



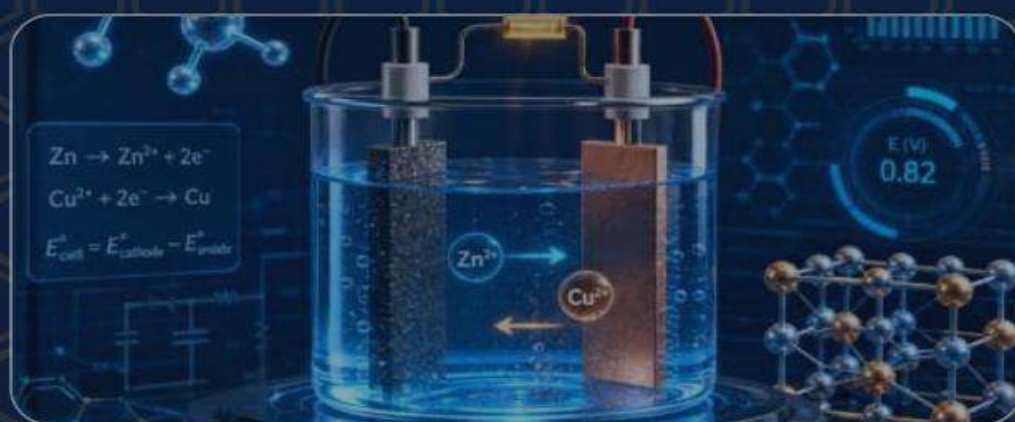
دار السعيد للطباعة والنشر SPPH



جامعة السعيد

الكيمياء الكهربائية: أساسيات وتطبيقات

ELECTROCHEMISTRY: FUNDAMENTALS & APPLICATIONS



إعداد وتأليف:

أمين محمد محمد نعمان البريهي
نيازي عبد المولى سلام العريقي

Amin M. M. Albirihi & Niyazi A. S. Al-Areqi

الكيمياء الكهربائية: أساسيات وتطبيقات

Electrochemistry: Fundamentals & Applications

أمين محمد محمد نعمان البريهي
نيازي عبد المولى سلام العريقي

الطبعة الأولى

حقوق الطبع محفوظة لدى دار السعيد للطباعة والنشر

تغز (2026)

مقدمة الكتاب

الكيمياء الكهربائية (Electrochemistry) : لغة التفاعل بين المادة والطاقة، والعلم الذي يوحد النظرية بالتطبيق ، فلا تُعدّ الكيمياء الكهربائية (Electrochemistry) مجرد فرع تخصصي ضمن علوم الكيمياء، بل هي منظومة فكرية وعلمية متكاملة تُجسّد التفاعل العميق بين المادة (Matter) والطاقة (Energy) ، وتكشف عن الآليات الدقيقة التي تنتقل بها الإلكترونات، وتتحدد عبرها مصائر التفاعلات الكيميائية، وسلوك الأنظمة الحيوية، وكفاءة التقنيات الصناعية، وحدود القياس التحليلي.

"عندما تلتقي الكيمياء بالكهرباء، يصبح القياس ذا معنى." *"Where chemistry meets electricity, measurement becomes meaning."*
التفاعل بين البنية والطاقة والزمن (*"Electrochemistry is not merely the science of electrons in motion, but the language through which matter reveals its energetic memory."* .

ينطلق هذا الكتاب من قناعة علمية راسخة مفادها أن الكيمياء الكهربائية ليست علماً نظرياً معزولاً، ولا ممارسة مخبرية ميكانيكية، بل لغة كونية (Scientific Language) تُقرأ بها ظواهر الطبيعة، وتُفسّر بها العمليات الحيوية، وتُصمّم عبرها أدوات التحليل والتشخيص، من الخلية الجلفانية البسيطة إلى أنظمة الاستشعار الكهروكيميائي المتقدمة، ومن معادلة نيرنست (Nernst Equation) إلى تقنيات للمعان الكيميائي الكهربائي (Electrochemiluminescence, ECL).

فلسفة بناء الكتاب

تم تصميم هذا الكتاب وفق رؤية تعليمية تقوم على مبدأ "من الأساس إلى التطبيق، ومن الظاهرة إلى الآلية". فالفصول الأولى تركز على الأسس النظرية للكيمياء الكهربائية، من تعريفات الجهد، والخلايا الكهروكيميائية، والاتزان، وانتقال الشحنة، وصولاً إلى الطبقة المزدوجة الكهربائية وسلوك السطح البيني بين القطب والمحلول. هذه الموضوعات لا تُعرض بوصفها قوانين جامدة، بل كنتاج لتفاعل الفكر العلمي مع التجربة، بحيث يُدرك الطالب أن كل معادلة هي اختزال فلسفي لظاهرة فيزيائية قابلة للرصد والقياس.

يأخذ هذا الكتاب القارئ في رحلة معرفية تبدأ من الأسس النظرية للكيمياء الكهربائية :علاقات الجهد، اتفاقيات التيار (Current Conventions) ، معادلات نيرنست وكوتريل وبتلر-فولمر (Butler–Volmer Equation) ، وانتقال الكتلة عبر الانتشار والهجرة والحمل.

ومع التقدم في فصول الكتاب، ينتقل القارئ تدريجياً إلى فهم أعمق للظواهر الحركية والانتقالية، مثل انتقال الإلكترون غير المتجانس، والانتشار، والهجرة، والحمل، وهي مفاهيم تمثل العمود الفقري للتحليل الكهروكيميائي

الحديث. هنا، يتعلم الطالب كيف تتحول الإشارات الكهربائية إلى لغة تحليلية قادرة على توصيف التركيب الكيميائي، والحالة التأكسدية، والديناميكا الزمنية للتفاعلات.

ثم ينتقل تدريجياً إلى التجارب العملية والأنشطة المخبرية التي تُحوّل المعادلات إلى قياسات، والمفاهيم إلى منحنيات، والفرضيات إلى بيانات قابلة للتحليل والتفسير. وفي هذا السياق، لا يُنظر إلى التجربة بوصفها إجراءً روتينياً، بل كأداة تفكير (Thinking Tool) تُنمّي الحس النقدي، وترتبط بين الخطأ التجريبي (Experimental Error) والمعنى الفيزيائي. ويبلغ الكتاب ذروته العلمية في فصوله المتقدمة التي تتناول:

- التحليل الجهدى والموصلية والكولومترية والكهرووزنية.
- الفولتامترية بأنماطها المختلفة (DC, DPV, CV, ASV).
- تحديد العناصر الثقيلة والملوثات البيئية.
- أنظمة المذيبات والإلكترونيات.
- تقنية اللعان الكيميائي الكهربائي (ECL) وتطبيقاتها في التحليل الحيوي، وسلامة الأغذية، ورصد المهددات البيولوجية.

الكيمياء الكهربائية كعلم متعدد التخصصات

يؤكد هذا الكتاب على الطبيعة البينية للكيمياء الكهربائية، حيث لا يمكن فصلها عن الفيزياء عند دراسة المجالات والجهود، ولا عن الرياضيات عند نمذجة المنحنيات والتيارات، ولا عن علوم المواد عند تصميم الأقطاب وتعديل أسطحها، ولا عن الكيمياء الحيوية عند تحليل النواقل الإلكترونية في الأنظمة البيولوجية. إن إدراج موضوعات مثل الأقطاب المعدلة نانويًا، والمواد الكربونية المتقدمة، والبوليمرات الموصلة، ليس ترفاً معرفياً، بل ضرورة علمية تعكس واقع البحث المعاصر.

كما يُولي الكتاب اهتماماً خاصاً بالمذيبات غير المائية، والأنظمة اللابروتونية، لما لها من دور محوري في توسيع نوافذ الجهد ودراسة أنواع كيميائية لا يمكن رصدها في الوسط المائي التقليدي. ومن خلال هذه المعالجة، يدرك القارئ أن اختيار الوسط الكهروكيميائي هو قرار علمي له تبعات نظرية وتجريبية عميقة.

● **الفصول (١-٤):** تؤسس للبنية المفاهيمية والمعادلات الحاكمة (Nernst, Butler–Volmer,)

(Mass Transfer).

● **الفصول (٥-١٠):** تنتقل إلى تقنيات القياس الكهروتحليلية (Potentiometry,)

(Conductometry, Coulometry).

