

الباب الحادى عشر

طرق البولاروجرافية

الباب الحادي عشر

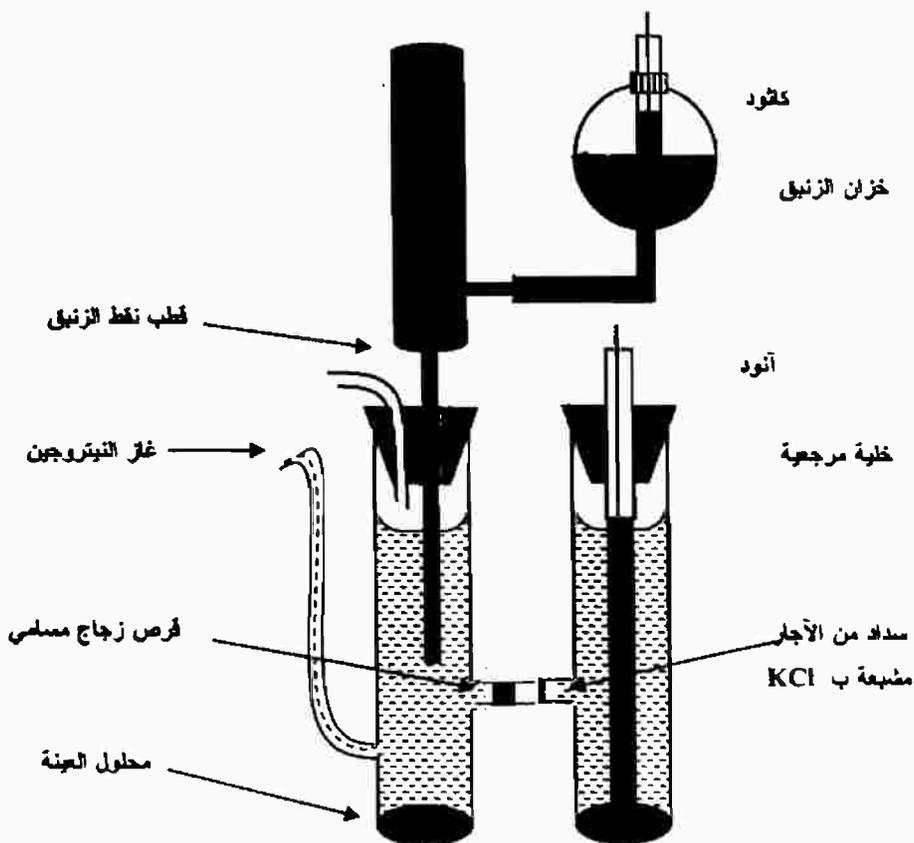
" طرق التحليل البولاروجرافية "

Polarographic Methods of Analysis

يمكن الحصول علي معلومات البولاروجرافيا عن طريق قياس التيار بدلالة الجهد المطبق علي خلية الكتروليتية **electrolytic cell** ذات نوعية خاصة ، ويعطي رسم هذه المعلومات منحني يسمى بمنحني التيار - الجهد **current - vultage curve** ويطلق عليه اسم البولاروجرام **polarogram** الذي يقوم بإعطاء معلومات نوعية .

خلايا البولاروجرافيا : Polarographic

تتكون خلية البولاروجرافيا من قطب مايكروني **microelectrode** (قطب دقيق) صغير مستقطب وقطب المرجع **reference electrode** الكبير غير المستقطب والمحلول المراد تحليله . أن للقطب المايكروني (الدقيق) الذي تحدث عنده التفاعلات الكيميائية ، سطحاً معدنياً خاملاً ذا مساحة سطحية قدرها بضع مليمترات مربعة ويعتبر قطب الزئبق القطار **Dropping mercury electrode** أكثر هذه الأقطاب شيوعاً كما في الشكل التالي ، حيث يندفع الزئبق في هذا القطب خلال أنبوب شعري دقيق لغرض تجهيز المحلول بسيل مستمر من القطرات المتماثلة ويبلغ أقصى قطر لها بين 0.5 إلى 1 مليمتر ويبلغ عمر **life time** القطرة المثالي من 2 إلى 6 ثانية . تتكون الأقطاب المايكرونية الباقية من أقراص **disks** أو أسلاك من البلاتين ويجب أن يكون قطب المرجح في خلية البولاروجرافيا فلز آخر بدلاً من البلاتين .

