصة باعتماد طرق مختلفة وحسب تيسيرها وكفاءتها والدقة والسرعة المطلوبة للتحليل . وتقسم طرق التحليل الى :

1 - طرق تحليل وصفية Qualitative analysis : وهي الطرق التي تهتم فقط بمعرفة وتعيين نوع المواد او المادة الموجودة في المادة محللة .

2 - طرق تحليل كمية Quantitative analysis : وهي الطرق التي تهتم بمعرفة وتحديد كمية المادة او المواد الموجودة في العينة .

الخطوات المتبعة في التحليل الكيميائي Steps of chemical analysis:

خطوات التحليل تتضمن سلسلة من الاجراءات المتبعة والتي تشمل ما يلي :

أ : خطة التحليل Plane of analysis:

قبل البدء في أي عملية من عمليات التحليل الكمي يجب ان تأخذ بالاعتبار النقاط الآتية :

1 - ماهي المعلومات المطلوبة من التحليل .

2 - ماهي التحاليل الواجب اجراءها للحصول على هذه المعلومات وما مدى الدقة المطلوبة من النتائج .

3 - أي من طرق التحليل يفضل استخدامها ؟ فان اختيار طريقة دون اخرى يتطلب معرفة تامة وجيزة بأنواع الطرق والظروف الملائمة لكل منها . فمثلا طرق تقدير الفسفور الجاهز في التربة كطريقة اولى من الملائمة للترب الكلسية ذات درجة التفاعل القاعدية ( اكثر من pH 7 ) بينما طريقة براري تكون ملائمة للترب ذات درجة التفاعل الحامضي ( اقل من pH 7 ) . وان اختيار الطريقة المناسبة يعتمد على عدد العينات و الدقة المطلوبة و نوع التجهيزات المختبرية المتاحة و خبرة القائم بالتحليل بالطرق المختلفة وميزة كل منها حتى يحسن الاختيار .

ب : اخذ العينات وتهيئتها للتحليل .

ج : تحليل العينات بالطرق المناسبة .

## طرق التحليل : Methods of analysis

تقسام طرق التحليل المختلفة الى طرق مطلقة Absolute methods وهي الطرق التي تعتمد على ثوابت صحيحة و معروفة لحساب المادة المراد تحليلها مثل استخدام الوزن الذري في الطرق الوزنية , وطرق نسبية Relative methods وهي الطرق التي تعتمد على المقارنة مع محاليل معروفة التركيز او ما تسمى بالمحاليل القياسية وان معظم الطرق الالية هي طرق نسبية لذا يتطلب عند استعمالها اجراء عملية التعبير Calibration لهذه الاجهزه و تتم هذه العملية بعمل منحنى عمل Working curve يعرف بمنحنى مقارنة التحاليل Analytical calibration curve وذلك برسم العلاقة بين قراءة الجهاز مقابل تركيز المادة محللة . وتقسم طرق التحليل الكمي الى ما يلي :

### 1 – التحليل الكمي الحجمي : Volumetric analysis

في هذه الطريقة تسخح جميع او جزء معلوم من محلول النموذج مع محلول قياسي حتى نحصل على نقطة نهاية التفاعل التي عندها تكون كمية المحلول القياسي تكافئ تماما ( وجود زيادة قليلة عن نقطة التكافؤ كي يظهر اللون ) المادة المراد تحليلها , والتي عندها يمكن تعين نقطة نهاية التفاعل .

### 2- التحليل الكمي الوزني : Gravimetric analysis

و فيه يمكن تقدير كمية العنصر او المركب بعملية وزنية وذلك بعد ترسيب المادة ثم فصلها و وزنها .

### 3- التحليل الطيفي : Spectro photometric analysis

يعتمد في التحليل هنا على كمية طيف الضوء الممتص من قبل المادة محللة عند طول موجي محدد كاساس للقياس .

### 4- تحليل طيف الامتصاص او الانبعاث الذري

Atomic absorption or emission Spectro photometry

ويعتمد هنا كاساس للتحليل على كمية الطاقة الضوئية الممتصة او المنبعثة من الذرات كاساس لطريقة التحليل .

## 5- تحليل الغازات : Analysis of Gases

وهذه تشمل :

### (ا) الطرق الحجمية : Volumetric method

وفيها يقاس التغير في حجم المادة بعد تصاعد الغاز او امتصاصه .

### (ب) الطرق المانومترية Manometric method

ويقاس بهذه الطريقة ضغط الغاز او التغير في هذا الضغط .

## 6- الطرق الكهروكيميائية : Electrochemical Methods و هذه تشمل:

### (ا) التحليل بقياس التوصيل الكهربائي Electric Conductivity

### (ب) التحليل بقياس الجهد الكهربائي Potentiometric methods

## 7- التحليل الكروماتوغرافي Chromatographic analysis

هذا النوع من التحاليل يتدخل فيه الاختلاف بين المواد في ميلها للامتزاز او التجزئة او التبادل وبالتالي مكن ان تفصل وتقدر تلك المواد .

8- طرق مختلفة اخرى منها الانحراف بالأشعة السينية , قياس النشاطات الاشعاعي , قياس مستوى التناظر المستقرة ..... الخ .

## اخذ العينات من الحقل :

أ – اخذ عينات التربة : يشير العالم M . L . Jackson في كتابه التحليل الكيميائي للترابة الى الجملة الآتية ( The analysis can be no better than the sample ) والذي يؤكد اهمية اخذ النماذج اذ لا جدوى ولا منفعة من التحليل من دون اخذ نماذج دقيقة وممثلة سواء كانت للترابة او الماء او النبات .

لذلك يجب اتباع الامور الآتية لأخذ عينات التربة :

1 – اخذ حجم متساوي من كل طبقة او افق .

- 2 - تجنب المناطق التي حصلت فيها تغيرات مختلفة عن بقية المساحة .
- 3 - عدم اخذ العينات بعد الري وتجنب اخذ العينات الرطبة .
- 4 - اخذ العينات في موسم واحد لسهولة مقارنتها .
- 5 - عدم اخذ عينات التربة من الشوارع او المناطق التي تعرضت للتلوث .
- 6 - تجنب مناطق جذور الاشجار ومناطق خزن الاسمدة في الحقل .
- 7 - عدم اخذ نماذج من البقع الملحية .
- 8 - عدم اخذ نماذج من المرتفعات او المنخفضات اذا كانت تشكل مناطق قليلة في الحقل .
- 9 - اخذ عدد كافي من العينات كي تمثل الحقل تمثيلاً جيداً .
- 10 - عند وجود متغيرات كبيرة في الحقل ولمساحات كبيرة يجب ان تفصل وتدرس كل منها على حدة .
- 11 - استخدام طريقة نموذجية لاخذ النماذج وبأبعاد متساوية كطريقة ZIG ZAG مثلاً .
- 12 - حجم النموذج للتحليلات الروتينية يتراوح بين 200 غم للترب الطينية و 400 غم للترب الرملية .

#### عدد عينات التربة :

لا يوجد عدد متفق عليه عالميا لاخذ النماذج ويمكن اخذ 8 عينات مأخوذة بشكل قطرى لتمثيل الهاكتار الواحد المتماثل وتكون عينة مركبة . او تؤخذ من 5 - 25 عينة فردية في كل عينة مركبة لكل 2 - 8 هكتار .

#### معدات اخذ النماذج :

1 - المثقب Auger وهو على نوعين الحليزوني والاسطوانى ( للترب الرملية ) ويمكن بواسطتهما اخذ نماذج من اعمق مختلفة .

2 - الحلقة الفولاذية Ring وهي ملائمة للنماذج من الطبقة السطحية .

3 - المساحة او الكرك والسكاكين والشفرات المختلفة .

4 - اكياس ورقية واقلام لكتابة اسم الباحث وعمق العينة وتاريخها واية معلومات اخرى يحتاجها الباحث كرقم المعاملة والمكرر واسم التجربة .

**مصادر التباين او الخطأ في التحليل الكيميائي :** تقسم الى :

1 - التباين او الخطأ الناتج من أخذ العينات ويسمى الخطأ الناجم عن اخذ العينة Sampling error .

2 - التباين او الخطأ الناتج من تجزئة العينات ويسمى Sub sampling error .

3 - التباين او الخطأ في التقديرات الكيميائية وتسمى الخطأ في التحليل Analytical error .

هناك العديد من الاجراءات التي من خلالها تقليل الخطأ او التباين في الفقرتين 2 و 3 من خلال الاعادة للتجزئة او التحليل بينما التباين الاول لا يمكن معالجته اطلاقا الا من خلال الرجوع الى مكان اخذ النموذج واعادة جمع النماذج بالطرق الصحيحة الموصي بها , لذلك فان المصدر الاساسي للتباین في النتائج يعود للسبب الاول .

**اخذ عينات التربة من بقعة تتصرف بمشكلة خاصة :**

قد يلاحظ في الحقل صفة واحدة او اكثر يتطلب دراستها بامعان مثل وجود منطقة في الحقل تتصل بترابكم الاملاح او كاربونات الكالسيوم او المادة العضوية او كونها قد فقدت الطبقة السطحية من المقد او وجود طبقة صماء في السطح او الطبقات التحتية او وجود نباتات يظهر عليها اللون الاصفر الشاحب للأوراق او اللون الاصفر المحمر او غيرها من الصفات في أي حالة من هذه الحالات تؤخذ من 10-30 عينة يفصل ما بينها مالا يقل عن 2 متر بين عينة و أخرى وتمزج للحصول على عينة مختلطة وفي حالة اكثرا من صفة فان كل منها تجم له عينة مختلطة . عينات التربة التحتية تجمع من مقد التربة تحت موقع افق الحراثة ولعمق مترا واحد

**معالجة العينات في المختبر :**

بعد اخذ العينات من الحقل يجب ان تجرى عليها المعالجات الاتية :

#### 1- التجفيف : Drying

عينات التربة عادة ما تجفف جزئيا في المختبر وذلك بنشر الترب على قطع بلاستيكية او ورقية كبيرة بحيث تترك لعدة ايام . وان سرعة التجفيف تعتمد على رطوبة التربة ودرجة حرارة الجو وسرعة الرياح مع تقليل العينة بين فترة واخرى . العديد من التقديرات لا تتأثر معنويًا بالتجفيف الهوائي الا لكن بعض التقديرات تتأثر بشدة عند عملية التجفيف مثل الحديد والمنغنيز الباهر والمتبادل وفعالية ايونات الهيدروجين والبوتاسيوم المتبادل والفسفور المستخلص بالحامض والباهر والنترات وغيرها .

#### 2- خلط او مزج العينات : Mixing

يتم خلط العينات بان توضع فوق صفيحة بلاستيكية او قطعة من القماش او النايلون ويتم دحرجة التربة وتقليلها من زاوية الى زاوية التي تقابلها 5-10 على الاقل اعتمادا على حجم العينة وذلك لتجانسها .