● **الفصول (١١-١٦):** تعالج الفولتامترية والاستقطابية وتحليل المعادن والمواد العضوية.

● **الفصل (١٧):** يربط التآكل بالترموديناميك والحركية في سياق تطبيقي صناعي.

● **الفصل (١٨):** يستشرف الكيمياء الكهربائية في الأنظمة الدقيقة والبيولوجية الحديثة.

● **الفصول (١٩-٢٣):** تقدم التجارب العملية كجسر بين النظرية والتطبيق.

● **الفصل (٢٤):** يمثل الخلاصة المرجعية والفلسفية للكتاب، جامعاً الثوابت، الجهود، التطبيقات

الضوئية الكهروكيميائية، والسلامة.

مخاطبة متعددة المستويات: الطالب، الباحث، والممارس

لقد كُتِبَ هذا الكتاب ليكون جسراً معرفياً يصل بين ثلاثة عوالم متكاملة:

١. **الطالب الجامعي** في مرحلة البكالوريوس، الذي يبحث عن تأسيس مفاهيمي متين، وفهم عميق للعلاقات الأساسية مثل الجهد (Potential)، التيار (Current)، الشحنة (Charge)، والانتقال الكتلي (Mass Transfer).
 ٢. **طالب الدراسات العليا والباحث الأكاديمي**، الذي يحتاج إلى لغة تحليلية دقيقة، وصياغات رياضية واضحة، وربط منهجي بين الحركية الكهروكيميائية (Electrochemical Kinetics)، والديناميكا الحرارية (Thermodynamics)، وتقنيات القياس الحديثة.
 ٣. **العامل والممارس في المختبرات التحليلية والصناعية**، الذي يتعامل يومياً مع الأقطاب (Electrodes)، وأنظمة القياس الجهدية (Potentiometry)، والفولتامترية (Voltammetry)، والتطبيقات البيئية والغذائية والدوائية، ويبحث عن مرجع يجمع بين الأساس النظري والتطبيق العملي الموثوق.
- ومن هذا المنطلق، حرص المؤلفان على أن تتخلل فصول الكتاب **مصطلحات علمية ثنائية اللغة (Arabic-English Terminology)**، ليس ترفاً لغوياً، بل ضرورة علمية تُيسّر التواصل مع الأدبيات العالمية، وتُثَمِّم الحس الاصطلاحي لدى القارئ، وتُهيّئ للبحث والكتابة العلمية الرصينة.

البعد الأخلاقي والسلامة والمسؤولية العلمية

- وإدراكاً للمسؤولية الأكاديمية والمجتمعية، خُصِّصت ملاحق علمية تُعالج موضوعات **السلامة الكيميائية (Chemical Safety)**، والمواد ذات الخطورة العالية، والمواد غير المتوافقة (Incompatible Chemicals)، وذلك لترسيخ ثقافة المختبر الآمن، وربط العلم بالأخلاق المهنية، وحماية الإنسان والبيئة معاً.

دعوة مفتوحة للنقد والتقويم

وفي ختام هذه المقدمة، يتقدم المؤلفان **بدعوة صادقة ومفتوحة** إلى أساتذة الجامعات، والباحثين، والمتخصصين في الكيمياء الكهربائية والتحليلية، لمراجعة هذا العمل، وتدقيق محتواه العلمي واللغوي والرياضي، انطلاقاً من الإيمان العميق بأن **العلم جهد تراكمي**، وأن أي كتاب، مهما بلغ من العناية، لا يخلو من سهوٍ أو زللٍ غير مقصود، سواء أكان لغوياً، أو مطبعياً، أو حسابياً.

كما يقدم المؤلفان **اعتذارهما المسبق** عن أي خطأ قد يرد في هذا العمل، ويُثَمِّن عالياً كل ملاحظة أو تصويب أو اقتراح يُسهم في الارتقاء بالكتاب في طبعاته اللاحقة، خدمةً للعلم، واحتراماً للقارئ، ووفاءً لرسالة الجامعة والمعرفة.

والله من وراء القصد

المؤلفان

قائمة المختصرات (List of Abbreviations)

قائمة المختصرات (List of Abbreviations)

المختصر (Abbreviation)	المصطلح بالإنجليزية (English Term)	المصطلح بالعربية (Arabic Term)
A	Anode, acceptor	مصعد (أنود)، مُستقبل
AC	Acetonitrile	أسيتونيترييل (مذيب عضوي)
AC	Alternating current	تيار متردد
AEM	Anion-exchange membrane	غشاء تبادل أنيوني
AFC	Alkaline fuel cell	خلية وقود قلوية
AFM	Atomic force microscopy	مجهر القوة الذرية
AOx	Anodic oxidation	أكسدة مصعدية
AOP	Advanced oxidation process	عملية أكسدة متقدمة
AWE	Alkaline water electrolysis	تحليل كهربائي قلوي للماء
BET	Adsorption isotherm (Brunauer, Emmet, and Teller)	نموذج "بت" لامتزاز الغازات
BFC	Biofuel cell	خلية وقود حيوي
C	Cathode	مهبط (كاثود)
CB	Conduction band	نطاق التوصيل
CCS	Carbon capture and storage	احتجاز الكربون وتخزينه
CE	Counter electrode	قطب مساعد (مقابل)
CEM	Cation-exchange membrane	غشاء تبادل كاتيوني
CNFs	Carbon nanofibers	ألياف كربون نانوية
CNTs	Carbon nanotubes	أنابيب كربون نانوية
CP	Conducting polymer	بوليمر موصل
CPE	Constant phase element; composite polymer electrode	عنصر الطور الثابت؛ قطب بوليمر مركب
CV	Cyclic voltammetry / Cyclic voltammogram	الفولتامتري الحلقي / المخطط الفولتامتري الحلقي
D	Donor; diffusivity; diffusion coefficient	مُعطي؛ الانتشارية؛ معامل الانتشار
xD	Dimensional (x = 0, 1, 2, 3)	أبعاد (صخري، أحادي، ثنائي، ثلاثي الأبعاد)
DC	Direct current	تيار مستمر
DET	Direct electron transport	انتقال مباشر للإلكترونات
DMF	Dimethylformamide	ثنائي ميثيل فورماميد
DMFC	Direct methanol fuel cell	خلية وقود الميثانول المباشر
DMSO	Dimethylsulfoxide	ثنائي ميثيل سلفوكسيد
DSSC	Dye-sensitized solar cell	خلية شمسية صبغية
E	Enzyme	إنزيم
Ea	Activation energy	طاقة التنشيط
EAOP	Electrochemical advanced oxidation process	عملية أكسدة كهرومغناطيسية متقدمة
EC	Electrocoagulation; ethylene carbonate	تخثير كهربائي؛ إيثيلين كربونات

المختصر (Abbreviation)	المصطلح بالإنجليزية (English Term)	المصطلح بالعربية (Arabic Term)
ECALE	Electrochemical atomic layer epitaxy	الترسيب الطبقي الذري الكهرومغناطيسي
e.d.l	Electrical double layer	الطبقة المزدوجة الكهربائية
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic acid	حمض الإيثيلين ثنائي الأمين رباعي الخليك
ED	Electrodeposition	ترسيب كهربائي
EDI	Electrodialysis	ديليزة كهربائية
EDLC	Electrical double layer capacitor	مكثف الطبقة المزدوجة الكهربائية
EF	Electroflotation	تعويم كهربائي
EFP	Electro-Fenton process	عملية إلكترو-فنتون
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy	مطيافية المعاوقة الكهروكيميائية
EMF	Electromotive force	القوة الدافعة الكهربائية
EPS	Electrochemical power sources	مصادر الطاقة الكهروكيميائية
EQE	Quantum conversion efficiency	كفاءة التحويل الكمي
EQCM	Electrochemical quartz-crystal microbalance	الميزان الدقيق لبلورة الكوارتز الكهروكيميائي
ES	Enzyme-substrate complex	معقد الإنزيم ومادة التفاعل
FA	Formic acid	حمض الفورميك (حمض النمل)
FP	Fenton process	عملية فنتون
G	Graphene	جرافين
GC	Glassy carbon	الكربون الزجاجي
GDH	Glucose dehydrogenase	إنزيم نزع الهيدروجين من الجلوكوز
GO	Graphene oxide	أكسيد الجرافين
(GO)X	Glucose oxidase	إنزيم أكسدة الجلوكوز
HER	Hydrogen evolution reaction	تفاعل تصاعد الهيدروجين
HHV	High heating value of hydrogen	القيمة الحرارية العليا للهيدروجين
HOR	Hydrogen oxidation reaction	تفاعل أكسدة الهيدروجين
HOPG	Highly oriented pyrolytic graphite	الجرافيت الانحلالي عالي التوجيه
HRP	Horseradish peroxidase	إنزيم فجل الخيل (بيروكسيداز)
HTE	High-temperature electrolysis	تحليل كهربائي عالي الحرارة
IPCE	Incident photon to current efficiency	كفاءة تحويل الفوتونات الساقطة إلى تيار
IL	Ionic liquid	سائل أيوني
ISE	Inorganic solid electrolyte; ion-selective electrode	إلكتروليت صلب غير عضوي؛ قطب انتقائي للأيونات
ITIES	Interface between two immiscible electrolyte solutions	الواجهة بين محلولين إلكتروليتيين غير ممتزجين
Lac	Laccase	إنزيم اللاكاز
LHE	Light-harvesting efficiency	كفاءة حصاد الضوء
LHV	Low heating value of hydrogen	القيمة الحرارية الدنيا للهيدروجين
LTE	Low-temperature electrolysis	تحليل كهربائي منخفض الحرارة
M	Active side of electrode/catalyst	الموقع النشط للقطب أو المحفز