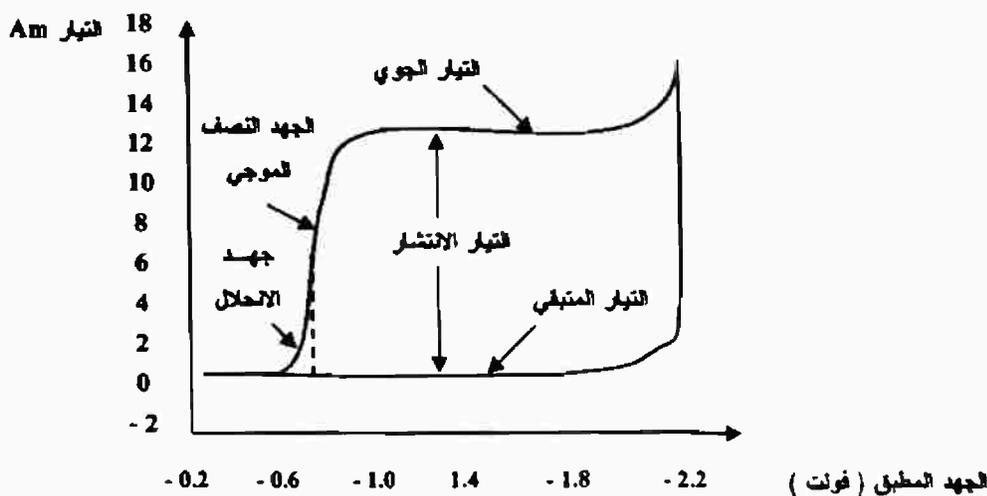
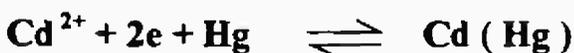


قطب نقط الزنبيق مع الخلية البولاروجرافية

البولاروجرام :

يتألف البولاروجرام من رسم التيار بدلالة الجهد المطبق علي خلية البولاروجرافيا ويتصل القطب المايكروني - عادة - بالنهاية السالبة لمجهز الطاقة ويعطي للجهد المطبق إشارة سالبة تحت هذه الظروف كما يعطي للتيار إشارة موجبة وعندما تسير الالكترونات من مجهز الطاقة إلي القطب المايكروني يعني أن القطب يعمل كقطب سالب cathode . يبين الشكل التالي بولاروجرامين ، يعود البولاروجرام الأسفل لمحلول 0.1 مو كلوريد البوتاسيوم أما الأعلى فهو لمحلول مضاف من

1×10^{-3} مو كلوريد الكاديوم ويسمى منحني التيار - الجهد موجة البولاروجرافيا
polarographic ويتكون نتيجة للتفاعل التالي :-



بولاروجرام أيون الكاديوم

نلاحظ أن الزيادة الحادة في التيار عندما يقارب -2 فولت في كلا الرسمين ، هو نتيجة اختزال أيونات البوتاسيوم ليعطي ملغم البوتاسيوم **Potassium amalgam** ويتم الحصول علي موجة بولاروجرافية مناسبة للتحليل فقط بوجود زيادة كبيرة من الكتروليت الحامل **Supporting electrolyte** ولقد أدى كلوريد البوتاسيوم هذا العمل في هذا المثال . ولقد أظهر البولاروجرام أنه بوجود الكتروليت الحامل ، يمر خلال الخلية وحتى بغياب أيونات الكاديوم تيار ضعيف يسمى التيار المتبقي **residual current** . ويتكون منحني التيار المتبقي المثالي نتيجة لمصدرين الأول بسبب اختزال الشوائب الضئيلة والموجودة في المحلول الأساسي **blank solution** ، بحيث توجد هناك كميات قليلة من الأوكسجين المذاب وأيونات الفلزات الثقيلة في الماء

المقطر إضافة إلى الشوائب الموجودة في الملح المستخدم كإلكتروليست حامل . أما السبب الثاني لحدوث التيار المتبقي فهو الشحن **charging** أو المكثف **condenser** إذ أن التيار يحدث نتيجة سريان الإلكترونات التي تشحن قطرات الزئبق المنقطر بالنسبة للمحلول ويكون هذا التيار سالباً أو موجباً ، فعند الجهد الأكثر سالبية من 0.4 فولت مقابل قطب الكالوميل المشبع بصاحب سطح كل قطرة زيادة من الإلكترونات تحمل مع القطرة عدد انكسارها ، بحيث أن كل قطرة جديدة تشحن عند تكوينها وينتج عن ذلك تيار ضعيف مستقر . أما عند الجهود المطبقة التي هي أقل من حوالي - 0.4 فولت فإن الزئبق يكون موجباً بالنسبة للمحلول ، وعليه فعند تكوين كل قطرة تنتافر الإلكترونات من علي السطح وباتجاه الزئبق ويكون الناتج تياراً سالباً . عدد حوالي -0.4 فولت يكون سطح الزئبق غير مشحون ويكون تيار المكثف صفراً .