#### 3- طحن العينات : Grinding

يتم طحن العينات بالتخليص من الكتل والمجاميع الكبيرة بواسطة مطرقة خشبية او مطاطية مع تجنب سحق حبيبات الرمل الاولية والحسى وتجنب تحويل التربة الى مسحوق ناعم . الطحن الناعم للعينات مطلوب في بعض التحاليل مثل تقدير المادة العضوية و كاربونات الكالسيوم والجبس وتحليل المحتوى الكلي للعناصر في حين ان الطحن الناعم لا يلائم تحاليل اخرى مثل تقدير درجة تفاعل التربة والايونات المتبادلة والفسفور الباهر . وفي حالة تقدير العناصر الصغرى مثل الزنك والحديد والنحاس يجب الانتباه الى نوع الادوات المستخدمة في طحن التربة حيث في هذه الحالة تستخدم مطرقة خشبية او خزفية لتجنب تلوث النماذج . الترب الطينية يفضل طحنها قبل ان تجف تماما وذلك لصعوبة طحنها بعد التجفيف .

#### 4- نخل العينات : Sieving

مجمل العينة المأخوذة من الحقل وهي بحالتها الرطبة تمرر من منخل قطر فتحاته 6 ملم عن طريق فركها بالأصابع ويمكن ابدال المنخل باخر قطر فتحاته 4 ملم في حالة سهولة تكسر مجاميع التربة الى اجزاء انعم وعادة تهمل قطع الحجارة والحصى طالما كانت نسبتها اقل من 1% في افق الحراثة .

#### 5- تجزئة العينات : Partitioning

بعد اخذ العينات بشكلها النهائي قبل التحليل الكيميائي وبعد اتمام عملية التجفيف والنخل يتم تجزئة العينة بطريقة التربع Quartering وذلك بوضع النموذج على قطعة مربعة من الكرتون مقطعة الى اربعة اقسام متساوية وفي كل مرة يتم اخذ الاجزاء المقابلة وتكرر هذه العملية لحين الوصول الى الحجم المطلوب . ويمكن ايضا استخدام قمع خاص لخلط وفصل النموذج الى نصفين وبالإمكان التكرار لحين الوصول الى الحجم المطلوب

#### 6- وزن العينة : Weighing

قد تستعمل العينة بالكامل مثل تقدير العناصر في مستخلص العجينة المشبعة وقد يتطلب اخذ اوزان معينة بواسطة ميزان حساس تعتمد دقتها على نوع التحليل المطلوب .

#### 7- حزن العينات : Storage

حزن العينات التربة لفترات طويلة يؤدي الى تغيير محتوى التربة من النترات والامونيا وعدد البكتيريا ومحتوى البوتاسيوم المتبادل ودرجة تفاعل التربة وجهد الاكسدة والاخترال اضافة الى زيادة المغنيز المتبادل بعد التجفيف . قد تتعرض النماذج النباتية الى التعفن والتفسخ . لحزن المستخلصات المائية السائلة يضاف لها مادة التلوين .

#### 8- تداول العينات : Handling the sample

جميع العمليات المشار إليها سابقاً ابتداءً من أخذ العينات حتى خزنها يجب أن يتم التداول بعناية تامة لقليل التلوث والفقد والتغير بتركيب العينة ومكن تجاوز العديد من المشاكل باستعمال الحاويات المناسبة وتحت ظروف مناسبة بما يخص نسبة الرطوبة ودرجة الحرارة والاضاءة وغيرها من العوامل اعتماداً على نوع العينة ونوع التحليل المطلوب .

طرق التعبير عن النتائج :

- . 1 - النسبة المئوية : Percentage
- . 2- وحدة الجزء بالمليون ppm
- . 3 – عدد الملي مكافئات لكل 100 غم تربة Soil Meg 100 gm.
- . 4 – وحدة كغم عنصر للدونم Kg donum .
- . 5- وحدة الباوند لكل ايكر Pound Acre .
- . 6 – وحدة الملي مكافئ للتر Meq. Liter .

تحويل الوحدات المستعملة للتعبير عن تركيز العنصر :

- . 1 – النسبة المئوية = جزء بالمليون / 10000 .
  - . 2 – الوزن بالمليغرام = الوزن المكافئ \* عدد الملي مكافئات .
  - . 3 – جزء بالمليون = ملي مكافئ / لتر \* الوزن المكافئ .
- مثال : تربة تحتوى 1,5 مليكافى من البوتاسيوم المتبدال لكل 100 غم تربة كل مليكافى من البوتاسيوم = 39,1 مليغرام او 0.0391 غرام .
- اذن التربة تحوى  $1,5 * 0.0391 = 0.059$  غرام بوتاسيوم / 100 غم تربة .
- النسبة المئوية = % 0.059 .

- . جزء بالمليون بوتاسيوم متبدال = ppm  $590 = 10000 * 0.059$
- . ولما كان كل جزء بالمليون = 2 باوند / ايكر
- . اذن هذه التربة تحوى  $2 * 590 = 1180$  باوند / ايكر من البوتاسيوم المتبدال .

\* وزن التربة في الهاكتار او الدونم يعطي كمية البوتاسيوم المتبادل في الهاكتار او الدونم .

### ب : اخذ عينات النبات : Plant sampling :

- 1 – يتم اختيار الاوراق في معظم الاحوال او انصال الاوراق في محاصيل محددة مثل كالقطن والشوندر السكري . اذ تؤخذ الاوراق العليا الناضجة حديثا وعند بدء الازهار وتستبعد القديمة والفتية منها. ولكن في بعض الحالات مثل دراسة اصفار النبات تؤخذ الاوراق الفتية عند تحديد محتواها من الحديد  $Fe^{+2}$  ومحتوى البورون في بعض المحاصيل . ويجب استبعاد الاوراق المريضة والمتضررة والابتعاد عن اخذ عينات الاوراق عند تعرض النبات الى اجهاد الرطوبة او الحرارة الشديدة .
- 2 – تستخدم الجذور نادرا كما في حالة تقييم سمية البورون ونقص عنصري الزنك والفسفور في بعض محاصيل الحبوب .
- 3 – تؤخذ جميع الاجزاء الفتية الهوائية في بعض الحالات كالنجيليات .
- 4 – وزن العينة المركبة الجافة 200- 500 غم .
- 5 – في المحاصيل الفصلية يأخذ الجزء الهوائي من النباتات الممثلة لكل معاملة ويقطع بسكين حاد من الستيل .
- 6 – في حالة الحاجة الى الجذور يتم نقع التربة لعدة ساعات وبعدها يتم استخراج الجذور بحذر شديد .
- 7 – تغسل العينات عدة مرات بالماء . ( ماعدا تقدير البوتاسيوم والكربوهيدرات والسكريات ) خوفا من ازالتها وفقدانها .
- 8- تغسل العينات بمحلول الغسيل تركيز 0.2 % لإزالة الدهون والسموم التي تغلف الورقة .
- 9 – الغسل بمحلول 0.1 مولاري HCL وبعدها بالماء العادي ثم الماء المقطر .

10 تجفف النماذج في الفرن بدرجة 70 م° لمدة 48 ساعة .

11 - طحن النموذج وتجفيفه مرة اخرى لحين ثبات الوزن ويحفظ في عبوات بلاستيكية او زجاجية او ورقية لحين الاستعمال . وحسب طول فترة الхран ، المستخلصات النباتية السائلة تحفظ في الثلاجة وبإضافة مادة التلوين لتنبيط نشاط الاحياء المجهرية التي تغير من مكونات المادة

ج : اخذ عينات الماء : Water sampling

ملائمة الماء لأي غرض تحددها كمية ونوعية الاملاح الذائبة .

اهم الصفات المقاسة لمياه الري :

1 - درجة التفاعل pH .

2 - الملوحة ( الايسالية الكهربائية ) EC .

3 - الاملاح الذائبة الكلية TDS .

4- نسبة الصوديوم المتبادل SAR .

5 - تركيز البورون وبعض الايونات السامة .

6 - نسبة كarbonات الصوديوم المتبقية RSC .

7 - محتوى الماء من الانيونات كالكلور والكبريتات والنترات .

. Collection Water Samples : جمع عينات الماء :

يجب مراعاة الامور الآتية لجمع عينة مماثلة لوحدة الدراسة المطلوبة :

1 - حجم العينة الممثل لا يقل عن 500 مل توضع في عبوة زجاجية او من البولي اثيلين .

2 - تغسل العبوة عدة مرات بنفس الماء المراد فحصه قبل ملأها منه .

3 - تجنب الملوثات الطافية وغيرها .

4 يسجل مصدر الماء وتاريخ الجمع ونوع التحليل المطلوب .

- 5 – توضع النماذج في الثلاج لتنبيط عمل الاحياء المجهرية .
- 6 – ترسل العينات للمختبر بأقصى سرعة ممكنة .
- 7 – عينات الابار تؤخذ بعد الضخ المستمر لبعض الوقت.
- 8 – لجمع النماذج من قنوات الري تؤخذ بعد الجريان .
- 9 – عينات المياه من البحيرات والانهار فيجب مراعاة العمق والبعد عن الضفة ووقت اخذ النموذج . ويفضل اخذ نموذج من القمة والقعر ووسط الماء الجاري. اما اذا اريد جمع نموذج واحد فالأفضل ان يؤخذ من وسط التيار الجاري ووسط العمق .
- 10 اضافة مادة Na- hexa meta phosphate بمقدار قطرة واحدة من محلول 1000 جزء بالمليون لكل 25 سم <sup>3</sup> من النموذج لمنع ترسيب كarbonates الكالسيوم .
- 11- تنظف النماذج قبل التحليل بالترشيح او الترسيب بالطرد المركزي.

#### حالة العناصر في التربة :

التربة خليط من مركبات معدنية ( طين وغرين ورمل ) والتي تكون التركيب الاساسي لمادة التربة في معظم ترب العالم ومركبات عضوية تتفاوت نسبتها من اقل من 1% في معظم ترب المناطق الجافة وشبه الجافة وقد ترتفع نسبتها لتكون معظم مادة التربة كما هو الحال في بعض الترب العضوية Histisols التي تزيد فيها نسبة المادة العضوية عن 30% كما يوجد في التربة الماء والهواء اذ تقل نسبة الهواء بزيادة نسبة الماء .

العناصر الداخلة في تركيب مادة التربة توجد بصيغ مختلفة تلخص بالأنواع الآتية :

1- الصيغ الذائبة في الماء soluble water والتي يمكن تقديرها في المستخلصات المائية لمادة التربة مثل مستخلص العجينة المشبعة والمستخلصات الأخرى .

2- الصيغ المتبادلة والتي تكون ممتازة على اسطح المكونات المعدنية والعضوية وخاصة الدقائق الغروية لما تتميز به من مساحة سطحية عالية وهذه يمكن استخلاصها باملاح متعادلة مثل خلات الامونيوم .

3- الصيغ المثبتة وهذه تمثل العناصر المثبتة في موقع يصعب ازاحتها بالاملاح المتعادلة وتكون جاهزيتها قليلة للنبات مقارنة مع الصيغ ( 1 و 2 ) وتقدر هذه الصيغ بازاحتها باملاح قوية ( ذات حموضة او قلوية عالية اعتمادا على نوع العنصر المراد تقديره ) .

4- الصيغ التي تكون جزء من التركيب المعدني او العضوي وهذه تقدر بعد عملية هضم التربة او المادة العضوية وتقديرها في مستخلصات الهضم .