المختصر (Abbreviation)	المصطلح بالإنجليزية (English Term)	المصطلح بالعربية (Arabic Term)
MCFC	Molten carbonate fuel cell	خلية وقود الكربونات المنصهرة
MCO	Multicopper oxidase	إنزيم أكسدة النحاس المتعدد
MEA	Membrane electrode assembly	تجميعية القطب والغشاء
MEC	Microbial electrolysis cell	خلية تحليل كهربائي ميكروبية
MEO	Mediated electrochemical oxidation	أكسدة كهرومغناطيسية بوسيط
MET	Mediated electron transport	انتقال الإلكترونات عبر وسيط
MFC	Microbial fuel cell / Membrane fuel cell	خلية وقود ميكروبية / خلية وقود غشائية
MHLD	Marcus, Hush, Levich, Dogonadze theory	نظرية ماركوس-هوش-ليفيتش-دوغونادزي
NHE	Normal hydrogen electrode	قطب الهيدروجين العادي
OCP	Open-circuit potential	جهد الدائرة المفتوحة
OER	Oxygen evolution reaction	تفاعل تصاعد الأكسجين
OHP	Outer Helmholtz plane	مستوى هلمهولتز الخارجي
OPD	Overpotential deposition	الترسيب بالجهد الزائد
ORR	Oxygen reduction reaction	تفاعل اختزال الأكسجين
Ox	Oxidized form of Redox system	الشكل المؤكسد لنظام الأكسدة والاختزال
PAA	Porous anodic alumina	ألومينا أنودية مسامية
PAFC	Phosphoric acid fuel cell	خلية وقود حمض الفوسفوريك
PAM	Polyacrylamide	بولي أكريلاميد
PC	Propylene carbonate	كربونات البروبيلين
PEC	Photoelectrochemical cell	خلية كهرومغناطيسية ضوئية
PEM	Proton membrane electrolysis	التحليل الكهربائي بغشاء البروتون
PEMFC	Proton-exchange membrane fuel cell	خلية وقود غشاء تبادل البروتونات
PV	Photovoltaic cell	خلية ضوئية (فوتوفلطية)
QC	Quartz crystal	بلورة الكوارتز
QCM	Quartz-crystal microbalance	الميزان الدقيق لبلورة الكوارتز
QDSSC	Quantum dot-sensitized solar cell	خلية شمسية حساسة للنقاط الكمومية
QS	Quantum size	الحجم الكمي
RE, Ref	Reference electrode	القطب المرجعي
rds	Rate-determining step	الخطوة المحددة لمعدل التفاعل
Red	Reduced form of Redox system	الشكل المختزل لنظام الأكسدة والاختزال
RGO	Reduced graphene oxide	أكسيد الجرافين المختزل
RHE	Reference hydrogen electrode	قطب الهيدروجين المرجعي
S	Substrate	مادة التفاعل (الركيزة)
SC	Semiconductor	شبه موصل
SCC	Stress corrosion cracking	التآكل الإجهادي التشقيقي
SCE	Saturated calomel electrode	قطب الكالوميل المشبع
SCP	Semiconductor particle	جسيم شبه موصل
SERR	Surface-limited replacement reaction	تفاعل الاستبدال المحدود بالسطح
SHE	Standard hydrogen electrode	قطب الهيدروجين القياسي

المختصر (Abbreviation)	المصطلح بالإنجليزية (English Term)	المصطلح بالعربية (Arabic Term)
SMR	Steam methane reforming	إعادة تشكيل الميثان بالبخر
SOE	Solid oxide electrolysis	التحليل الكهربائي للأكاسيد الصلبة
SOFC	Solid oxide fuel cell	خلية وقود الأكسيد الصلب
SPE	Solid polymer electrolyte	إلكتروليت بوليمري صلب
SSE	Solid-state electrolyte	إلكتروليت الحالة الصلبة
STE	Solar-to-electricity conversion	تحويل الطاقة الشمسية إلى كهرباء
STF	Solar-to-fuel conversion	تحويل الطاقة الشمسية إلى وقود
STH	Solar-to-hydrogen conversion	تحويل الطاقة الشمسية إلى هيدروجين
STM	Scanning tunneling microscopy	مجهر المسح النفقي
SRH	Shockley–Read–Hall recombination	إعادة الاتحاد (شوكلي-ريد-هول)
ti	Ionic transference number	رقم الانتقال الأيوني للنوع i
Ui	Electrolytic mobility	الحركية الإلكتروليتية
UHV	Ultra-high vacuum	فراغ فائق العلو
UPCD	Underpotential codeposition	الترسيب المشترك بالجهد دون العتبة
UPD	Underpotential deposition	الترسيب بالجهد دون العتبة
WE	Working electrode	القطب العامل
VB	Valence band	نطاق التكافؤ
VOC	Volatile organic compound	مركب عضوي متطاير

ملاحظات إضافية:

- تم استخدام اختصار **AC** مرتين في القائمة الأصلية ليشير إلى مادة كيميائية (Acetonitrile) وإلى نوع تيار (Alternating current).
- الاختصار **e.d.l** هو من أهم المصطلحات في الكيمياء الكهربائية الفيزيائية ويشير إلى منطقة التفاعل بين القطب والمحلول.
- الرموز مثل **CNTs** و **CNFs** تشير إلى المواد النانوية الحديثة المستخدمة في تحسين أداء الأقطاب.
- الأقطاب المرجعية: تعد **SHE** و **SCE** و **RHE** أهم المعايير التي يُقاس بالنسبة لها جهد أي تفاعل كهركيميائي.
- خلايا الوقود: يظهر في القائمة أنواع متقدمة مثل **SOFC** التي تعمل في درجات حرارة عالية وتتميز بكفاءة مرتفعة.
- تقنيات السطح: مصطلحات مثل **STM** و **UPD** تشير إلى دراسة سلوك المادة على المستوى الذري فوق سطح القطب.