وثبت أن الجهد الذي عنده ينحرف بولاروجرام المادة الفعالة بولاروجرافيا التردد الجسم الفعال عن منحني التيار المتبقي يسمى جهد الانحلال **decomposition potential** ومن الملامح المتميزة لموجة البولاروجرافيا هي المنطقة التي يزداد فيها التيار بصورة حادة ويصبح غير معتمد علي الجهد المطبق ويسمي التيار تحت هذه الظروف بالتيار الحدي **limiting current** . ويتكون التيار الحدي نتيجة تحديد سرعة المواد المشتركة في المشتركة في عملية القطب التي يمكن جلبها إلى سطح القطب المايكروني بعد سيطرة مناسبة علي الظروف التجريبية ويمكن تقدير هذه السرعة للنقاط كافية علي الموجة من سرعة انتشار المتفاعلات . يمكن إعطاء اسم تيار الانتشار **Diffusin current** للتيار الحدي المسيطر علي الانتشار **A diffusion controlled limiting current** ويرمز له بـ **id** . ولقد وجد أن تيار الانتشار يتناسب طردياً مع تركيز المكونات المتفاعلة وتكون قيمة تيار الانتشار مهمة جداً في التحليل كما بالشكل إذ أن تيار الانتشار هو الفرق بين التيار الحدي والتيار المتبقي ، وهناك قيمة أخرى هي جهد نصف الموجة **half wave potential** وهو ذلك الجهد الذي يكون عنده التيار يساوي نصف تيار الانتشار ويرمز له عادة بـ $E_{1/2}$ وتستخدم $E_{1/2}$ للتحليل النوعي للمادة المتفاعلة .

معادلة ايكوفيك : Ikovic Equation

لقد تمكن العالم ايكوفك **Ikovic** من اشتقاق معادلة أساسية تربط عوامل متعددة لها تأثير كبير في تقدير قيمة تيار الانتشار باستخدام قطب الزئبق القطار وأثبت ايكوفك أنه عند درجة حرارة 25 ° م تكون المعادلة :

$$id = 607 n D^{1/2} m^{1/2} t^{1/2} C$$

حيث أن :

- id** = معدل تيار الانتشار (بوحدة المايكروأمبير) خلال عمر قطرة الزئبق .
- n** = هو عدد فراذاي لكل مول من أن المادة المتفاعلة .
- D** = هو معامل انتشار الجسيم الفعال مقاساً بوحدة سم² / ثانية .
- m** = سرعان سريان الزئبق مقاساً بالملجم / ثانية .
- D** = زمن سقوط القطرة بالثانية .
- m** = تركيز المادة المتفاعلة مقاس بالمليمول لكل لتر .
- 607 تمثل مجموع ثوابت متعددة .

مميزات وتحديدات قطب الزئبق المتقاطر :

Advantages and limitations of dropping mercury electrode :

لقطب الزئبق القطار مميزات عديدة مقارنة بالأنواع الأخرى من الأقطاب المايكرونية :

أولاً : له فوق جهد كبير **Large over voltage** لتكوين الهيدروجين من أيونات الهيدروجين وعليه يمكن دراسة اختزال كثير من المواد في المحاليل الحامضة ومن دون تداخل .

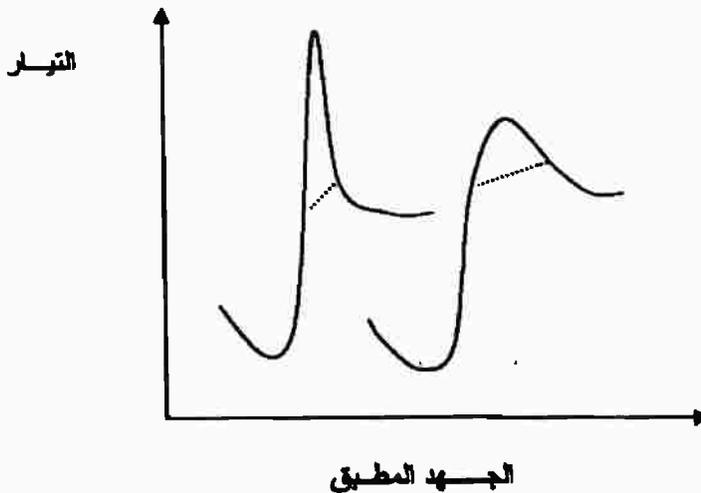
ثانياً : بسبب تجديد سطح الفلز باستمرار لا تعتمد صفات القطب علي ماضيه ولهذا نحصل علي منحنيات التيار - الجهد بصورة مضبوطة دون الاهتمام بأن القطب قد استخدم سابقاً .