#### حساب وتقيم النتائج :

أي تحليل يجب ان يجرى على الاقل بثلاث مكررات فإذا كانت درجة التوافق للنتائج جيدة فان هذا يلمح الى حد ما بان النتائج صحيحة .

صحة النتائج : Accuracy وهي درجة التوافق بين القيمة المقاسة والقيمة الحقيقية ولكن القيمة الحقيقية نادرا ما تكون معروفة لذا فان التعريف الاكثر منطقية هو التوافق بين القيمة المقاسة والقيمة الصحيحة المقبولة .

التوافق : Precision وهذه تمثل درجة التقارب في نتائج التحاليل المكررة والمقاسة لنفس العينة .

طرق تعبير صحة النتائج : تعبر صحة التحاليل المستعملة باتباع احد الطرق الآتية :

1- اضافة كميات قياسية الى العينات المقاسة ثم معرفة الزيادة المتحققة ومقارنتها مع الكميات القياسية المضافة .

2- تحليل عينات قياسية معروفة التركيز ثم معالجة النتائج احصائيا لتقدير صحة الطريقة المستعملة .

### رفض النتائج : Rejection of Results

في حالة وجود نتائج يشك بصحتها فيتم تفحصها احصائيا باختبار يطلق عليه اختبار ( Q- Test ) حيث ترتيب قيم التحليل الناتجة تنازليا وتحسب قيمة ( a ) والتي تساوي الفرق بين القيمة المشكوك بها واقرب قيمة لها ثم تقسم على قيمة ( W ) والتي تمثل الفرق بين اعلى قيمة واقل قيمة ومنها نحصل على قيمة ( Q ) المحسوبة ثم يتم مقارنتها مع قيمة ( Q ) الجدولية والتي توجد في جدول خاص فإذا كانت المحسوبة اقل من الجدولية فان النتيجة المشكوك بها تكون مقبولة بثقة عند مستوى 90% وعندما تكون المحسوبة تساوي او اكبر من الجدولية فان النتيجة المشكوك بها ترفض بثقة عند مستوى 90% .

مثال : القيم التالية تمثل تركيز احد العناصر في مستخلص تربة ملحية وان القيمة المشكوك بها هي 114 مليكافى / لتر هل تقبل هذه القيمة او ترفض اذا علمت ان قيمة Q الجدولية 0.74 .

القيم ( 114 , 107 , 106 , 103 ) ملي مكافى . لتر <sup>1-</sup> .

الحل :

$$Q = a / w$$

$$a = 7$$

$$w = 11$$

$$Q = 7/11 = 0.64$$

بما ان المحسوبة اقل من الجدولية فان القيمة المشكوك بها لا ترفض وتعتبر صحيحة .

قيمة Q الجدولية

عدد المكررات

0,94	3
0,74	4
0,64	5
0,56	6
0,51	7
0,47	8
0,44	9
0,41	10
0,00	& ما لا نهاية

مصادر الاخطاء في التحليل :

طرق التحليل المختلفة لا يخلو أي منها من بعض الاخطاء و التي يمكن تقسيمها الى قسمين من الاخطاء هما :

اولا : اخطاء محددة Determinate Error وهذه تشمل ما يلي :

1- اخطاء الاجهزة: Instrumental errors هذه تمثل بعدم دقة الجهاز مما ينجم عند خطا في القياس , الاوزان الغير معيره , الادوات الزجاجية الغير معيره , .... الخ .

2- اخطاء العاملين : Operation errors وهذه تمثل الاخطاء الشخصية ويمكن تقليلها عن طريق زيادة خبرة القائم بالتحليل . تحدث مثل هذه الاخطاء خلال نقل المحاليل و الرذاذ المنطلق خلال عملية الادابة و التجفيف غير الكامل للعينة ..... الخ ومثل هذه الاخطاء من الصعوبة احيانا تجنبها . الاخطاء الاخرى مثل اخطاء الحسابات او التحييز والاجراف في القياسات .

3 – اخطاء الطريقة Errors of method:

و هذه عديدة ومنها مثلا ذوبان جزء من الراسب و التفاعلات غير التامة والشوائب في الكواشف ..... الخ . ان افضل طريقة للمعالجة هو عمل نموذج مقارنة Blank بنفس السلسلة من المعاملات وطرح قيمه من القيمة المقدرة .

الاخطاء المحددة من اسمها تعرف بانها الاخطاء التي يمكن تحديدها ومن المفروض في كثير من الاحيان يمكن تجاوزها او تصحيحتها . مثل هذه الاخطاء يمكن ان تكون اخطاء ثابتة كما في حالة الاوزان غير المعيارة او تكون متغيرة كما في حالة السحاحة غير المدرجة تدريجا صحيحا وتعطي احجام متباعدة حسب موقع القياس بسبب عدم وضوح الحجم او خطأ في التدريج .

2 – الاخطاء غير المحددة : Indeterminate errors غالبا ما يطلق على هذه الاخطاء بالاخطاء العرضية ( اخطاء غير مقصودة او عشوائية ) ومثل هذه الاخطاء تتضح بالفروقات البسيطة التي يجريها محلل نفسه تحت نفس الظروف والتي لا يمكن استنتاجها او تخمينها . مثل هذه الاخطاء تتبع التوزيع العشوائي ولذلك يمكن ان تعالج احصائيا لاستقصاء النتائج الاكثر قبولا من سلسلة من القياسات . وهذه الاخطاء تتبع ما يسمى بالتوزيع الطبيعي . Normal deviation

تعيين المادة العضوية في التربة : Organic matter determination in soil :

يوجد الكاربون في التربة بأربعة حالات رئيسية :

أ – بصيغة معادن كarbonates وبشكل رئيسي كاربونات الكالسيوم والدولومايت ومقادير ضئيلة وفعالة من ثاني اوكسيد الكاربون وايونات الكاربونات والبيكاربونات في الاملاح الذائبة .

ب - مواد كاربونية عالية التركيز هي اقرب الى عنصر الكاربون العضوي مثل مادة Charcoal والgraphite والفحm الحجري coal

ج - مخلفات عضوية متحللة نباتية وحيوانية يطلق عليها احياناً بالهيموس Humus والهيميت .

د - مواد عضوية نباتية وحيوانية في مراحل اولية للتحلل وهي عرضة لعملية تحلل سريعة عكس ما هو في الفقرة (ج) حيث تكون نسبياً مقاومة للتحلل .

أ , ب , ج , د , : يمثل مجموعها الكarbon الكلي في التربة

ب , ج , د , : يمثل مجموعها الكarbon العضوي في التربة

ج , د , : يمثل الكarbon العضوي الفعال في التربة والذي يؤثر في مجمل الصفات الكيميائية والفيزيائية والحيوية للتربة .

طرق تقدير المادة العضوية :

هناك عدد كبير من الطرق المتبعة لتقدير المادة العضوية في التربة منها

1- عن طريق قياس الفرق في الوزن : هذه تشمل مجموعة من الطرق

منها :

أ - عن طريق الاكسدة بواسطة  $H_2O_2$

اكسدة المادة العضوية عن طريق اكسدها بواسطة  $H_2O_2$  30% تكون فعالة في درجة حرارة دون 110 م وتقدر المادة العضوية عن طريق معرفة مقدار الخسارة في وزن عينة التربة . هذه الطريقة لا تؤثر في الكاربون العضوي المعدني بالإضافة الى ان استعمال درجة حرارة منخفضة نسبياً

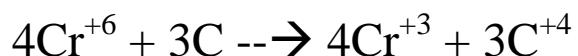
سوف لا تؤثر في مكونات التربة الأخرى غير المادة العضوية ، لذا فان نتائجها اكثراً دقة من الاكسدة في درجات حرارة مرتفعة ، وهي اقرب الى طريقة الاكسدة الرطبة .

### ب - الحرق في درجات منخفضة

في هذه الطريقة يعرض نموذج التربة الى درجة حرارة تتراوح من 400-350 لمنطقة 7-8 ساعات ويفترض انه في هذه الطريقة عدم تأثير الجزء المعدني في التربة بدرجات الحرارة هذه . ! ولكن في الحقيقة لا يمكن ذلك خصوصاً في حالة احتواء التربة على نسب عالية من المركبات المائية ذلك كثيراً .... ويمكن ان تكون هنالك مشاكل في التربة الكلاسيكية ؟ من خلال تحرر غاز  $\text{CO}_2$  من كarbonates كالسيوم بفعل الحرارة .

2- عن طريق الاكسدة بواسطة حامض الكرو ميك : chromic acid

التفاعل في هذه الطريقة بين حامض الكرو ميك والمادة العضوية يمكن ان يمثل في التفاعل التالي :



ويمكن تقسيم الطريقة المعتمدة هنا الى قسمين :

أ - الاكسدة باستعمال مصدر حرارة خارجي : حسب طريقة Schollen berger وتمتاز هذه الطريقة بكونها سريعة وتقلل الجهد المتبقي في الطرق السابقة من حرق وجمع غاز ثاني اوكسيد الكاربون وزنه . كذلك لا تحتاج هذه الطريقة الى التخلص من الكarbonates الموجودة في التربة اذا تم اكسدة المادة العضوية بواسطة حامض الكروميك وبوجود كميات فائضة من حامض الكبريتيك وباستخدام حرارة خارجية ويتم اعادة معايرة المتبقي من حامض الكروميك مع محلول كبريتات الحديدوز حيث توجد علاقة خطية بين محتوى المادة العضوية في نموذج التربة وحجم حامض الكروميك

المستخدم في الاكسدة . ويعبر عن المادة العضوية كنسبة مئوية في التربة وان هذه الطريقة تستبعد من القياس مختلف صور الكarbon المعدني حيث لا تهاجم الا بشكل جزئي .

من العوامل المؤثرة في نتائج المادة العضوية بهذه الطريقة هي :

1 – محتوى التربة العالي من الكلوريد بسبب تفاعله مع الدايكروميك لذا يفضل غسل الكلوريد من التربة قبل تعين المادة العضوية .

2 – اكاسيد المنغنيز الفعالة تؤثر على نتائج التسحیح لذا يمكن ازالتها بمعاملة التربة مع كبریتات الحديد وتحسب كمية كبریتات الحديد اللازمة عن طريق التسحیح .

3 – ایون الحديد يؤدي الى نتائج عالية للتسحیح بحامض الكروميک لكن الترب المجففة هوائیاً لمدة 1 – 2 يوم تحوي على كمیات غير معنیة من مركبات الحديد الذائب وبذلك لا يحصل تداخل في التقدیر .

ب – الاكسدة بالاعتماد على مصدر حرارة ذاتي ( حرارة التخفيف بحامض الكبریتیک ) وهي طریقة Walkly – Black :

في هذه الطريقة يتم اكسدة المادة العضوية بواسطة حامض الكروميک و حرارة التخفيف بحامض الكبریتیک وهي مبنية على التسخین الذاتي الناتج من التخفيف وهي مشابهة للطريقة السابقة ماعدا ان الحرارة اقل ولهذا السبب ان كمية المادة العضوية المتأكسدة اقل وهذا يعتبر من قبل بعض الباحثین بأنه ایجابی حيث لا تقاس المادة العضوية الاقل فعالیة كذلك فان التسخین الواطئ يميز بصورة اکبر دبال التربة عن غيره من اشكال الكarbon العضوی .