الرموز الإغريقية (Greek Symbols)

الرمز (Symbol)	المعنى (Meaning)	الوحدات الشائعة (Usual Units)
α (Alpha)	معامل الانتقال (Transfer coefficient)	بدون وحدة
β (Beta)	(a) معامل مسافة نفق الإلكترونات (b) معامل هندسي لقطب RRDE $(r_3/r_1)^3 - (r_2/r_1)^3$ (c) أحياناً يعبر عن $1 - \alpha$	nm^{-1} بدون وحدة بدون وحدة
β_j	(a) في الممانعة: المشتقة $(\partial E / \partial C)$ (b) معامل اتزان في أيزوثيرم الامتزاز	$\text{V} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ بدون وحدة
Γ^* (Gamma)**	إجمالي التركيز السطحي لـ O و R (في الأنظمة المدمصة فقط)	mol/cm^2
Γ_j	تركيز الفائض السطحي للمادة j	mol/cm^2
$\Gamma_{j,s}$	الفائض السطحي عند التشبع للمادة j	mol/cm^2
γ (Gamma small)	(a) التوتر السطحي (b) نسبة تركيز الإلكترونات الداعم إلى المتفاعل	dyn/cm أو J/m^2 بدون وحدة
γ_j	معامل النشاطية (Activity coefficient) للمادة j	بدون وحدة
δ_j (Delta)	سمك طبقة نيرنست (Nernst layer) للمادة j	cm
ϵ (Epsilon)	(a) ثابت العزل الكهربائي (b) مسامية القطب	بدون وحدة
ϵ_o	سماحية الفراغ الكهربائية	$\text{C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
ζ (Zeta)	جهد زيتا (Zeta potential)	mV
η (Eta)	الجهد الزائد (Overpotential) حيث $\eta = E - E_{eq}$	V
η_{ct}	الجهد الزائد لانتقال الشحنة	V
η_{mt}	الجهد الزائد لانتقال المادة	V
η_n	الجهد الزائد للتغوي (Nucleation overpotential)	V
θ (Theta)	(a) قيمة الجهد اللابعدي $\exp[nf(E - E_0)]:$ (b) معامل زمني في الكرونو-كولوميتري (c) التغطية الكسرية للسطح (Fractional coverage) (d) زاوية التلامس (Contact angle)	بدون وحدة $s^{1/2}$ بدون وحدة Degree
θ_j	التغطية الكسرية للسطح بواسطة المادة j	بدون وحدة
θ_m	في الممانعة: قيمة الجهد اللابعدي المعتمد على E_{dc}	بدون وحدة
κ (Kappa)	(a) التوصيلية النوعية (Conductivity) (b) معامل الانتقال للتفاعل (Transmission coefficient) (c) معامل سمك الطبقة المزدوجة (مقلوب طول ديبي) (d) معامل التوزيع للمتفاعل الرئيسي في الطبقات المعدلة	$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ أو S/cm بدون وحدة cm^{-1} بدون وحدة
κ_{el}	معامل الانتقال الإلكتروني	بدون وحدة
Λ (Lambda Capital)	معامل حركي لابعدي في LSV و CV يعبر عن $k_0/(Df\nu)^{1/2}$	بدون وحدة
Λ_f / Λ_b	معامل حركي لابعدي للخطوة الأمامية / العكسية في SSV	بدون وحدة
Λ_α	التوصيلية المكافئة للمحلول α	$\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{equiv}^{-1}$
λ (Lambda small)	(a) طاقة إعادة التنظيم لانتقال الإلكترون (b) معامل حركي لابعدي في الكرونو-أمبيروميتري (c) طول الموجة (Wavelength)	eV بدون وحدة nm

الرمز (Symbol)	المعنى (Meaning)	الوحدات الشائعة (Usual Units)
	(d) زمن التحويل في CV	S
λ_i / λ_0	المكون الداخلي / الخارجي لطاقة إعادة التنظيم	Ev
λ_j	التوصيلية الأيونية المكافئة للأيون j	$\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{equiv}^{-1}$
λ_j^0	التوصيلية الأيونية المكافئة عند التخفيف اللانهائي	$\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{equiv}^{-1}$
μ (Mu)	سمك طبقة التفاعل (Reaction layer thickness)	Cm
μ_e^α	الجهد الكهروكيميائي للإلكترونات في الطور α	kJ/mol
μ_j^α	الجهد الكيميائي للمادة j في الطور α	kJ/mol
$\mu_j^{o\alpha}$	الجهد الكيميائي القياسي للمادة j في الطور α	kJ/mol
ν (Nu)	(a) اللزوجة الكينماتيكية (Kinematic viscosity) (b) تردد الضوء	cm^2/s s^{-1}
ν_j	المعامل الستوكيومترى للمادة j في تفاعل كيميائي	بدون وحدة
ν_n	معامل التردد النووي في نظرية ماركوس	s^{-1}
ξ (Xi)	نسبة معاملات انتقال المادة، عموماً $(DO/DR)_{1/2}$	بدون وحدة
ρ (Rho)	(a) المقاومة النوعية (Resistivity) (b) معامل الخشونة للسطح (c) كثافة الشحنة ثلاثية الأبعاد	$\Omega \cdot \text{cm}$ بدون وحدة C/cm^3
$\rho(E)$	كثافة الحالات الإلكترونية (Electronic density of states)	$\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$
σ (Sigma)	(a) في CV: المعامل nFv/RT (b) في الممانعة: معامل واربروغ (Warburg coefficient) (c) الانحراف المعياري (Standard deviation) (d) مساحة السطح لكل جزيء مدمص	s^{-1} $\Omega \cdot \text{s}^{1/2}$ - nm^2
σ^α	كثافة الشحنة السطحية الفائضة على الطور α	C/cm^2
τ (Tau)	(a) زمن الانتقال في الكرونوبوتنشومتري (b) زمن أخذ عينة التيار (c) ثابت الزمن RC للخلية	S
τ'	بداية نبضة الجهد في الفولتامترى النبضي	S
τ_2	زمن انتقال العكس في الكرونوبوتنشومتري	S
الرمز (Symbol)	المعنى (Meaning)	الوحدات الشائعة (Usual Units)
τ_{2I}	معياري الانعكاس في الكرونوبوتنشومتري	بدون وحدة
τ_{obs}	زمن الرصد المميز للطريقة الكهروكيميائية	S
τ_{rev}	في CV: الزمن بين جهد نصف الموجة وجهد الانعكاس	S
τ_{rxn}	الزمن المميز لتفاعل كيميائي متجانس	S
τ_{ss}	زمن التجدد للحالة المستقرة عند قطب ميكروي (UME)	S
$\Phi(\theta)$ (Phi Capital)	عامل هندسي في نظرية التنوي يعتمد على زاوية التلامس	بدون وحدة
Φ^α	دالة الشغل للطور α	eV
ϕ (Phi small)	(a) الجهد الكهربائي (b) زاوية الطور بين إشارتين جيبيتين (c) في الممانعة: زاوية الطور بين التيار والجهد	V deg / rad deg / rad
$\Delta\phi$	(a) فرق الجهد الكهربائي بين نقطتين أو طورين	V

الوحدات الشائعة (Usual Units)	المعنى (Meaning)	الرمز (Symbol)
	(b) انخفاض الجهد في منطقة شحنة الفضاء (لأشباه الموصلات)	
V	الجهد عند طبقة هلمهولتز الخارجية (OHP) بالنسبة لقلب المحلول	Φ_2
V	جهد جلفاني داخلي للطور الموصل α	ϕ^α
V	جهد الوصلة السائلة بين طورين α و β	$\Delta\phi^\alpha$
بدون وحدة	في المحاكاة: المسافة اللابعدية للصندوق رقم z	$\chi(j)$ (Chi)
بدون وحدة	في CV: التيار اللابعدى لنظام غير عكوس تماماً	$\chi(at)$
بدون وحدة	في CV: التيار اللابعدى لنظام عكوس	$\chi(\sigma t)$
بدون وحدة	في CV: معامل لابعدي يعبر عن "شبه العكوسية" (Quasireversibility)	ψ (Psi)
s^{-1}	(a) السرعة الزاوية للدوران ($2\pi \times f$) (b) التردد الزاوي للتذبذب الجيبي	ω (Omega)