ثالثاً : أن الصفة المفيدة لقطب الزئبق القطار هي حصوله على معدل تيارات مضبوطة عند أي جهد مطبق .

من أكثر التحديدات أهمية القطب الزئبق القطار سهولة تأكسد الزئبق وهذه الصفة تحدد استخدام الزئبق كقطب موجب **anode**. عندما يكون الجهد المطبق أكثر من $+ 0.4$ فولت مقابل قطب الكالوميل المشبع يحدث تكوين الزئبق (**I**) وأن التيار الناتج يمسك الموجات البولاروجرافيا للجسيمات المؤكسدة الأخرى في المحلول ولهذا يمكن استخدام قطب الزئبق القطار فقط في تحليل المواد المختزلة أو المواد سهلة التأكسد إضافة إلى أن استخدام قطب الزئبق القطار مزعج وميل الأنبوب الشعري لهذا القطب إلى الانسداد .

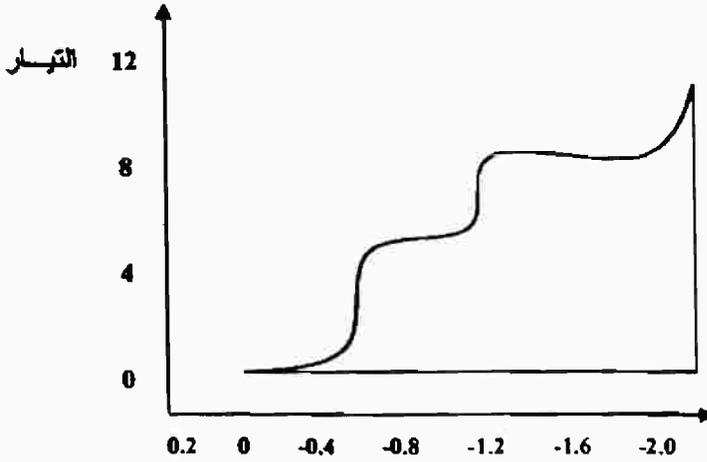
أقصى تيار : **Current Maxima**

غالباً ما تنتشوه أشكال البولاروجرافيا نتيجة لما يسمى بأقصى تيار كما بالشكل . وتتكون هذه المشكلة غير مرغوب فيها بسبب التداخل الذي تحدثه في حساب تيارات الانتشار وجهود أنصاف الموجات بصورة دقيقة ومضبوطة ولكن هناك طرق عديدة لإزالة أقصى تيار وذلك بإضافة كميات ضئيلة من مواد ذات وزن جزئي عال مثل الجيلاتين **gelatin** أو ترنتيون **100-x (Triton x-100)** أو المثيل الأحمر أو أية صيغة أخرى ويعتبر استعمال أول مادتين أكثر شيوعاً .



موجات الأوكسجين : Oxygen waves

يمكن اختزال الأوكسجين المذاب بسهولة عند قطب الزئبق القطار في المحلول المائي المشبع الهواء وعليه تظهر موجتان واضحتان تعزي لوجود هذا العنصر ، كما بالشكل التالي :



الجهد المطبق ضد قطب الكالوميل المشبع (فولت)

بولاروجرام اختزال الأوكسيد في محلول $KCl - 0.1$ ف مشبع بالهواء

أن الموجة الأولى تظهر نتيجة اختزال الأوكسجين إلى البيروكسيد :



بينما تعود الموجة الثانية إلى الاختزال المتواصل لبيروكسيد الهيدروجين :



وكما يبدو متوقفاً تكون الموجتان متماثلتين بالارتفاع ، كما تكون هذه الموجات البولاروجرافية مناسبة لتقدير تركيز الأوكسجين المذاب . أو وجود الأوكسجين غالباً ما بسبب تداخلاً في تقدير المواد الأخرى الفعالة بولاروجرافياً ولهذا فإن إزالة الأوكسجين