تحضير محلول المادة المراد تحلیلها :

الغالبية العظمى من التحلیل وبعد عملية جمع النموذج هو الحصول على محلول المادة المراد تحلیلها . قد يتطلب التحلیل تجفیف النموذج كما هو في

حالة تحاليل التربة والنبات كما يجب معرفة وزن او حجم العينة المراد تحليلها .

### اذابة العينة : Sample Dissolution :

اعتمادا على نوع المادة المراد تحليلها ، وكذلك نوع التحليل المطلوب ، فان هذه العينات تجري عليها جملة من المعاملات تهدف الى جلب العناصر المراد تحليلها للمحلول وفي نفس الوقت يراعى تقليل التداخل بين العناصر والمركبات الاخرى قدر الامكان . وبما ان العناصر الموجودة في التربة توجد بصور مختلفة ( ذاتية و متبادلة ومثبتة و ضمن التركيب البلوري ..... الخ ) لذلك يمكن تقسيم طرق الحصول على المستخلص الى طريقتين هما ( الاستخلاص بعد تحطيم مادة التربة بالكامل كما في حالة تقدير المحتوى الكلي من العناصر وبدون تحطيم مادة التربة كما في حالة تقدير العناصر الجاهزة في التربة ) . اما المواد العضوية فعادة ما تهضم وتحول فيها صيغ العناصر الى صيغ غير عضوية قبل التقدير كما في حالة الهضم بطريقة كلاهيل .

### طرق تذويب العينة :

تتم اذابة العينات بطريقتين :

أ – الصهر بكاربونات الصوديوم  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  .

ب – الهضم بواسطة الحوامض مثل حامض الهيدروفلوريك  $\text{HF}$  . والبر كلوريك  $\text{HClO}_4$  والفسفوريك  $\text{H}_3\text{PO}_4$  والكبريتيك  $\text{H}_2\text{SO}_4$  . هنالك بعض المعادن والتي تتواجد عادة بكميات قليلة في التربة مثل Chromite و Zircon لا تصبح ذاتية بهاذين الطريقتين وتوجد طرق اخرى للصهر مثل استعمال اوكسيد الصوديوم  $\text{Na}_2\text{O}$  و  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  .

### تحطيم المادة العضوية : Destruction of organic material :

المواد العضوية على اختلاف انواعها يتم تحليلها بأكسدة هذه المواد اما عن طريق الارماد الجاف dry ashing او الهضم الرطب wet digestion .

## 1 – الارماد الجاف : dry ashing

تعتبر هذه الطريقة المبسطة من بين اكثـر طرق التحليل للمواد العضوية والبيولوجية والتي يمكن من خلالها استعادة وتقدير كل من الرصاص والزنك والانتيمون والكروم والموليدنوم والسترونتيوم والحديد وبفقد قليل بسبب الاستبقاء ( Retention ) وهو بقاء المواد على جدران الاوعية المستخدمة مما يسبب تلوث العينات اللاحقة واختلاف الوزن الحقيقي فضلا عن التطابير والذي يحدث لبعض العناصر مثل الزئبق مما يسبب فقد بالوزن . وعادة ما تستعمل لهذا الغرض جفن البورسلين . الرصاص عادة ما يتطاير عند درجات حرارة اكثـر من 500 درجة مئوية خاصة بوجود الكلوريد وفي حالة تقدير الرصاص يفضل استعمال الجفن البلاطينية للتقليل من فقد بسبب الاستبقاء . عند اضافة مادة مؤكسدة للعينة فإنه يمكن زيادة كفاءة الارماد باستعمال نترات المغنيسيوم التي تعد من بين اكثـر المواد فائدة وعند استعمالها يمكن استرداد وتقدير كل من الزرنيخ والنحاس والفضة فضلا عن العناصر المشار إليها اعلاه .

العينات السائلة او الرطبة يجب تجفيفها عن طريق التسخين الهادئ قبل وضعها بالفرن ( Muffle furnace ) . كما ان درجة حرارة الفرن ترفع تدريجيا الى اقصى درجة حرارة مطلوبة لمنع الاحتراق السريع والتزبد ( تكون رغوة على السطح foaming ) . بعد انتهاء عملية الارماد تغسل المخلفات ( الرماد الموجود في الجفن ) مع 1 او 2 مل من حامض مركز من 6 M HCL وتنقل الى بيكر او دورق لاتمام العمليات اللاحقة لعملية التقدير .

من التقنيات الاخرى المستعملة في هذا المجال هي الارماد في درجات حرارة واطئة Low – temperature ashing ويتم ذلك بمساعدة تفريغ كهربائي لموجات ذات تردد راديوـي A radio frequency discharge والتي تنتج جذور اوكسجين فعالة تعمل على مهاجمة واكسدة المادة العضوية في درجات حرارة واطئة .

وبهذه الطريقة يمكن استعمال درجة حرارة اقل من 100 م° وبذلك يمكن تقليل الفقد بسبب التطاير الى ادنى حد ممكن ، كما يقل التلوث بالعناصر المنطلقة من الجفن والجو وكذلك يقل الفقد بسبب الاستبقاء .

## 2 – الهضم الرطب : Wet digestion

يتم الهضم الرطب باستعمال مزيج من حامض النتریک والکبریتیک والتي تعد ثانی اکثر الطرق شيوعا . عادة تستعمل كمیات قلیلة من حامض الكبریتیک مثلا 5 مل مع کمية اکثر من حامض النتریک 20 – 30 مل . والهضم الرطب عادة ما يتم في اوعية کلداهل . يعمل حامض النتریک على تحطیم معظم المادة العضویة ولكن لا ترتفع درجة الحرارة لمستوى کافی لتحطیم الكمیات القلیلة المتبقیة من المادة العضویة . يتعرض حامض النتریک للتبخیر خلال عملية الهضم ويبقی فقط حامض الكبریتیک الذي يتکاثف مكونا ابخرة بيضاء من الكبریتات  $\text{SO}_3$  في الدورق . في هذه المرحلة يصبح محلول حار جدا وعندما يعمل حامض الكبریتیک على اكسدة البقیة المتبقیة من المادة العضویة وقد يحصل في هذه المرحلة تفحیم في الدورق في حالة وجود کمية كبيرة من المادة العضویة او مواد عضویة عالیة المقاومة للاكسدة . في هذه الحالة قد تضاف کمية اضافیة من حامض النتریک وتستمر عملية الهضم حتى يصبح لون محلول رائقا و ان جميع عملية الهضم تتم في Fume hood مع الحذر الشدید وتجنب التسمم بالأبخرة .

يستعمل مزيج اکثر کفاءة في اکسدة المادة العضویة يتكون من مزيج حامض الكبریتیک والبرکلوریک والنتریک وبنسبة حجمیة حوالي 1 : 3 : 1 على التوالی . تقريبا 10 مل من هذا محلول تکفى لهضم 10 مل من المادة العضویة الطازجة . يعد حامض البرکلوریک مادة فعالة وكفوءة في اکسدة ما يتبقى من المادة العضویة عندما یسخن محلول الهضم ويفقد ما به من ماء . تسخن العینة لحين غليان حامض النتریک وتبخره . یلاحظ عندها تكون ابخرة من حامض البرکلوریک والتي تكون اقل كثافة من ابخرة  $\text{SO}_3$  ولكنها تملئ الدورق بسرعة اکبر . ان حامض البرکلوریک یغلي حين ظهور ابخرة من  $\text{SO}_3$  والتي تشير الى تبخیر جميع حامض البرکلوریک .

هناك احتمال ضئيل لحصول انفجار ناتج عن حامض البركلوريك مادام قد اضيفت كمية كافية من حامض النتريك لتحطيم معظم المادة العضوية ولا زال هناك حامض النتريك في الجفنة لمنع جفاف العينة . كفاءة المزيج يمكن زيادتها بدرجة عالية باضافة المولبدن . حال تبخر الماء وحامض النتريك فان عملية الهضم تتم بشدة عالية مع تكون رغوة ، وان عملية الهضم تتم بعدة ثوانٍ وبهذه المعاملة يمكن اختزال زمن الهضم بدرجة كبيرة جدا .

يُستعمل احياناً مزيج من حامض النتريك والبركلوريك ، ويجب الانتباه لعدم تبخر حامض البركلوريك لحد الجفاف والا قد يؤدي لحدوث انفجار شديد . هذه الطريقة لا ينصح باستعمالها الا لذوي الخبرة العالية .

مزيج حامض النتريك والبركلوريك والكبريتيك يمكنه كميا استرداد كل من عناصر الزنك ، السلينيوم ، الزرنيخ ، النحاس ، الكوبالت ، الفضة ، الكاديوم ، انتيمون ، السترونيوم ، المولبدن ، والكروم . استعمال حامض الكبريتيك غالباً ما يؤدي الى فقد الرصاص . مزيج حامض النتريك والبركلوريك يمكن استعماله لتقدير الرصاص وكل العناصر السابقة .

لا يمكن تقدير الزئبق بطريقة الترمد الجاف بسبب الطبيعة التبخيرية للزئبق ومركباته ويجب استعمال طريقة الهضم الرطب و باستعمال معدات الاسترداد reflux apparatus .

مقارنة بين الارماد الجاف والهضم الرطب :

الهضم الرطب

الارماد الجاف

طريقة صعبة ومكلفة

1 – طريقة بسيطة ورخيصة

2 – تخلو من الاخطاء الموجبة ( مواد كيميائية قليلة ) وجود اخطاء موجبة ( مواد كثيرة )

لا توجد هذه الاخطاء

3 – اخطاء بسبب الاستبقاء والتطاير

الوقت نصف الى ساعة

4 – الوقت 2 – 4 ساعة

5 – يتطلب حرارة عالية

6 – لا يستعمل للزئبق بسبب التطابير

لا يستعمل الكبريتิก في تقدير الرصاص

## مبادئ التحليل الحجمي : Principles of volumetric analysis :

تتميز الطرق الحجمية بكونها من الطرق السريعة وذات دقة عالية . في عملية التسخين محلول المراد اختباره يتفاعل مع كاشف يضاف بشكل محلول معروف التركيز . وهذا يشار إليه بالمحلول القياسي تركيز محلول القياسي معروف وكذلك التفاعل الجاري بين محلول القياسي والمادة محلولة , فيمكن إذا تقدير كمية المادة محلولة . متطلبات التسخين هي ما يلي :

1 – يجب أن ينتج عن التفاعل مركبات ندية معروفة التركيب Compound .

2 – يجب أن يكون التفاعل سريع

3 – يجب أن لا تكون هنالك تفاعلات جانبية Side Reactions فيجب أن يكون التفاعل متخصص . وفي حالة وجود أي تداخلات يجب التخلص منها .

4 – يجب أن يكون هنالك تغير ملحوظ في صفات محلول عند انتهاء التفاعل هذا التغير قد يكون في لون محلول ، او بعض الصفات الكهربائية (مثلاً ال Eh او PH او Ec ) او في بعض الصفات الفيزيائية للمحلول .

5 – نقطة التكافؤ Equivalence Point تمثل أيضاً نقطة نهاية التفاعل هي التي عندها يمكن ملاحظة التغير في أحد صفات محلول .