فهرس المحتويات

الموضوع	الصفحة
مقدمة الكتاب	أ
الفصل الأول	١
الأساسيات في الكيمياء الكهربائية	٢
١.١ الأساسيات في الكيمياء الكهربائية: ميلاد علم التفاعل بين المادة والطاقة	٣
١.١.١ علاقات الجهد (ربط الكيمياء بالفيزياء)	٣
١.١.٢ اتفاقيات التيار CURRENT CONVENTIONS	٦
١.٢ المصطلحات (TERMINOLOGY)	٦
١.٣ المعادلات الأساسية (FUNDAMENTAL EQUATIONS)	٨
١.٣.١ معادلة نيرست (NERNST EQUATION)	٩
١.٣.٢ ثابت التوازن (EQUILIBRIUM CONSTANT)	١١
١.٣.٣ التيار المقيد بنقل الكتلة MASS-TRANSFER LIMITED CURRENT	١٢
١.٣.٤ معادلة كوتريل (COTTRELL EQUATION)	١٢
١.٣.٥ قانون أوم والوحدات الكهربائية (OHM'S LAW AND ELECTRICAL UNITS)	١٣
١.٣.٦ فاراداي (FARADAY - F)	١٤
١.٤ العوامل المؤثرة على معدل التفاعل والتيار FACTORS AFFECTING REACTION RATE AND	١٤
CURRENT	٢٢
١.٤.١ التيار، كثافة التيار، والمعدل CURRENT, CURRENT DENSITY, AND RATE	٢٢
١.٤.٢ الانعكاسية (REVERSIBILITY)	٢٥
١.٤.٣ الكيمياء الحركية (KINETICS)	٢٥
١.٤.٣.١ الزيادة في الجهد (Overpotential)	٢٥
١.٤.٣.٢ معادلة بوتلر-فولمر (Butler-Volmer Equation)	٢٦
١.٥ المعادلات الحاكمة لأنماط انتقال الكتلة EQUATIONS GOVERNING MODES OF MASS	٢٨
TRANSFER	٢٨
١.٥.١ معادلة نرشت-بلانك (NERNST-PLANCK EQUATION)	٢٩
١.٥.٢ قوانين فيك للانتشار (FICK'S LAWS OF DIFFUSION)	٢٩
الفصل الثاني	٣٥
الأساسيات في الخلايا الكهروكيميائية	٣٦
٢.١ المقدمة	٣٦
٢.٢ أنواع الخلايا الكهروكيميائية (TYPES OF ELECTROCHEMICAL CELLS)	٤٠

٤٠	٢.٢.١ الخلايا الكلفانية (GALVANIC CELLS)
٤٢	٢.٢.١.١ الهيكل الأساسي (Basic Structure) للخلايا الجلفانية
٤٥	٢.٢.١.٢ خلية دانييل (The Daniell Cell): نظام غلفاني كلاسيكي
٥٢	٢.٢.١.٣ بعض الخلايا الفولتية التجارية (SOME COMMERCIAL VOLTAIC CELLS)
٥٧	٢.٢.١.٤ خلايا الوقود (Fuel Cells)
٦٩	٢.٢.٢ الخلايا الإلكتروليتية (ELECTROLYTIC CELLS)
٧١	٢.٢.٣ الفروق بين الخلية الكلفانية والخلية الإلكتروليتية
٧٣	٢.٣ قياس القوة الدافعة الكهربائية (ELECTROMOTIVE FORCE, EMF)
٧٢	٢.٣.١ طرق تعيين جهد الخلية (CELL POTENTIAL MEASUREMENT)
٧٧	٢.٣.٢ تطبيقات القوة الدافعة الكهربائية (E.M.F) APPLICATION OF ELECTROMOTIVE FORCE
٧٩	٢.٤ الأقطاب في الخلايا الكهروكيميائية
٨٠	٢.٥ مقاومة الخلية؛ السعة؛ المقاومة غير المعوضة
٨٦	الفصل الثالث
٨٧	تصميم الخلايا الكهروكيميائية الهندسية والمختبرية
	٣.١ اعتبارات المواد في بناء الخلايا (MATERIAL CONSIDERATIONS IN CELL CONSTRUCTION)
٨٧	
٨٨	٣.٢ التصميم الهندسية للخلايا (GENERAL CELL DESIGNS)
٨٨	٣.٢.١ الخلايا ثنائية الأقطاب (TWO-ELECTRODE CELLS)
	٣.٣ الخلايا ثلاثية الأقطاب (THREE-ELECTRODE CELLS): المعيار الحديث (MODERN STANDARD)
٨٩	
٨٩	٣.٣.١ المكونات (THE SETUP)
٨٩	٣.٣.٢ آلية التحكم في الجهد (POTENTIOSTAT CONTROL)
٨٩	٣.٣.٣ الأهمية البحثية (RESEARCH SIGNIFICANCE)
٩٠	٣.٣.٤ الاعتبارات الميكانيكية في الخلايا ثنائية الأقطاب المتخصصة
٩١	٣.٣.٥ الخلايا ثلاثية الأقطاب (THREE-ELECTRODE CELLS): المعيار البحثي
	٣.٤ الخلايا الكهروكيميائية للتطبيقات الخاصة (ELECTROCHEMICAL CELLS FOR SPECIALIZED APPLICATIONS)
٩٣	
٩٢	٣.٤.١ الخلايا الجريانية (FLOW-THROUGH CELLS): للكشف والمراقبة
٩٤	٣.٤.٢ الخلايا ثنائية الأقطاب الجريانية (TWO-ELECTRODE FLOW CELLS)
٩٥	٣.٤.٣ الخلايا ثلاثية الأقطاب الجريانية (THREE-ELECTRODE FLOW CELLS)
	٣.٥ التطبيقات في الكروماتوغرافيا السائلة (APPLICATIONS IN LIQUID CHROMATOGRAPHY)
٩٦	
٩٧	٣.٥.١ الخلايا الميكروية (MICROCELLS) والأقطاب فائقة الصغر (UMES)
٩٨	٣.٥.٢ الخلايا الغازية (GAS-PHASE CELLS) وتطبيقات خلايا الوقود
٩٨	٣.٥.٣ الخلايا الجريانية ذات التدفق الشعاعي والعمودي

٣.٦ الخلايا الجريانية ذات الأقطاب المزدوجة والمساحة الكبيرة (DUAL AND LARGE-AREA FLOW)

٩٩..... (CELLS)

٩٩..... ٣.٦.١ الخلايا الجريانية ثنائية الأقطاب المجهزة بأقطاب مزدوجة (DUAL-ELECTRODE FLOW CELLS)

٩٩..... ٣.٦.٢ خلايا التحليل الكهربائي الكلي الجريانية (CELLS FLOW ELECTROLYSIS BULK)

١٠٠..... ٣.٦.٣ الخلايا ذات الطبقة الرقيقة (TLCs ، CELLS THIN-LAYER)

١٠٢..... ٣.٦.٤ الخلايا الطيفية-الكهروكيميائية (CELLS SPECTROELECTROCHEMICAL)

١٠٦..... ٣.٦.٤.١ التقنيات الطيفية المتقدمة المستخدمة Situ In

١٠٨..... ٣.٧ الخلايا الطيفية التحليلية (CELLS ELECTROCHEMICAL ANALYTICAL)

١٠٨..... ٣.٨ تقنيات الاقتران المتقدمة (ADVANCED COUPLING TECHNIQUES)

١٠٨..... ٣.٨.١ اقتران القياسات الكهروكيميائية مع مطيافية الكتلة (MS ، SPECTROMETRY MASS)

١٠٩..... ٣.٨.٢ اقتران القياسات الكهروكيميائية مع مطيافية الرنين المغناطيسي الإلكتروني (EPR)

١١٢..... ٣.٨.١ الخلايا الكهروكيميائية للأملاح المنصهرة والسوائل الأيونية (LIQUIDS IONIC AND SALTS MOLTEN)

١١٢..... ٣.٨.٢ الربط بخط تفريغ (ATTACHMENT TO A VACUUM LINE) للأنظمة الحساسة

٣.٩ اعتبارات التشغيل والدراسات الكمية (OPERATIONAL CONSIDERATIONS AND)

١١٥..... (QUANTITATIVE STUDIES)

١١٥..... ٣.٩.١ الدراسات الكمية وضبط التركيز (STUDIES QUANTITATIVE)

١١٥..... ٣.٩.٢ الاستخدامات الطيفية-الكهروكيميائية تحت التفريغ

١١٥..... (APPLICATIONS SPECTROELECTROCHEMICAL VACUUM)

١١٨..... ٣.١٠ إنشاء والحفاظ على جو خامل (MANAGEMENT ATMOSPHERE INERT)

١٢١..... الفصل الرابع

١٢٢..... المذيبات والإلكتروليتات المائعة

١٢٢..... ٤.١ المقدمة (Introduction)

١٢٤..... ٤.٢ التوصيلية الكهربائية للإلكتروليت (Conductivity Electrolyte)

١٢٩..... ٤.٣ الخلايا، الأقطاب، والإلكتروليتات (Electrolytes and ،Electrodes ،Cells)

١٣٠..... ٤.٤ ثوابت الزمن في الخلايا (Constants Time Cell)

١٣١..... ٤.٥ المذيبات (Solvents)

١٣٢..... ٤.٥.١ المذيبات البروتونية (Solvents Protic)

١٣٣..... ٤.٥.٢ النيتريلات (Nitriles)