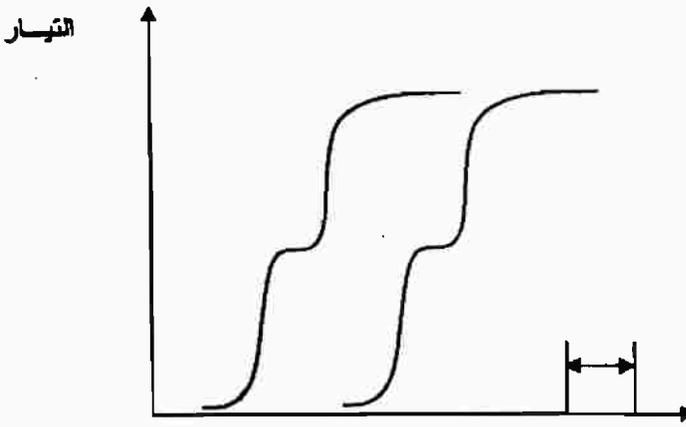
من المحلول تكون هي الخطوة الأولى في التحليل بواسطة البولاروجرافيا وذلك بتهوية المحلول المراد تحليله بغاز حامل كالنيتروجين الذي يعمل إزالة أو طرد الأوكسجين من المحلول المراد تحمليه .

التحليل بواسطة البولاروجرافيا : Polarographic Analysis

يمكن بهذه الطريقة تحليل المواد العضوية واللاعضوية التي تختزل أو تتأكسد علي سطح الأقطاب عند مرور تيار كهربائي مستمر . ولهذا تستخدم القياسات البولاروجرافية علي نطاق واسع في مصانع الأدوية ومختبرات الأبحاث العلمية والتحليل . ويعتمد علي هذه النظرية بوجه خاص عند تحليل السباتك والخدمات ، وكذلك عند تعيين الكميات الضئيلة من الشوائب في الفلزات النقية ومن أهم مجالات تطبيق طريقة التحليل البولاروجرافي هي :-

1- تحليل المخاليط :

يمكن إجراء تقدير كمي نظرياً لكل مركب في خليط يحتوي علي عدد من المركبات باستخدام بولاروجرام واحد علي شرط أن يكون الفرق بين جهود نصف الموجة للجسيمات أو المركبات المختلفة كافياً كما بالشكل التالي :



بولاروجرام مخاليط ذات مركبين

يتم اختزال المركب الموجود بأكبر كمية **major constituent** بسهولة أكثر من المركب الموجود بأقل كمية **minor constituent** وعلي أية حال تكون الدقة التي يقدر فيها الأخير ضعيفة وذلك لأن تيار الانتشار التابع له يشغل جزءاً قليلاً في مقياس التيار . أن الأخطاء القليلة في قياس التيار تحت هذه الظروف تؤدي إلى أخطاء نسبية كبيرة في التحليل ولا تحدث هذه المشكلة عندما يكون المركب الموجود بأقل كمية هو الأكثر اختزالاً إذ يمكن تقدير تيار انتشاره عند حساسية تيار عالية . ومن ثم تخفض الحساسية من أجل قياس المركب الموجود بكمية أكبر .

هناك طرق عديدة يمكن إتباعها لمعالجة المخاليط التي تحتوي على مركبات بنسب تركيزية غير مرغوب فيها ومن أفضل هذه الطرق ظهور موجة المركب الموجود بأقل كمية أولاً خلال تغير الالكتروليت الحال بوجود كواشف تعقيد متعددة وغالباً ما يمكن إجراء هذه الطريقة أو غيرها إذ كان بالإمكان استخدام فصل كيميائي مسبقاً .

2- تقدير التركيز : Determination of concentration

أن أحسن وأبسط طريقة للتحليل الكمي البولاروجرافي هي تلك التي تتضمن تحضير منحني المعيار المسبق لمجموعة من المحاليل القياسية وهذه المحاليل القياسية يجب أن تكون ، قدر الإمكان ، مماثلة لمحلول النموذج المراد تحليلية وذات تركيز تعطي تراكيز المحاليل المجهولة المراد تحليلها لما الطريقة الأخرى المفيدة فهي طريقة الإضافة القياسية إذ يقاس تيار انتشار حجم مضبوط ومعلوم من محلول النموذج ويضاف بعدئذ كمية معلومة من المادة المراد تحليلها ويقاس تيار الانتشار مرة ثانية ، وعندما تكون العلاقة بين التيار والتركيز خطية فإن الزيادة في ارتفاع الموجة سوف تؤدي إلى حساب تركيز المادة في المحلول الأصلي أو النموذج . تعد طريقة الإضافة القياسية مهمة وبخاصة عندما يكون تيار الانتشار حساساً لمركبات أخرى موجودة في المحلول والنموذج .