6 – يجب أن يكون التفاعل كمي quantitative حيث يتجه التوازن للمركبات المتقابلة إلى أقصى اليمين ، مما يمكن الحصول على الدقة المطلوبة من خلال ملاحظة التغير الواضح في صفات محلول عند نهاية التفاعل . أما إذا كان التوازن لا يتجه إلى أقصى اليمين ، فهذا قد يعني بأن

هذاك تغير مرحلتي في المواد المتفاعلة والناتجة مما يجعل من الصعوبة الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل .

## الحاليل القياسية Standard Solutions

يحضر محلول القياسي بإذابة وزن معلوم ودقيق من مادة نقية يطلق عليها المادة القياسية الاولية Primary Standard وتحف الى حجم معلوم ودقيق باستعمال دوارق حجمية . البديل عن استعمال مادة غير كافية النقاوة , فان محلول الناتج يقارن Standardized مع مادة قياسية اولية .

المادة القياسية الاولية يجب ان تتتوفر فيها الشروط التالية :

- 1- يجب ان تكون نقية 100% كما ان وجود الشوائب بنسبة 0.01% مقبول اذا كانت الدقة معروفة
- 2 - يجب ان تكون ثابتة عند التجفيف . المادة القياسية الاولية دائماً تجفف قبل الوزن ( يستثنى من ذلك عندما تكون المادة متميزة )
- 3 - يجب ان تكون المادة متوفرة .
- 4 - مع انها غير ضرورية فانه يجب ان يكون وزنها الجزيئي عالي لأن الخطأ يكون اقل في الوزن الكبير مما هو عليه عندما يكون الوزن صغير جدا .
- 5 - المادة المراد استعمالها في التسريح يجب ان تتتوفر فيها شرط تحقيق تفاعل مكتمل ( اي اقصى اليمين ) لتحقيق نقطة نهاية تفاعل واضحة .

## تصنيف طرق التحليل الحجمية Classification of volumetric Analysis

طرق التحليل الحجمية يمكن ان تقسم الى اربعة مجاميع رئيسية هي :

- 1 - حامض - قاعدة Acid-Base : وهي من الطرق المعروفة والتي يمكن تتبع نقطة انتهاء التفاعل عن طريق الكواشف ( كاشف المثيل

البرتقالي Phenol Phthalin وكافف الفينول methyl orange .....الخ ) . او عن طريق قياس درجة تفاعل ( PH ) المحلول .

2 – الترسيب : في هذه الطريقة المادة المسححة بتفاعلها مع المادة المراد قياسها تكون راسب . مثال على هذه الطريقة هو تقدير الكلورايد عن طريق اضافة نترات الفضة . ايضا يمكن استعمال الكواشف للاستدلال على انتهاء التفاعل . كما يمكن كما يمكن التحقق من انتهاء التفاعل عن طريق قياس الجهد الكهربائي للمحلول .

3 – التسحیح باستعمال المعقّدات : تميّز المواد المستخدمة هنا بتكوينها معقّدات مع الايونات الذائبة في المحلول للمادة المعدة للتحليل . هذه المواد غالباً ما تكون من نوع المخلبّيات Chelating agent . ومن الامثلة على هذه المواد هي مادة EDTA الذي له القابلية على التفاعل مع عدد كبير من العناصر . وان التفاعل يمكن السيطرة عليه عن طريق تنظيم درجة تفاعل المحلول . كما يمكن استعمال الكواشف التي تعطي الوان مميزة بتكوينها معقّدات مع الايونات المعدنية .

4 – الاكسدة والاختزال : التسحیح باعتماد قيم ال Eh يتم بتسحیح احد العوامل المؤكسدة مع اخرى مختزلة والعكس بالعكس . المادة المختزلة تفقد الالكترونات والمادة المؤكسدة تكتسب الالكترونات عند التفاعل فيما بينهما . وحتى يمكن الحصول على نقطة انتهاء التفاعل بشكل واضح ، يجب ان يكون هنالك تباين كبير في القوة الاختزالية والاكسدة للمواد المتفاعلة ، أي ان احدهما له الميل العالي للاكسدة والآخر بالعكس

## التسيحيات الرجعية Back-Titrations

بعض التفاعلات تقسم بكونها بطئه وتتطلب بعض الوقت كي تكتمل وتعطي نقطة نهاية واضحة ( مثال ذلك عند تقدير نسبة معادن الكاربونات عن طريق معاملة التربة بحجم معلوم من الحامض ثم اجراء تسحیح رجعي مع قاعدة معلومة التركيز ) . في هذه الطريقة تضاف زيادة من المحلول

اكثر مما تحتاجه العينة . وبعد اعطاء فرصة لاكتمال التفاعل على تسخين العينة مع محلول قياسي معلوم التركيز ، ومنه يمكن معرفة الكمية المستهلكة .

1 \* يطلق عليها بالطرق الكهربائية ( Ec , PH , En ) .

### الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل point Detection of the end

في طرق التحليل الحجمية يمكن الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل عن طريق :

1 – التغير في لون المحلول عن طريق استعمال الكواشف . الكواشف المستخدمة هنا على انواع عديدة منها :

أ – كواشف يتغير لونها بتغير درجة التفاعل وهذه عادة ما تستعمل في تسييجات القواعد – الحوامض وهي عديدة جدا ، كل منها حساس عند درجة تفاعل معينة مثل كاشف الفينول فثالين ، المثيل البرتقالى ..... الخ من الانواع الاخرى .

ب – الكواشف التي تتفاعل مع المادة المسححة . هنالك امثلة عديدة على هذا النوع من الكواشف وطريقة مور لتقدير الكلورايد يمكن اعتبارها كمثال لهذا النوع من الكواشف . يسخن الكلورايد مع محلول قياسي من نترات الفضة . تضاف املاح ذائبة للكرومات كاشف ، هذه تنتج لون اصفر للمحلول . عند اكتمال ترسيب الكلورايد ، الزيادة من  $\text{Ag}^+$  تتفاعل مع الكاشف لترسيب كرومات الفضة . طريقة موهر مناسبة لتعيين الكلورايد في المحاليل المتعادلة والتي لا تتم بصفات تنظيمية مثل مياه الشرب

ج – كواشف الامتزاز Adsorption indicator : في كواشف الامتزاز فان التفاعل للكاشف يحدث على سطح الراسب المكون في طرق التحليل الوزنية . الكاشف عبارة عن صبغة تتواجد في محلول بحاله ايونية عادة بشكل ايون سالب (  $\text{In}^-$  ) ولتوسيع ميكانيكية عمل الكاشف يجب ان

نستذكر ميكانيكية تكون الراسب . مثلا عند تسريح  $\text{Ag}^+$  مع  $\text{Cl}^-$  قبل نقطة التكافؤ فانه توجد زيادة من  $\text{Cl}^-$  والامتناز للطبقة الاولى هي  $\text{Cl}^-$  هذه تضاد مع الايون السالب للكاشف والاقل قوة تمسك في الطبقة الثانية للأيونات الممتازة ، وهذه تكون من الايونات الموجبة المتواجدة في المحلول . مثلا عند تجاوز نقطة التكافؤ تكون هنالك زيادة من  $\text{Ag}^+$  ويصبح سطح الراسب مشحون بشحنة موجبة ، حيث تكون الطبقة الاولى  $\text{Ag}^+$  . هنا سوف يحفز الكاشف السالب ويشكل بدوره طبقة Counter . ولما كان لون الكاشف المحفز يختلف عما هو عليه عندما يكون حر في المحلول ، فان هذه الصفة تستخد كدليل

لانتهاء التفاعل . ومن الامثلة على هذا الكاشف هو كاشف Fluorescein وال methyl violet

## 2 – التغير في الصفات الكهربائية للمحلول

هذه تشمل طرق عديدة منها :

أ – عن طريق قياس التوصيل الكهربائي للمحلول باستخدام جهاز قنطرة وتثنئ ( جهاز ال EC )

مثال ذلك التفاعل بين محلول  $\text{KCN}$  و  $\text{AgNO}_3$

ب – قياس الجهد الكهربائي للمحلول من خلال استخدام اقطاب خاصة مثل قطب الهيدروجين الزجاجي وقطب الصوديوم وقطب الكلورايد .. الخ.

ج – قياس جهد الاكسدة والاختزال للمحلول ، حيث يستخدم لهذا الغرض جهاز قياس الجهد Potentiometer المرتبط بقطبين من البلاتين ومن خلال رسم العلاقة بين قيمة الجهد  $Eh$  وحجم المحلول المضاف يمكن معرفة نقطة انتهاء التفاعل .

## تسريح المعقّدات Complex metric titration

المعقّدات المستخدمة لهذا الغرض عبارة عن مواد عضوية لها اثنين او اكثر من المجاميع القادرة على تكوين معقّدات مع الايونات المعدنية و التي

يطلق عليها بالمواد المخلبية Chelating agent التسحیج مع المادة المخلبية يطلق عليه بال Chelometric titration و هو نوع من انواع صيغة ال EDTA معقدها مع الكيتون Complex metric titration المعدني تلاحظه في الصيغة التركيبية التالية :

في ال EDTA يوجد زوج من الالكترونات الحرة قادرة على تكوين معقدات مع الايونات المعدنية محمولة على كل من ذرتی النيتروجين وكل من مجاميع الكاربوكسيل الاربعة و يمثل معقد ال EDTA بالرمز  $H_4Y$ .

الکاشف المستعملة في تسحیج المعقدات المخلبية هي نفسها مواد مخلبية وهي عادة اصياغ من نوع مثل على هذه المركبات هو کاشف Eriochrome Black T (EBT) ، وهو کاشف نموذجي يحتوي على ثلاثة بروتونات قابلة للتأین وعليه سوف نمثله بالرمز  $H_3In$  يمكن استخدام هذا الكاشف في تسحیج  $Mg$  مع ال EDTA . تضاف كمية قليلة من الكاشف للمحلول وهذه تكون لون احمر معقد مع جزء من  $Mg^{2+}$  اما لون الكاشف المتواجد بشكل غير معقد هو ازرق . عندما يتم تسحیج جميع  $Mg^{2+}$  الحر ، فإن ال EDTA تزيح  $Mg$  من الكاشف مسببة تغيير في لون المحلول من الاحمر الى الازرق .

هنا يتشرط ان يكون معقد المعدن مع الكاشف اقل ثباتا من معقد ال EDTA مع المعدن والا فان ال EDTA سوف لا تتمكن من ازاحة المعدن من الكاشف .