١٣٤..... ٤.٥.٣ المركبات العضوية المهلجنة (Organics Halogenated)

١٣٤..... ٤.٥.٤ الأميدات (Amides)

١٣٥..... ٤.٥.٥ السلفوكسيدات والسلفونات (Sulfones and Sulfoxides)

١٣٥..... ٤.٥.٦ الإثيرات، الكربونات، واللاكتونات (Lactones ،Carbonates ،Ethers)

١٣٥..... ٤.٦ الأملاح (Salts)

١٣٧..... ٤.٧ الإلكتروليتات "الغريبة" (Electrolytes Exotic)

١٣٩..... ٤.٨ إجراءات تنقية بعض المذيبات الشائعة الاستخدام في الكهروكيمياء

١٤٠..... ٤.٨.١ الأسيتونتريل (ACN ،Acetonitrile)

١٤٠..... ٤.٨.٢ بيوترونتريل (Butyronitrile)

١٤٠.....	٤.٨.٣ بنزونتريل (Benzonitrile)
١٤١.....	٤.٨.٤ كربونات البروبيلين (PC 'Carbonate Propylene)
١٤١.....	٤.٨.٥ ثنائي كلورو ميثان (DCM 'Dichloromethane)
١٤١.....	٤.٨.٦ ثنائي ميثيل فورماميد (DMF 'Dimethylformamide)
١٤٢.....	٤.٩ إجراءات تنقية بعض الأملاح الشائعة الاستخدام في الكهروكيمياء
١٤٢.....	(Electrochemistry in Salts Used Commonly Some for Procedures Purification)
١٤٤.....	الفصل الخامس
١٤٥.....	تلياس الجهد
١٤٥.....	٥.١ مقدمة (INTRODUCTION)
١٤٦.....	٥.١.١ الأسس التاريخية والتشغيلية لقياس الجهد
١٤٨.....	5.1.2 قياسات قياس الجهد (POTENTIOMETRIC MEASUREMENTS)
١٤٨.....	5.1.2.1 الخلايا الكهروكيميائية في قياس الجهد (Potentiometric Electrochemical Cells)
١٥٠.....	٥.١.٢.٢ جهود الخلية والجهود القياسية (Cell Potentials and Standard Potentials)
١٥٢.....	5.1.2.3 المكونات العملية للقياس في قياس الجهد (Components Practical)
١٥٣.....	5.1.2.4 أنماط التحليل في قياس الجهد (Analysis Potentiometric of Modes)
١٥٣.....	٥.١.٢.٥ مصادر الخطأ والاعتبارات العملية (Considerations Practical and Error of Sources)
١٥٥.....	5.2 المعايرة بقياس الجهد (POTENTIOMETRIC TITRATION)
١٥٧.....	5.2.1 معايرة الترسيب (TITRATION PRECIPITATION)
١٥٨.....	معايرة نترات الفضة (AgNO ₃)
١٥٩.....	٥.٢.٢ معايرة التكوين المعقد (COMPLEXOMETRIC TITRATION)
١٥٩.....	٥.٢.٣ معايرة الأكسدة والاختزال (TITRATION REDOX)
	5.3 المواد والمعدات الأساسية لمختبرات الكيمياء التحليلية
١٦٠.....	(EQUIPMENT AND MATERIALS ESSENTIAL)
١٦٢.....	١٥.٣.١ اعتبارات طريقة قياس الجهد (CONSIDERATIONS METHOD POTENTIOMETRIC)
١٦٤.....	١٥.٤ الأقطاب المرجعية (REFERENCE ELECTRODES)
١٦٤.....	٥.٤.١ تركيب القطب المرجعي
١٦٤.....	٥.٤.١.١ اختيار القطب المرجعي (Selecting a Reference Electrode)
١٦٥.....	٥.٤.١.٢ المكونات الأساسية للقطب المرجعي (Basic Components of a Reference Electrode)
١٧٠.....	٥.٤.٢ المكون الفعّال للقطب المرجعي (ACTIVE COMPONENT OF RE)
١٧٠.....	٥.٥ تفاصيل الأقطاب وتصنيعها (ELECTRODE DETAILS AND FABRICATION)
١٧٠.....	٥.٥.١ أقطاب الهيدروجين (HYDROGEN ELECTRODES)
١٧١.....	٥.٥.١.١ المكون الفعّال لأقطاب الهيدروجين (Active component for hydrogen electrodes)
١٧٦.....	٥.٥.١.٢ القطب الهيدروجيني العادي (NHE) والقطب الهيدروجيني القابل للعكس (RHE)
١٧٧.....	٥.٥.١.٣ القطب الهيدروجيني المريح (CHE) / القطب الهيدروجيني المستقل (SCHE)
	٥.٥.١.٤ القطب المرجعي الهيدروجيني الديناميكي (DHRE) Dynamic Hydrogen Reference Electrode
١٧٩.....	
١٨٠.....	٥.٥.٢ قياس جهود الأقطاب (POTENTIALS ELECTRODE OF MEASUREMENT)

- ١٩٢..... ١. تفاعلات الأكسدة والاختزال والتفاعل الكلي
- ١٩٢..... ٢. معادلة نيرنست
- ١٩٢..... ملاحظات حول حساب عامل النشاط (Activity Factor)

١٩٦..... الفصل السادس

١٩٧..... الأقطاب المرجعية

١٩٧..... الجزء الأول

- ١٩٧..... ٦.١ أقطاب المملغم (ELECTRODES AMALGAM)
- ١٩٨..... ٦.١.١ أمثلة شائعة لأقطاب المملغم (ELECTRODES AMALGAM COMMON)
- ١٩٨..... ٦.١.١.١ نصف خلية مملغم الصوديوم (Half-Cell Amalgam Sodium)
- ١٩٨..... ٦.١.١.٢ قطب مملغم الرصاص (electrode amalgam lead)

١٩٩..... ٦.٢ أقطاب الزئبق المرجعية (MERCURY REFERENCE ELECTRODES (RES)

- ٢٠١..... ٦.٢.١ قطب الكالوميل المشبع (SCE) / SATURATED CALOMEL ELECTRODE (SCE)
- ٢٠٦..... ٦.٢.٢ القطب المرجعي لكبريتات الزئبق (MSRE) / MERCURY SULFATE REFERENCE ELECTRODE (MSRE)
- ٢٠٩..... ٦.٢.٣ القطب المرجعي لأكسيد الزئبق الثنائي (Hg|HgO) / MERCURY(II) OXIDE REFERENCE ELECTRODE

٢١٠..... ٦.٣ أقطاب الفضة المرجعية

- ٢١٠..... ٦.٣.١ القطب المرجعي فضة/كلوريد الفضة (Ag|AgCl) / SILVER/SILVER CHLORIDE REFERENCE ELECTRODE (Ag|AgCl)
- ٢١٣..... ٦.٣.٢ القطب المرجعي فضة/أيون الفضة (Ag|Ag⁺) / SILVER/SILVER CATION REFERENCE ELECTRODE (Ag|Ag⁺)

٢١٦..... ٦.٤ أقطاب الغشاء (ELECTRODES MEMBRANE)

- ٢١٦..... ٦.٤.١ الأقطاب الانتقائية للأيونات (ISEs) / ELECTRODES ION-SELECTIVE
- ٢٢٠..... ٦.٤.١.١ الأقطاب الزجاجية الانتقائية لأيونات المعادن القلوية (Ion-Metal Alkali)
- ٢٢٤..... ٦.٤.٢ أقطاب أيون المعدن-المعدن (ELECTRODES ION METAL-METAL)
- ٢٢٥..... ٦.٤.٣ الأقطاب الانتقائية الجزيئية (ELECTRODES SELECTIVE MOLECULAR)
- ٢٢٥..... ٦.٤.٣.١ أقطاب الغشاء لاستشعار الغاز (Electrodes Membrane Probe Gas-Sensing)

٢٢٦..... ٦.٥ الأقطاب المرجعية الشبهية (QUASI-REFERENCE ELECTRODES (QRE) / (QRE)

- ٢٢٧..... ٦.٥.١ الوصلات (JUNCTIONS)
- ٢٢٨..... ٦.٥.٢ الجسور الملحية SALT BRIDGES

٢٢٩..... ٦.٦ الأقطاب المرجعية مزدوجة الوصلة (DOUBLE-JUNCTION REFERENCE ELECTRODES