3 - التحليل البولاروجرافي اللاعضوي :

يمكن تطبيق البولاروجرافي عادة في تحليل المواد اللاعضوية إذ يمكن اختزال معظم الأيونات الموجبة الفلزية عند قطب الزئبق المنساقط لتكوين ملغم الفلز وأيون في حالة تأكسد منخفضة كما يمكن اختزال الفلزات القلوية وفضلات الأتربة القلوية بشرط إلا يتفاعل الالكتروليت الحامل عند جهود عالية معينة ، ويكون استعمال رباعة الكيل هاليدات الأمونيوم في مثل هذه الحالة مفيداً . وغالباً ما يعتمد نجاح التحليل البولاروجرافي للأيونات الموجبة علي الالكترولين الحامل المستعمل ، مثال علي ذلك ، عند استعمال كلوريد البوتاسيوم كالكتروليت حامل فإن موجات الحديد (III) والنحاس (II) تتداخل مع بعضها البعض ، بينما في وسط الفلوريد فإن جهد نصف موجة الحديد (III) ينزاح بمقدار - 0.5 فولت بينما يتغير جهد نصف موجة النحاس (II) بمقدار يضع مئات الملي فولت ، وعليه فإن وجود الفلوريد يؤدي إلي ظهور موجات متباعدة لكل من الأيونين ويمكن تطبيق طريقة البولاروجرافيا أيضاً في تحليل الأيونات السالبة اللاعضوية مثل : برومات ، أيودات ، دايكرومات ، فاندات ، ونترتيت تتأثر عموماً بولاروجرامات هذه المواد بأس هيدروجين المحلول (pH) وذلك لأن الهيدروجين يشترك في عملية الاختزال ، وعلي الأساس فمن الضروري تثبيت pH المحلول باستخدام محلول منظم جيد .

أن بعض الأيونات السالبة اللاعضوية التي تكون معقدات أو رواسب مع أيونات الزئبق تكون مستولة عن الموجات الانتقائية التي تحدث في منطقة صفر فولت وهنا يتضمن تفاعل القطب عملية تأكسد مثل :



4- التحليل البولاروجرافي العضوي :

Organic polarographic Analysis

استخدمت طريقة البولاروجرافيا في دراسة وتحليل المواد العضوية إذ يمكن تأكسد واختزال عدد من المجموعات العامة الشائعة عن قطب الزئبق القطار ولهذا يمكن تحليل المركبات الحاوية علي هذه المجموعات بولاروجرافيا . أن تفاعلات المركبات العضوية بصورة عامة عند القطب المايكروني تكون أبطأ وأكثر تعقيداً من تفاعلات الأيونات الموجبة واللاعضوية ولهذا فإن التفسير النظري للمعلومات البولاروجرافية يكون صعباً . وبالرغم من وجود هذه الصعوبات ثبت بأن التحليل العضوية البولاروجرافي العضوي يعطي دراسة تركيب وتشخيص المركبات إضافة إلي التحليل الكمي للمخاليط .

ويمكن التوقع بأن المركبات العضوية التالية التي تحتوي مجاميع عضوية تعطي موجة أو موجتين بولاروجرافية .

(أ) مجموعة الكربونيل : تتضمن الأدهيدات والكيونات والكينونات وتعطي موجات بولاروجرافية ، بحيث يمكن أن تختزل الأدهيدات بصورة عامة عند جهود أقل من الكينونات . كما أن اقتران الرابطة المزدوجة في الكربونيل تسبب انخفاض جهود نصف الموجة .

(ب) تختزل بعض الأحماض الكربوكسيلية بولاروجرافي بالرغم من أن بعض الأحماض أحادية الكربوكسيل الأليفاتية والأروماتية لا تختزل بولاروجرافيا . ولقد أعطت الأحماض ثنائية الكربوكسيل ، مثل حامض الفيوماريك ، حامض المالك أو حامض الفثاليك التي تكون فيا المجموعات الكربوكسيلية مقترنة مع الأخرى ، بولاروجرامات متميزة ، ويكون هذا صحيح أيضاً بالنسبة لبعض أحماض الأدهيد ، والكيانو