### مراحل التحليل الوزني :

تتطلب عملية تحضیر العينة بعض الاجراءات الاولیة للفصل والتي قد يكون لها ضرورة احيانا لتقليل التداخل مع مواد اخرى . كما ان ظروف المحلول يجب ان تعدل للحفاظ على درجة نوبان واطئة للراسب وبنفس

الوقت الحصول عليه بصيغة مناسبة للترشيح . هناك جملة من الامور الواجب اخذها بنظر الاعتبار في مرحلة الترسيب وهي :

- 1- حجم المحلول خلال عملية الترسيب
- 2- مدى تركيز المادة المختبرة
- 3- تركيز وجود المكونات الاخرى
- 4- درجة الحرارة
- 5- PH المحلول لانها تؤثر في قابلية ذوبان الراسب
- 6- الترسيب من محليل مخففة
- 7- اضافة محليل المرسبة ببطيء وبتراكيز منخفضة مع الرج الجيد
- 8- يتم الترسيب من محليل حارة
- 9- المحافظة على مستوى كمي للتربيب في مستوى واطئ من PH

هضم او انضاج الراسب : Digestion of Precipitate

البلورات الصغيرة تتسم بمساحة سطحية عالية وكذلك طاقة عالية للسطح وقابلية الذوبان الظاهرية لها اعلى من البلورات الكبيرة وهذه تكون ظاهرة اولية لمعدل التفاعل ولتمثل ظروف التوازن . عند ترك الراسب فترة من الزمن بوجود المحلول الام ( المحلول الذي ترسبت منه البلورات ) فان البلورات الكبيرة تأخذ بالنمو في حين ان البلورات الصغيرة تأخذ بالتضليل وهذا ما يطلق عليه بهضم الراسب ومن اهم فوائدها :

- 1- نقص المساحة السطحية للبلورات المتكونة
- 2- اخفاء العيوب البلورية المتكونة
- 3- تحسن من ترشيح الراسب ونقاوته
- 4- تكوين بلورات كبيرة ذات قابلية ذوبان اقل

الشوائب المتواجدة في الراسب :

تميل الرواسب لحمل مركبات اخرى من المحلول والتي عادة ما تكون فيه بشكل ذائب مسببة تلوث الراسب وهذا ما يسمى بالترسيب

المرافق CO-Precipitation وهناك عدة طرق يتم خلالها ترسب الايونات الغريبة مع الراسب الاصلي وهي :  
1- الانسداد او الانطباق Occlusion :

في هذه العملية تحتجز الايونات الغريبة داخل البلورة عند تكوينها وهذه الشوائب لا يمكن التخلص منها بالغسل وان التقية عن طريق الاذابة واعادة الترسيب قد تساعده في هذا المجال .

2- الامتزاز على السطح Surface adsorption :  
الامتزاز السطحي للشوائب ( على سطح الراسب الخارجي ) يتم ازالتها بالغسل او الازاحة بایونات تكون عرضة للتطاير .

3- الترسيب اللاحق او المتأخر Post precipitation :  
في بعض الاحيان عند ترك الراسب للبقاء في المحلول الام فان عناصر ثانوية اخرى تكون ببطيء وتترسب مع محليل الترسيب يطلق عليها بالترسيب اللاحق .

### غسل وترشيح الرواسب :

الشوائب المترسبة مع المادة الاصلية خصوصا تلك التي تترسب على السطح يمكن ازالتها بغسل الراسب بعد عملية الترشيح .  
الراسب قد رطب بالمحلول الاصلي الذي هو الاخر يزاح بالغسل في حين العديد من الرواسب لا يمكن غسلها بالماء النقي بسبب ظاهرة التشتت Peptization والتي هي عكس عملية التخثر . في هذه الحالة فان بعض المصادر تقترح اضافة بعض الالكتروليتات في محليل الغسل والتي يفضل ان تكون من النوع سريع التطاير , كما يفضل الغسل بماء دافئ لانه يشجع على عملية التحام دقائق الراسب مع بعضها . ومن اهم صفات الالكتروليتات المستخدمة :

1- تطاير الالكتروليت في درجة الحرارة المستخدمة للتجفيف او الحرق .

2- ان لا يذيب الراسب المتكون . مثل حامض النتریک المخفف يستعمل لغسل کلورید الفضة اذ انه يستبدل طبقة الفضة الممتزة على السطح وهو يتطاير عند التجفيف بدرجة حرارة 110 م° .

تجفيف او حرق الراسب :  
Drying or ignition the precipitate :

بعد جمع الراسب بصيغة مناسبة للوزن يسخن النموذج لازالة الماء والایونات الممتزة من محلول الغسل ويمكن ان تتم هذه العملية بتسخين العينة لمدة 1 – 2 ساعة بدرجة حرارة تتراوح بين 110 – 120 م° . وممكن ايضاً الحرق باستعمال ورق ترشيح بدون رماد Ash less . قد تتطلب بعض الرواسب تجفيفها او حرقها بدرجات اعلى لتحويلها الى صيغ اكثراً مناسبة للوزن مثل تسخين  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  وحرقه ليتحول الى اوكسيد الحديد غير المائي An hydroous ferric Oxide البورسلين فان الرطوبة يجب ان تزال اولاً بدرجات حرارة واطئة ثم ترفع الحرارة تدريجياً .

الترسيب المتجانس : Homo geneous precipitate :

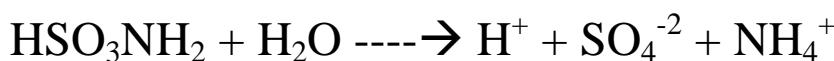
ان انساب الظروف الملائمة للترسيب هي الترسيب من محليل مخففة واضافة المادة المرسبة ببطيء مع الرج المستمر . وعلى الرغم من هذه الاجراءات فان الزيادة الموقعة في المادة المرسبة لا يمكن تجنبها عند اضافة الكاشف الى محلول العينة . الترسيب المتجانس يمكن ان يتخطى مثل هذه الصعوبات . في هذه التقنية فان كاشف المادة المرسبة يولد في نفس الموقع عن طريق التفاعل الكيميائي والذي يحدث بانتظام خلال المحلول مثل توليد ايونات الهيدروكسيل لترسيب اوكسيد الحديد المائي Hydrous iron Oxide و اوكسيد

الالمنيوم وغيرها . كاشف المادة المرسية يكون بتحلل اليوريا في محلول حامضي اولي كما في المعادلة الآتية :

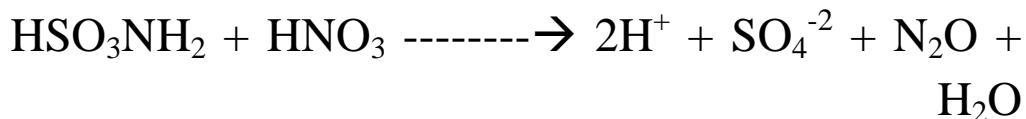


تفاعل التحلل هذا يحدث ببطئ ويحدث بدرجات قريبة ( اقل قليلا ) من درجة الغليان للماء .

المثال الثاني توليد ايونات الكبريتات بشكل متجانس بتسخين محلول يحتوي على حامض السلفاميك Sulfamic acid كما في المعادلة الآتية :



وبذلك فان كل من كبريتات الباريوم او الرصاص يمكن ان ترسب بشكل متجانس كما يمكن توليد ايون الكبريتات بشكل متجانس بوجود حامض النتریک من خلال التفاعل الاتي :



من اهم مميزات الترسيب المتجانس :

1- الاکاسید المتادرة المترسبة بهذه الطريقة تتميز بكتافات اعلى قياسا بالراسب المتكون عند اضافة الكاشف من الخارج .

2- حجم الراسب يصل حوالي عشر الراسب المتكون نتيجة اضافة الكاشف من الخارج .

3- تتميز الرواسب بسهولة ترسبيها .

4- انخفاض المساحة السطحية النوعية للراسب وبسبب ذلك تنخفض الترببات المرافقه CO PRECIPITATE .

5- الحصول على روابس نقيه .

**الطرائق الكهربائية :**

تعتمد مجموعة من الطرق التحليلية على الخواص الكهروكيميائية للحاليل فلو وضع محلول الكتروليتي في اناء زجاجي وفي تماس

مع موصلين من المعدن وتم توصيل هذه الخلية الى مصدر كهربائي بفولتية كافية يلاحظ مرور التيار الكهربائي في الخلية من خلال التغيرات الحاصلة على الموصلين ( القطبين ) .

الاقطاب : التطبيقات العملية للاقطاب المستخدمة في الطرق التي تعتمد على الخواص الكهروكيميائية للمحاليل تتضمن انواع مختلفة من الاقطاب تقسم الى :

1- اقطاب خاملة : ويكون عملها ايصال التيار الكهربائي دون الدخول في اي تفاعل كيميائي مع مكونات محلول ومن اشهر انواعها قطب البلاتين .

2- اقطاب فعالة : وهذه تتضمن اقطاب مصنوعة من احد العناصر الحرة والتي تدخل في توازن كيميائي مع ايونات من نفس العنصر في محلول ويعتمد جهد القطب على تركيز ايوناته في محلول ومن الاقطاب المستعملة بكثرة في هذا النوع هو قطب الفضة والزئبق والهيدروجين . العناصر عالية الفعالية لا يمكن استعمالها كاقطاب لصعوبة منع التأثيرات الكيميائية عليها .

3- الاقطاب الزجاجية : وهي على انواع مختلفة تتميز بقدرتها المتباعدة على تحسس ايونات معينة دون غيرها اعتمادا على التركيب الكيميائي لعجينة الزجاج المستخدمة في صناعة هذه الاقطاب مثل قطب pH الزجاجي والاقطاب الزجاجية المستخدمة في تقدير بعض العناصر مثل قطب الصوديوم والبوتاسيوم والامونيوم ----- الخ .

4- اقطاب المرجع : References electrode ومن امثلتها قطب الكالومل وتتميز هذه الاقطاب بجهد ثابت وتكون غير حساسة لتركيب محلول المدروس .

التحليل بقياس الجهد : Potentiometric analysis

يعتمد التحليل بقياس الجهد على قياس الجهد بين زوج من الالكتروdes ( الاقطاب ) المناسبة مغمورة في محلول المراد تحليله . ويتألف الجهاز

المستخدم من الكترود الدليل Indicator electrode و الكترود المرجع References electrode الذي يكون جهده نصف خلية احد الالكترونيات معلوما و ثابتا وغير حساس للمحلول قيد الدراسة ويكون سهل التركيب والتحضير ويكون جهده ثابتا و مضبطا خلال مرور تيارات ضعيفة وان قيم هذه الاقطاب قد حددت بالمقارنة مع قطب الهيدروجين مع اداة تستعمل لقياس الجهد .

قطب  $\text{pH}$  الزجاجي : تتميز بقدرتها المتباعدة على تحسس ايونات معينة دون غيرها اعتمادا على التركيب الكيميائي لعجينة الزجاج المستخدمة في صناعة هذه الاقطاب مثل قطب  $\text{pH}$  الزجاجي .

يعد القطب الزجاجي من اكثر الطرق شيوعا على نطاق العالم في قياس  $\text{pH}$  التربة . الجهد المقاس والمعبر عنه بدلالته لا يتاثر بوجود بالماء المؤكسدة والمختزلة وكذلك كونه يعمل ضمن مدى واسع من  $\text{pH}$  وهي طريقة سريعة و معمول عليها جيدا كثيرا في الاوساط المختلفة . وللقياس يتطلب غمر البصلة في محلول المراد قياسه . اذ يوجد قطب مقارنة داخلي Internal reference electrode و الكترووليت (  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}$  ) كي تعمل على اتمام التماس الكهربائي مع الجدار الزجاجي والذي يكون جهده ثابت ويحدد بتركيز حامض  $\text{HCl}$  وبذلك فان الخلية الكاملة تمثل بالاتي :

قطب زجاجي ( المرجع ) : عينة مجهولة : غشاء زجاجي : محلول الكترووليت داخلي : قطب مقارنة داخلي .