- ٢٣١..... ٦.٦.١ الأقطاب المرجعية في المذيبات غير المائية REFERENCE ELECTRODES: NONAQUEOUS SOLVENTS

٢٣٣..... ٦.٧ معايرة الأقطاب المرجعية REFERENCE ELECTRODE CALIBRATION

- ٢٣٣..... ٦.٧.١ مقابل قطب مرجعي ثانٍ VERSUS A SECOND REFERENCE ELECTRODE

٢٣٤	USING A WELL-DEFINED REDOX COUPLE	٦.٧.٢ استخدام زوج أكسدة-اختزال محدد جيداً
٢٣٥		٦.٧.٣ التحقق من جهد القطب المرجعي باستخدام زوج أكسدة-اختزال محدد جيداً
٢٣٦		٦.٧.٤ الصيانة
٢٣٨	(TROUBLESHOOTING)	٦.٧.٥ استكشاف الأعطال
٢٣٨	(High-Frequency Effects)	٦.٧.٥.١ تأثيرات التردد العالي
٢٤١	Microscale Reference Electrodes (μ REs)	٦.٧.٥.٢ الأقطاب المرجعية الميكروية
٢٤٣		الجزء الثاني
٢٤٣		الأقطاب الكهربائية الدقيقة والنانوية
	PLATINUM CONICAL	٦.٨ الأقطاب الدقيقة المخروطية المصنوعة من البلاتين
٢٤٥	(ULTRAMICROELECTRODES)	
٢٤٦	(BLUNT CONICAL UMEs)	٦.٨.١ الأقطاب الدقيقة المخروطية غير الحادة
٢٤٨	(SHARP CONICAL UMEs)	٦.٨.٢ الأقطاب الدقيقة المخروطية الحادة
٢٥٣	(FLAME-ETCHED CARBON NANOFIBERS)	٦.٩ ألياف الكربون النانوية المحفورة باللمب
	ELECTROCHEMICALLY ETCHED CARBON	٦.١٠ أقطاب ألياف الكربون المحفورة كهروكيميائياً
٢٥٧	(FIBER ELECTRODES)	
٢٥٨	(PREPARATION AND ETCHING OF ELECTRODES)	٦.١٠.١ تحضير وحفر الأقطاب الكهربائية
	(INSULATION OF ETCHED CARBON FIBER ELECTRODES)	٦.١٠.٢ عزل أقطاب ألياف الكربون المحفورة
٢٦٠		
٢٦٠	(Deposition Process Modification)	تعديل عملية الترسيب
	(TESTING OF INSULATED CARBON FIBER ELECTRODES)	٦.١٠.٣ اختبار أقطاب ألياف الكربون المعزولة
٢٦٢		
٢٦٣	(GOLD SPHERICAL MICROELECTRODES)	٦.١١ أقطاب الذهب الدقيقة الكروية
	SPHERICAL MICROELECTRODES:	٦.١١.١ الأقطاب الدقيقة الكروية: التجميع الذاتي لجسيمات الذهب النانوية
٢٦٣	(SELF-ASSEMBLY OF GOLD NANOPARTICLES)	٦.١١.٢ السلوك الكهروكيميائي: الأقطاب الدقيقة الكروية المجمعة ذاتياً
٢٦٦	(SELF-ASSEMBLED SPHERICAL UMEs)	٦.١١.٣ الأقطاب الكروية ذات الحجم دون الميكرومتر الناتجة عن الصهر بالشرر
	(SPHERICAL ELECTRODES PRODUCED BY SPARK-INDUCED MELTING)	
٢٦٨		
٢٦٩	(MICROHEMISPHERICAL ELECTRODES HG)	٦.١٢ أقطاب الزئبق الدقيقة شبه الكروية
٢٦٩	(IMPORTANCE OF THE CHOICE OF SUBSTRATE)	٦.١٢.١ أهمية اختيار الركيزة
	HG/Pt HEMISPHERICAL UME	٦.١٢.٢ تصنيع قطب Pt/Hg الدقيق شبه الكروي بالترسيب الكهربائي
٢٧٠	(FABRICATION BY ELECTRODEPOSITION)	
٢٧٣	(CLARKE OXYGEN MICROELECTRODE)	٦.١٣ قطب كلارك للأكسجين الدقيق
٢٧٤	(UME CLARKE)	٦.١٣.١ تركيب والاستجابة الكهروكيميائية لقطب كلارك الدقيق
٢٨٧		الفصل السابع

٣٨٨..... الأقطاب المعدلة كيميائياً والأقطاب الكربونية نانوية الصغر

٣٨٨..... الجزء الأول

٢٨٨.....	الأقطاب المعدلة كيميائياً
٢٩٠.....	٧.١ أنواع الأقطاب المعدلة (Modified Electrode Types)
٢٩٥.....	٧.١.١ التجميع الذاتي (Self-assembly)
٣٠٠.....	٧.١.٢ الارتباط التساهمي (Covalent attachment)
٣٠٤.....	٧.١.٢ الأقطاب المعدلة بالطين/الصلصال (Clay Modified Electrodes)
٣١٠.....	٧.١.١ الأقطاب المعدلة بالزئوليت (Zeolite Modified Electrodes)
٣١٣.....	٧.١.١ الأقطاب المعدلة بـ "سول-جل" (Sol-gel Modified Electrodes)
٣١٧.....	٧.١.٢ الأقطاب المعدلة بالبوليمرات (Polymer Modified Electrodes)
٣١٨.....	٧.١.٢.١ بوليمرات الأكسدة والاختزال (Redox Polymers)
٣٢٠.....	٧.١.٢.٢ بوليمرات التبادل الأيوني (Ion-exchange Polymers)
٣٢١.....	٧.١.٢.٣ البوليمرات الموصلة كهربائياً (Electrically Conductive Polymers)
٣٢٣.....	٧.١.٢.٤ البوليمرات غير الموصلة (Nonconductive Polymers)
٣٢٣.....	٧.١.٢.٥ الأقطاب المعدلة بالحمض النووي (modified electrodes DNA)

٣٢٩..... الجزء الثاني

٣٢٩..... الأقطاب الكربونية فائقة الصغر

٣٢٩..... (BEHAVIOR OF ULTRAMICROELECTRODES) سلوك الأقطاب الكربونية فائقة الصغر

٣٣١.....	٧.٢.١ أزمنة استجابة القطب الكهربائي (ELECTRODE RESPONSE TIMES)
٣٣٤.....	٧.٢.٢ العوامل التي تؤثر على زمن استجابة القطب الكهربائي (electrode the influence that Factors)
٣٣٤.....	٧.٢.٢.٢ تركيز الإلكتروليت (concentration Electrolyte) (time response)
٣٣٥.....	٧.٢.٣ أصول الاستجابات غير المثالية (RESPONSES NONIDEAL OF ORIGINS)
٣٣٥.....	٧.٢.٣.١ مشاكل هندسة القطب الكهربائي (problems geometry Electrode)
٣٣٧.....	٧.٢.٣.٢ شوائب السطح (impurities Surface)
٣٣٩.....	٧.٢.٣.٣ الإعداد التجريبي: السعة الشاردة (capacitance stray :setup Experimental)
٣٤٠.....	٧.٢.٣.٤ التأثيرات الأومية (effects Ohmic)
٣٤١.....	٧.٢.٤ أساسيات الكيمياء الكهربائية الفارادية (ELECTROCHEMISTRY FARADAIC OF FUNDAMENTALS)
٣٤٣.....	٧.٢.٤.١ الأزمنة القصيرة (times Short)
٣٤٤.....	٧.٢.٤.٢ الأزمنة الطويلة (times Long)
٣٤٧.....	٧.٢.٥ أصول الاستجابات الفارادية غير المثالية (RESPONSES FARADAIC NONIDEAL OF ORIGINS)
٣٤٧.....	٧.٢.٥.١ تأثيرات مساحة القطب (effects area Electrode)
٣٤٨.....	٧.٢.٥.١ تلوث السطح (contamination Surface)
٣٥٠.....	٧.٢.٥.٢ التحديات الآلية (challenges Instrumental)