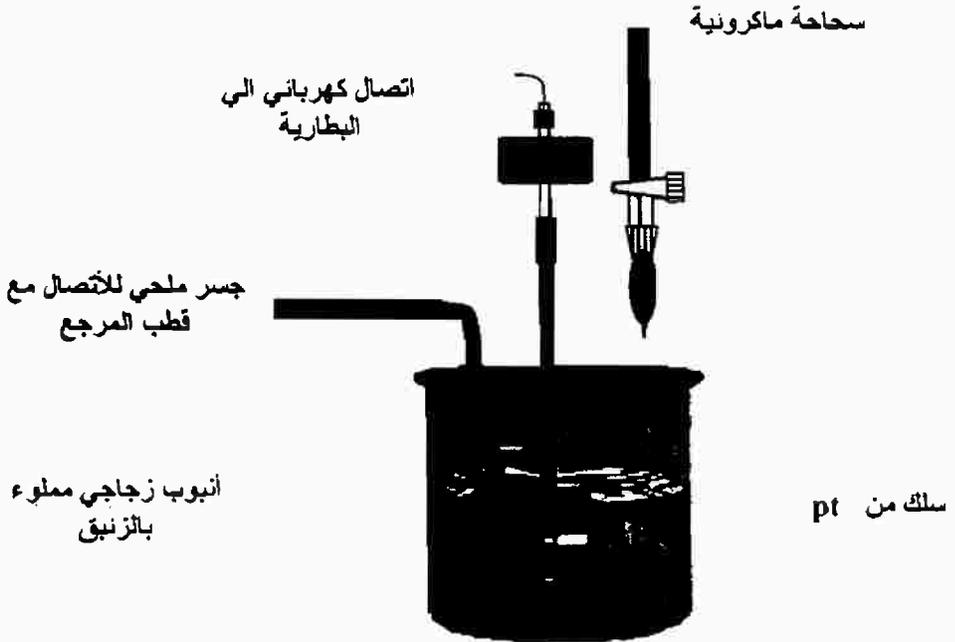
(ج) تعطي معظم البيروكسيدات والأيبوكسيدات بولاروجرامات .

(د) تختزل مجموعات النيترو والنيتروز وأوكسيد الأمين والأزو بصورة عامة عند قطب الزئبق القطار .

(هـ) تعطي معظم مجموعات الهالوجينات العضوية موجبة بولاروجرافية وذلك نتيجة إحلل مجموعة الهالوجين بذرة هيدروجين وتختزل ($C \equiv C$) عندما مقترنة مع رابطة مزدوجة أخرى كحلقة أروماتية أو مجموعة غير مشبعة .
(ز) تعطي الهيدروكربونات والميركابتانات موجات أنودية .

المعايير الأمبيرومترية : Amperometri Titration's

المعايير الأمبيرومترية نوع من أنواع البولاروجرافيا التي يمكن بواسطتها تعيين نقطة التكافؤ . وتعتمد طريقة المعايرة هذه علي قياس التيار الانتشاري الذي يتغير أثناء تفاعل المادة المدروسة مع الكاشف المضاف إليها ويبين الشكل التالي الجهاز المستخدم لأداء هذا النوع من المعايريات