الية عمل الجهاز :

عند غمر القطب في العينة المراد قياسها فيحدث جهد تماس السائل في نقطة الالتقاء فيحدث فرق في الشحنة وتتركز الشحنة الموجبة في داخل السائل وذلك بسبب الفرق في حركة الكلور والهيدروجين . ونستعمل  $\text{KCl}$  في

قطب المرجع لتساوي سرعة حركة البوتاسيوم مع الكلور تقربيا وبذلك لا يسبب فرق في الجهد . يتراكب القطب الزجاجي من :

- 1- قطب مقارنة داخلي من الفضة  $\text{AgCl}$  او كلوريد الزئبق  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$
- 2- البصلة التي لها تركيب خاص من سليكات الصوديوم ( تحدد حساسيتها ) .
- 3- يوجد داخل البصلة حامض  $\text{HCl}$  بتركيز 0.1 مولاري .
- 4- سمك الغشاء الزجاجي 0.1 - 0.03 ملم . ( رسم الجهاز ) .

تأثير المحتوى الرطبوبي في قيمة PH المقاسة :

بشكل عام كلما زاد المحتوى الرطبوبي كانت القراءة أعلى سواء كانت التربة حامضية او قاعدية وتكون الزيادة من 0.2 - 0.5 PH وقد تصل الزيادة الى 1 PH في الترب القاعدية او المتعادلة .

الحفظ على الاجهزه :

التفاصيل الخاصة بالاجهزه الموجودة في الكتلوكات المرفقة معها يجب قراءتها وتطبيقها بشكل كامل لتلافي تلف الاجهزه .

طرق المحافظة على الاجهزه وضبط قراءة الاجهزه :

- 1- لا يترك القطب في المحاليل المراد قياسها فترة اكثـر مما يتطلب وقت القياس وخاصة في المحاليل القلوية اكثـر من 9 PH.
- 2- يغسل القطب غسلا جيدا بالماء المقطر مباشرة . و اذا كان الوسط قاعدي فيجب وضع القطب في محلول بفر حامضي او حامض مخفف من  $\text{HCl}$  لازالة الطبقة المترسبة احيانا من  $\text{CaCO}_3$  على القطب .
- 3- يخزن القطب بعد تنظيفه جيدا بالماء المقطر وعدم مسحة باليد او بالقماش ويوضع في الماء المقطر .
- 4- يغير الجهاز قبل القياس بمحلول 4 و 7 و 9 PH فإذا كانت استجابته سريعة للقراءة فإنه جاهز للقياس و اذا كانت استجابته بطيئة فهذا يعني تلف القطب الزجاجي .

- 5- يفضل اعادة معايرة الجهاز لكل 10 - 15 عينة .
- 6- يجب تقليل فرق جهد التماس L JP ( LIQUID JUNCTION ) الناتج من اختلاف تركيب محلول القياس مع محلول المراد قياسه اي يجب ان يغير الجهاز بمحاليل قياسية اقرب الى القراءة المتوقعة في المحاليل المقاسة او المجهولة .
- 7- يتم التعديل بالمحاليل القياسية وقراءة العينات المجهولة في نفس درجة الحرارة لتقليل جهد تماس السائل الذي يتاثر ايضا باختلاف درجة الحرارة .
- 8- الدقة في تحضير محلول القياس المستعمل .
- 9- تتم القراءة في المستخلصات المائية للترابة بدون فصل الترابة عن الراسح . وعادة ما تقامس درجة تفاعل الترابة في ملء نسبة الترابة فيه الى الماء 1 : 2,5 وهي تعكس الظروف الحقيقية بشكل تقريري .  
الزبيدي ( 1977 ) .

#### اهمية تقدير $H_p$ للترابة :

تقدير درجة تفاعل الترابة  $H_p$  تعد اهم الفحوصات التي بواسطتها تعين مشاكل النباتات في الترابة فمثلا ان بعض الامراض النباتية تؤدي الى الاصفار للاوراق وهذا الاصفار يحدث بسبب عوامل مختلفة . فاذا كان  $H_p$  للترابة منخفض لحد 5,5 او اقل فان علامات النقص تكون بسبب اخر غير الحديد لان الحديد يكون جاهزا ( ذائب ) تحت درجة تفاعل المنخفضة ( الحامضية ) . اما اذا كان  $H_p$  8 فان هناك احتمال كبير ان يكون نقص الحديد هو السبب لانه يكون غير جاهز ( غير ذائب ) تحت هذه الظروف . لهذا السبب يمكن القول ان  $H_p$  يمثل بالأهمية للنبات قياس درجة حرارة الحيوان والانسان كدلالة عن الحالة المرضية او الصحية وان كل من الفحصين مهمين جدا وفي نفس الوقت سهولة قياسهما .

كتفة عامة يمكن ان تكون ترب المناطق الجافة وشبه الجافة هي ترب قاعدية بسبب تراكم الايونات القاعدية في جسم الترابة مثل الكالسيوم والمغنيسيوم والصوديوم والبوتاسيوم وزيادة ايونات

الهيدروكسيل اما ترب الميادن الرطبة ذات السواقط المائية العالية والتي تسبب غسل الكاتيونات القاعدية من جسم التربة فان درجة تفاعلها تكون حامضية بسبب سيادة ايونات الحديد والالمنيوم والهيدروجين . الغالبية العظمى من  $H^+$  لترب العالم تتراوح بين 4 - 10 . درجة التفاعل للماء النقي في درجة حرارة 25°C تكون متعادلة وتساوي 7 لكون تركيز كل من  $H^+$  و  $OH^-$  يكون متساوي :

$$pH = \log 1 / (H)$$

اذا ان (H) هي عدد مولات H في اللتر . وان درجة تفاعل الماء تحسب كالتالي :

$$pH = \log 1 / 0.0000001 = \log 1.0000000 = 7$$

قياس السعة التبادلية الكاتيونية : Cation Exchangeable Capacity (CEC) :

يقصد بسعة تبادل الايونات الموجبة في التربة بانها كمية الايونات الموجبة الممسوكة في التربة بشكل قابل للتبادل عند رقم حموضة معين . وتقدر بال ملي مكافئ من الايونات الموجبة لكل مئة غرام تربة او مكوناتها . حاليا وحسب الوحدات العالمية (SI UNITS) يعبر عن سعة التبادل للايونات الموجبة بالستي مول شحنة لكل كغم من التربة (  $C mol^{-1} kg^{-1}$  soil ) وهي مساوية للوحدات القديمة ملي مكافئ / 100 غم تربة ( meq L  $100 gm soil$  ).

لتقدير سعة التبادل للايونات الموجبة للتربة يمكن من خلال حساب تركيز كل الايونات الموجبة على معقد التبادل واحدا بعد الاخر ثم حساب مجموعها او اضافة محلول من خلات الامونيوم اذا يحل الامونيوم محل كل الايونات الموجبة ثم بعد ذلك يزاح الامونيوم ويحسب تركيزه الذي يمثل سعة التربة على تبادل الايونات الموجبة الكلية .

مثال : وجدت لديك الكميات الآتية من الايونات على معقد التبادل في مئة غرام من التربة . فما هي سعة تبادل الايونات الموجبة لهذه التربة ؟

الايون	الوزن غم / 100 غم تربة	الوزن المكافئ للايون	السعة التبادلية ملي مكافئ / 100 غم تربة
$\text{Ca}^{+2}$	0.120	$20 = 2/40$	6
$\text{Mg}^{+2}$	0.012	$12 = 2/24$	1
$\text{Na}^{+1}$	0.046	$23 = 1/23$	2
$\text{H}^{+1}$	0.001	$1 = 1/1$	1
$\text{Al}^{+3}$	0.009	$9 = 3/27$	1
$\text{K}^{+1}$	0.078	$39 = 1/39$	2

ملاحظة : الاوزان الذرية للعناصر : الكالسيوم 40 والمغنيسيوم 24 والصوديوم 23 والهيدروجين 1 والالمنيوم 27 والبوتاسيوم 39 .  
 السعة التبادلية الكاتيونية = ملي مكافئ / 100 غم تربة = الوزن / الوزن المكافئ \* 1000 .  
 مثلاً للكالسيوم :

ملي مكافئ / 100 غم تربة =  $1000 * 20 / 0.120 = 6 \text{ ملي مكافئ} / 100 \text{ غم تربة}$  . وهكذا بالنسبة لبقية الايونات الموجبة ومن ثم تجمع السعة التبادلية للايونات الموجبة والتي تمثل سعة التبادل للايونات الموجبة .

ولهذا فان سعة التبادل للايونات الموجبة لهذه التربة = 13 ملي مكافئ / 100 غم تربة = 13 سنتي مول + كغم<sup>-1</sup> تربة .

العوامل المؤثرة في سعة تبادل الايونات الموجبة :

1-نسبة ونوع المعادن الطينية في التربة .

2-نسبة المادة العضوية المتبدلة في التربة .

3-رقم حموضة التربة او الاس الهيدروجيني H .

مثال : لديك تربة تحتوي 15 % من طين المونتموريونايت و 10 % من طين الكلورايت و 3 % مادة عضوية متبدلة . فما هي قابلية التربة على مسک الايونات الموجبة . اذا علمت ان قابلية تبادل الايونات طين المونتموريونايت 100 وطين الكلورايت 40 والمادة العضوية المتبدلة 300 ملي مكافئ / 100 غم تربة .

الحل :

سعه تبادل الايونات الموجبة ( CEC ) للتربيه = CEC لطين المونتموريونايت \* نسبته + CEC لطين الكلورايت \* نسبته + CEC للمادة العضوية \* نسبتها  

$$CEC_{\text{للتربيه}} = ( 15 * 100 + 10 * 40 + 3 * 300 ) * 0.01 = 28 \text{ مليكافئ / 100 غم تربة .}$$

او  $100 * 0.15 + 0.1 * 40 + 0.15 * 300 = 0.03 * 300 + 0.1 * 40 + 0.15 * 100 = 28 \text{ مليكافئ / 100 غم تربة .}$  والجدول الاتي يبين القابلية على مسک الايونات الموجبة لبعض الاطيان والمادة العضوية عند درجة حموضة متعادلة H = 7 .

المادة	CEC	المادة	CEC
1- كاؤولينايت 2 - 16	4- المادة العضوية المتبدلة 100 - 300	1- كاؤولينايت 2 - 16	4- المادة العضوية المتبدلة 100 - 300
2- الایت 20 - 40	5 - الفيرمكيولايت 100 - 150	2- الایت 20 - 40	5 - الفيرمكيولايت 100 - 150
3 - مونتموريونايت 60 - 100 ( يحسب الحد الادنى ثم الحد الاعلى )			

الاجهزه المستعمله لقياس امتصاص الاشعه :

ت تكون الاجهزه المستعمله لهذا الغرض من خمسه مكونات اساسية هي :

- 1- مصدر طاقة اشعاع ثابتة ويمكن ان يتغير بالشدة .
- 2- جهاز متحكم بالأشعة المستخدمة عند منطقة طول موجي محدد .
- 3- حاوية شفافة للضوء لوضع النماذج او المذيب .
- 4- كاشف للاشعة التي يمكن ان تحول الطاقة الاشعاعية الى اشارات يمكن قياسها ( عادة اشاره كهربائيه ) .
- 5- كاشف للاشاره .