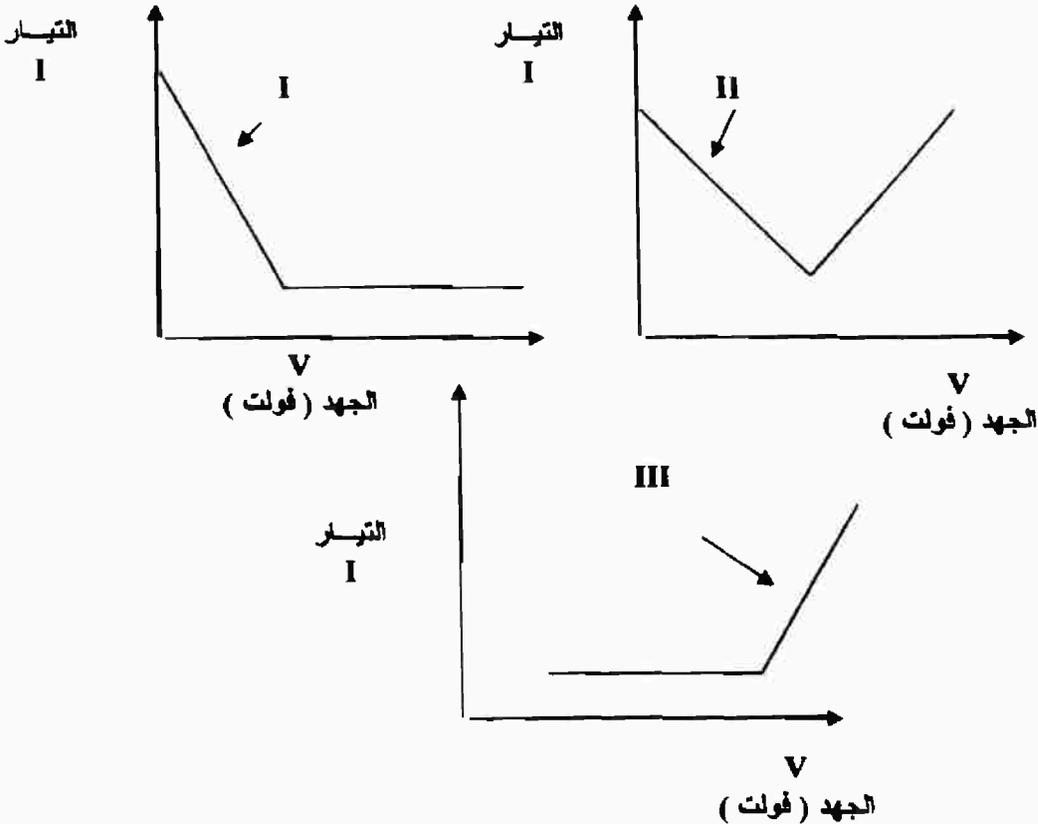


وتتلخص المعايرت الأمبيرومترية فيما يلي : يسكب حجم معين من المحلول المدروس في جهاز التحليل الكهربائي المزود بكاثود زئبق قطار وأنود زئبقي كبير يطبق بين القطبين جهد معلوم ولازم لتحرر هذا الفلز أو ذلك علي الكاثود ثم يبدأ بالمعايرة وتسجل المعلومات التي يعطيها القارئ أو الجلفانوميتر أثناءها . وأخيراً تستخدم نتائج المعايرة لرسم منحنى المعايرة الأمبيرومترية حيث تدرج علي محور الصادات قيم شدة التيار وعلي محور السينات حجوم المحلول القياسي ثم تعين نقطة التكافؤ علي هذا المنحنى .

منحنيات المعايرت الأمبيرومترية :

Amperometri Titration's curves

توضح الأشكال الممكنة لمنحنيات المعايرت الأمبيرومترية ويمكن تقسيمها إلي :



حيث أن :

- I - منحنى معايرة مادة مختزلة بكاشف لا يختزل .
- II - منحنى معايرة مادة مختزلة بكاشف مختزل .
- III - منحنى معايرة مادة لا تختزل بكاشف مختزل .

أولاً : يتضاعف التيار الانتشاري أثناء إضافة الكاشف حتى يبلغ قيمة صغرى ولاحظ مثل هذا المنحنى عند تسحيح أيونات الرصاص بأيونات الكبريتات . ففي هذه الحالة تكون شدة التيار الانتشار في البداية كبيرة نسبياً ثم تنخفض كلما تفاعلت الأيونات Pb^{2+} مع الأيونات SO_4^{-2} مكونة $PbSO_4$. وبعد بلوغ نقطة التكافؤ لن تتغير شدة التيار من جراء إضافة محلول الكبريتات القياسي .

ثانياً : يتضاعف التيار الإنتشاري أثناء إضافة الكاشف إلي المحلول المدروس ثم يزداد من جديد بعد أن يبلغ قيمة صغرى عند نقطة التكافؤ . ونحصل علي منحنى من هذا النوع شكل (II) أثناء معايرة محلول يحتوي علي أيونات الرصاص مع محلول البيكاربونات .

ثالثاً : يبقى التيار الانتشاري أثناء إضافة الكاشف ثابتاً حتى اللحظة التي يضاف عندها زيادة من الكاشف حيث يزداد هذا التيار بعد ذلك ، شكل (III) وهذا ما يلاحظ مثلاً أثناء معايرة أيونات الكبريتات بمحلول نترات الرصاص .

" الأستلثة "

- 1- نكلم عن خلايا البولاروجرافيا .
- 2- اشرح مع الرسم قطب نقط الزيتق و الخلية البولاروجرافية .
- 3- وضح مميزات و تحدييدات قطب الزيتق المتقاطر .
- 4- أنكر كيف يمكن الحصول علي أقصي تيار في البولاروجرافية .
- 5- اشرح مع الرسم كيفية تحليل المحاليل .
- 6- نكلم عن كيفية تقدير التركيز في البولاروجرافية .
- 7- اشرح بالتفصيل التحليل البولاروجرافي اللاعضوي .
- 8- اشرح مع ذكر الأمثلة التحليل البولاروجرافي في العضوي .
- 9 - أنكر المعايير الأمبيرومترية .
- 10- وضح مع الشرح و الرسم المنحنيات المعايير الأمبيرومترية .