### التحليل الطيفي : Spectrophotometry

يمكن تعريف التحليل الطيفي بانه تقدير القيم النسبية للطاقة المشعة على اساس الطول الموجي ويستخدم في التقدير الطيفي جهاز المطياف Spectrophotometer .

### مقياس اللهب الضوئي : Flame photometry

تعد هذه الطريقة مهمة جدا في تقدير بعض العناصر في التربة والنبات مثل الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم والكالسيوم والمغنيسيوم وتعتمد فكرة هذه الطريقة على استعمال اللهب في اثارة الذرات او الجزيئات اذ يمرر محلول على شكل رذاذ فوق اللهب مما يؤدي الى تحلل الجزيئات الى ذرات ثم الذرات الى ايونات مثاره بسبب طاقة اللهب اذ تقوم الكترونات التكافؤ في المدار الخارجي على اكتساب الطاقة مما يجعل الكتروناتها الخارجية تنتقل الى مدار اخر غير مدارها الاصلي الامر الذي يجعلها في حالة غير مستقرة وعند عودة الالكترون الى المدار الاصلي يفقد الطاقة التي اكتسبها على صورة اشعة كهرومغناطيسية بطول موجي معين مقداره  $\lambda$  وتردد معين مقداره  $v$  ويمكن توضيح ذلك في العلاقة الآتية :

$$E_1 - E_2 = hv$$

h = الطاقة المكتسبة

$$E_2 = \text{الطاقة المفقودة}$$

مثلا لو تعرض الصوديوم الى لهب فان ذرة الصوديوم المستقرة في محلول ستصبح في حالة تهيج او اثارة بعد اكتسابها طاقة كما في المعادلة الآتية :



ان هذه الحالة المثاره غير مستقرة ولا تدوم وسرعان ما ترجع الى حالتها المستقرة بعد ما يفقد الصوديوم الطاقة المكتسبة على شكل اشعاع كما في المعادلة الآتية :



ولكي تكون هذه الاشعاعات احادية الموجة يجب ان تمرر من خلال مرشح ضوئي يسمح فقط بمرور الاشعة الخاصة بالصوديوم ويحجز بقية الاشعاعات . وبعد توحيد الاشعة تحول الى تيار كهربائي بامرارها على خلية كهروضوئية حساسة للضوء ثم يمرر التيار الكهربائي الناتج الى مضخم تيار لاجل تحسس القراءة من قبل الكلفانوميتر اذ تتناسب القراءة طرديا مع تركيز العنصر في محلول . ويكون الجهاز من :

1- موقد اللهب الغازي اذ يمكن استعمال غاز الاستيلين والهيدروجين اللذان يحرقان بوجود الاوكسجين لتتولد درجة حرارة 2780 - 3050 م° .

2- مجموعة ضوئية للحصول على طول موجي واحد باستعمال مرشح خاص لكل عنصر .

3- خلية كهروضوئية تقوم بتحويل الطاقة الضوئية الناتجة عن الاشعاع للذرارات المتهيجة الى طاقة كهربائية .

4- جهاز لقياس التيار الكهربائي ( كلفانوميتر ) .

يمتاز هذا الجهاز بحساسيته ودقته ويستعمل في تقدير العديد من العناصر وتعتمد دقة الجهاز على الكترونات المدار الخارجي فكلما زاد تكافؤ العنصر قلت دقته لذا ينصح باستعمال هذه الطريقة

للايونات احادية التكافؤ مثل الصوديوم والبوتاسيوم ولليثيوم . ويستعمل لتقدير الكالسيوم والمغنيسيوم ولكن بدرجة دقة اقل .

جهاز مطياف الامتصاص الذري :

### Atomic Absorption Spectrophotometer

الاساس النظري لمطياف الامتصاص الذري هو تعریض مجموعة من الذرات غير المتهیجة الى اشعة منبعثة من ذرات متهیجة من نفس العنصر ( نفث كمية من السائل الذي يحتويه على لهب فتهیجت ذراته ) . ان معظم الذرات التي تقع في المخروط الداخلي للهب ( تكون درجة الحرارة واطئة ) تبقى في حالة الاستقرار وبالتالي سوف تكون مهيئة لامتصاص الضوء وبعده تصبح في حالة تهیج . اي ان كل عنصر يمتص الاشعة الخاصة به ثم يستخدم مفرد للضوء لغرض عزل الطول الموجي المنبعث من العنصر المراد قیاسه ثم تقادس قدرته بواسطة کاشف حساس .

المصدر الضوئي المستخدم في جهاز الامتصاص الذري :

هو عبارة عن مصباح کاثودي مجوف خاص لكل عنصر مثل الكالسيوم والمغنيسيوم والنحاس والزنك وال الحديد ..... الخ ويتألف المصباح من غلاف زجاجي بشکل کاثود اسطواني مجوف ( قطب موجب ) ویحوي على سلاک يمثل الانود ( القطب السالب ) يصنع القطب الموجب من العنصر المراد تقديره او يكون مغلف بالعنصر المراد تقديره ویحوي المصباح على غاز خامل عادة يستعمل الاركون او الهليوم عند ضغط 1-2 ملم زئبق ونتيجة تسليط فرق بين الكاثود والانود سیؤدي الى تهیج العنصر في الكاثود وابعاد الضوء بطول موجي خاص للعنصر والغاز الخامل وبذلك يحتاج الى مصباح اخر لكل عنصر يراد تقديره . ولغرض الحصول على النسبة بين قدرة الاشعاع قبل وبعد الاتحاد مع الذرات يكون من

الضروري استخدام كاشف يستجيب فقط الى الاشعة المنبعثة من المصباح الكاثودي ولا يستجيب الى الاشعة الناتجة من الموقد الرذاذ

ونظراً لكون عدد الذرات في حالة الاستقرار تفوق عدد الذرات في حالة التهيج فان مطياف الامتصاص الذري يكون اكثر حساسية مقارنة بمطياف الانبعاث الذري ( مطياف اللهب ) كذلك يمتاز التحليل بواسطة مطياف الامتصاص الذري بكونه لا يتاثر بتغيرات درجة الحرارة كثيراً .

تقدير الكلس  $\text{CaCO}_3$  في التربة :  
تنشر الترب الكلسية في المناطق الجافة وشبه الجافة من العالم نتيجة لقلة سقوط الامطار وترابك الكلس في التربة .

وتعرف الترب الكلسية بانها الترب التي تحوي على كمية من كاربونات الكالسيوم والتي تؤثر سلباً على صفات التربة التي لها علاقة بنمو النبات . وتحتوي الترب العراقية على نسب من كاربونات الكالسيوم تتراوح بين 15 – 35 % في حين توجد بعض المناطق تقل فيها عن 15 % ومناطق اخرى تزيد عن 35 % .  
وينتشر الكلس في اغلب ترب العراق من الشمال الى الجنوب وبنسب مختلفة . طرق تقدير كاربونات الكالسيوم والمغنيسيوم في الترب تقسم حسب الدقة المطلوبة وقد اجريت العديد من الطرق الكمية جميعها تعتمد على اذابة الطور الصلب للكاربونات بالتفاعل مع الحامض وان المقدار الذي يقاس هو :

- 1- غاز ثاني اوكسيد الكاربون بالوسائل الحجمية او الوزنية .
- 2- او تسخين ما تبقى من الحامض .
- 3- او طريقة تجميع الغاز الناتج من التفاعل .
- 4- او باستعمال الاشعة تحت الحمراء .
- 5- او التحليل الكرومتوغرافي .

ويمكن التعبير عن تفاعل الحامض مع الكarbonات وفق الآتي :



ومن هذه الطرق :

### 1 – طريقة المعايرة : Titratimetrically

اتبعت هذه الطريقة من قبل الباحث Piper 1950 وتعتمد فكرة الطريقة على اضافة كميات متزايدة من حامض الهيدروليك المخفف ليتفاعل مع الكلس واعادة تسحیح ما تبقى من الحامض مع قاعدة قیاسیة ( معلومة التركیز ) . هذه الطريقة واسعة الانتشار وتمتاز بسهولتها وتصلاح للتحليلات الروتینیة وبأعداد كبيرة وبدقة عالية تقرب من 99 % ومن عيوبها :

- 1- احتمال اختفاء نقطة نهاية التفاعل بسبب وجود الاطيان واكاسيد الحديد والالمنيوم .
- 2- استهلاك الهيدروجين من المحلول ام من خلال الاذابة او تفاعلات التبادل .

### 2 – الطرق الحجمية : Volumetric analysis

تعد من الطرق الواسعة الانتشار والتي تعتمد على جمع حجم غاز ثاني اوکسید الكاربون المتتساعد بعد اضافة زيادة من الحامض ومن ثم يتم تقديره بالتسحیح مع القاعدة القياسیة .

3 – الطريقة الوزنية : تعتمد هذه الطريقة بالاساس على حساب وزن ثاني اوکسید الكاربون المتتساعد نتيجة تفاعل الحامض مع الكarbonات في التربة . هذه الطريقة سريعة للتحليلات الروتینیة ومن مصادر الخطأ في هذه الطريقة حساسية المیزان المستعمل في القياس وان مدى دقة هذه الطريقة + او - 10 % اذ يمكن استعمال حامض الهیدرولوریک اما في حالة استعمال حامض

**الكبريتيك** فتضاد مادة مضادة للتاكسد مثل كبريتات الحديدوز الى خليط التفاعل لمنع اكسدة المادة العضوية .  $\text{FeSO}_4$

#### 4 - طريقة المانوميتر :

تعتمد هذه الطريقة على تقدير حجم غاز ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد مع تعديل الحجم بالنسبة لدرجة الحرارة والضغط . استخدمت هذه الطريقة من قبل الباحث Bascomb والاساس في القياس هو ذوبان الكلس بواسطة حامض الهيدروجين و من ثم رسم العلاقة بين الغاز المتحرر من الكلس مع الزمن نحصل على علاقة خط مستقيم . ويشترط في هذه الطريقة معرفة حجم الغاز المتحرر و درجة حرارته و ضغط ثاني اوكسيد الكاربون .

#### 5 - طريقة جهاز الكالسيمتر :

تعتمد هذه الطريقة على قياس حجم او وزن غاز ثاني اوكسيد الكاربون المتصاعد في ظروف حرارية معلومة و ضغط معلوم واستعملت هذه الطريقة من قبل Martin and Reeve 1955 و Presley 1975 وباحثين اخر . وتعتمد على مقارنة حجم ثاني اوكسيد الكاربون المتحرر من نموذج التربة مع حجم ثاني اوكسيد الكاربون المتحرر من استخدام كarbonates كالسيوم النقيه .

#### 6 - طريقة التفاعل مع حامض الخليك :

يتضح من الدراسات القديمة بانها تعتمد على استهلاك الحامض للاعمال الروتينية لتقدير الكاربونات . وتعد هذه الطريقة من الطرق الحديثة اذ تعتمد على تفاعل حامض الخليك .