٣٥٢..... ٧.٣ تطبيقات الأقطاب فائقة الصغر

٣٥٤.....	٧.٣.١ التحليل الكهربائي على مقياس الطول الميكروني والنانوي (AND-MICRO THE AT ELECTROANALYSIS)
٣٥٥.....	٧.٣.١.١ الخلايا الكهروكيميائية (cells Electrochemical)
٣٥٧.....	٧.٣.١.٢ التطبيقات التحليلية (applications Analytical)

٣٥٩	٧.٣.٢ أنظمة غير متجانسة مكانياً: الهياكل البيولوجية (SYSTEMS HETEROGENEOUS SPATIALLY)
٣٦٢	٧.٣.٢.١ الأسطح التفاعلية والإلكترونيات الحيوية (bioelectronics and surfaces Reactive)
٣٦٤	٧.٣.٣ الأوساط منخفضة التوصيلية (MEDIA CONDUCTIVITY LOW)
٣٦٧	٧.٣.٤ التقنيات الكهروكيميائية فائقة السرعة (TECHNIQUES ELECTROCHEMICAL ULTRAFAST)
٣٦٧	٧.٣.٤.١ التقنيات العابرة (techniques Transient)
٣٧٣	٧.٣.٥ الحركية الكهربائية بالتيار المتردد (ELECTROKINETICS AC)

٣٨٠..... الفصل الثامن

٣٨١..... تحديد حركية الأقطاب

٣٨١..... ٨.١ مقدمة إلى القياسات الحركية

٣٨٣	٨.١.١ المنهجيات لقياس الحركية السريعة
٣٨٤	٨.١.٢ حركية التفاعلات الكيميائية المقترنة

٣٨٥ ٨.٢ انتقال الإلكترون غير المتجانس: الطرق الانتقالية

٣٨٥	٨.٢.١ الفولتامترية بالمسح الخطي والدوري (VOLTAMMETRY CYCLIC AND SWEEP LINEAR)
٣٨٦	٨.٢.١.١ استخلاص المعاملات لتفاعلات انتقال الإلكترون غير العكوسة:
٣٨٦	٨.٢.١.٢ منهج نيتشولسون للعمليات شبه العكوسة:
٣٨٧	مصادر الخطأ والتحقق من النتائج (منهج نيتشولسون):
٣٨٨	٨.٢.١.٣ الفولتامترية السريعة عند الأقطاب الدقيقة جداً (UMEs):
٣٨٩	٨.٢.٢ الفولتامترية بالتيار المأخوذ بالعينات (VOLTAMMETRY SAMPLED-CURRENT)
٣٩١	٨.٢.٣ الفولتامترية بالتيار المتردد (VOLTAMMETRY AC)
٣٩٤	٨.٣ انتقال الإلكترون غير المتجانس: طرق الحالة المستقرة
٣٩٤	٨.٣.١ الفولتامترية في الحالة المستقرة (voltammetry Steady-state)
٣٩٧	٨.٣.٢ المجهر الكهروكيميائي الماسح (SECM Microscopy Electrochemical Scanning)

٤٠٢..... الفصل التاسع

٤٠٣..... تطبيقات التيار المُتحكَّم فيه

٤٠٣..... ٩.١ المقدمة

٤٠٦ ٩.٢ نظرية طرق التيار المُتحكَّم فيه (THEORY OF CONTROLLED-CURRENT METHODS)

٤٠٦	٩.٢.١ المعالجة العامة للانتشار الخطي (GENERAL TREATMENT FOR LINEAR DIFFUSION)
٤٠٧	٩.٢.٢ التحليل الكهربائي عند تيار ثابت - معادلة ساند (CONSTANT-CURRENT ELECTROLYSIS THE SAND EQUATION)

٩.٣ منحنيات الجهد-الزمن في التحليل الكهربائي عند تيار ثابت (POTENTIAL-TIME CURVES IN)

٤١٠..... (CONSTANT-CURRENT ELECTROLYSIS)

٤١٠	٩.٣.١ الموجات العكسية (REVERSIBLE / NERNSTIAN WAVES)
٤١١	٩.٣.٢ الموجات غير العكسية تماماً (TOTALLY IRREVERSIBLE WAVES)
٤١١	٩.٣.٣ الموجات شبه العكسية (QUASIREVERSIBLE WAVES)

٩.٣.٤	PRACTICAL ISSUES IN THE MEASUREMENT OF TRANSITION	القياسات العملية في قياس زمن الانتقال
٤١٢		TIME
٩.٤	 (REVERSAL TECHNIQUES)	تقنيات عكس الاتجاه
٩.٤.١	 (RESPONSE FUNCTION PRINCIPLE)	مبدأ دالة الاستجابة
٩.٤.٢	 (CURRENT REVERSAL)	عكس التيار
٩.٥	MULTICOMPONENT SYSTEMS AND)	الأنظمة متعددة المكونات والتفاعلات متعددة الخطوات
٩.٥	 (MULTISTEP REACTIONS)	
٩.٦	 (GALVANOSTATIC DOUBLE-PULSE METHOD)	طريقة النبضة المزدوجة بالجلفانوستات
٩.٧	 (CHARGE STEP (COULOSTATIC) METHODS)	طرق خطوة الشحنة (أو الثبات الكولوني)
٩.٧.١	 (SMALL EXCURSIONS)	الانحرافات الصغيرة
٩.٧.٢	 (LARGE EXCURSIONS)	الانحرافات الكبيرة
٩.٧.٣	 (COULOSTATIC PERTURBATION BY TEMPERATURE)	اضطراب كولوني عن طريق قفزة درجة الحرارة
٩.٧.٣	 (JUMP)	
٩.٨		الفصل العاشر
٩.٨		طرق الفولتامتري الشائعة
١٠.١	 (DIRECT METHODS)	الطرق المباشرة
١٠.١.١	 (LINEAR SWEEP VOLTAMMETRY - LSV)	فولتامتري المسح الخطي
١٠.١.٢	 (SAMPLED DC POLAROGRAPHY)	البولاروجرافيا بالتيار المستمر المأخوذ عينات منه
١٠.١.٣	 (HYDRODYNAMIC VOLTAMMETRY)	الفولتامتري الهيدروديناميكي
١٠.٢	 (STRIPPING METHODS)	طرق الاستخلاص/التعيرية
١٠.٢.١	 (ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY - ASV)	فولتامتري الاستخلاص المصعدي
١٠.٢.٢	 (CATHODIC STRIPPING VOLTAMMETRY - CSV)	فولتامتري الاستخلاص المهبطي
١٠.٢.٣	 (ADSORPTIVE STRIPPING VOLTAMMETRY - ADSV)	فولتامتري الاستخلاص بالامتزاز
١٠.٣	 (PULSE METHODS)	طرق النبض
١٠.٣.١	 (CYCLIC VOLTAMMETRY - CV)	الفولتامتري الدوري
١٠.٣.٢	 (NORMAL PULSE POLAROGRAPHY - NPP)	بولاروجرافيا النبض العادي
١٠.٣.٣	 (DIFFERENTIAL PULSE POLAROGRAPHY - DPP)	بولاروجرافيا النبض التفاضلي
١٠.٣.٤	 (SQUARE WAVE VOLTAMMETRY - SWV)	فولتامتري/بولاروجرافيا الموجة المربعة
١٠.٤	 (ALTERNATING CURRENT METHODS)	طرق التيار المتردد
١١		الفصل الحادي عشر
١١		أموات الفولتامتري
١١.١		المقدمة

٤٦١	١١.١.١ إشارات التحفيز في الفولتمتري (EXCITATION SIGNALS IN VOLTAMMETRY)
٤٦٣	١١.٢ أدوات الفولتمتري وإعدادات القياس في التحليل الكهربائي الفولتمتري
٤٧٣	١١.٣ المنحنيات الفولتامترية VOLTAMMOGRAMS
٤٧٤	١١.٣.١ أنماط التركيز على أسطح الأقطاب الكهربائية CONCENTRATION PROFILES AT ELECTRODE SURFACES
٤٧٥	١١.٣.٢ ملفات تعريف الأقطاب الكهربائية المستوية في المحاليل غير المحركة
٤٧٧	١١.٣.٣ ملفات الأقطاب في المحاليل الممزوجة PROFILES FOR ELECTRODES IN STIRRED SOLUTIONS
٤٨٠	١١.٤ تيارات الفولتمترية (VOLTAMMETRIC CURRENTS)
٤٨٠	١١.٤.١ علاقات التيار/الجهد للتفاعلات العكسية CURRENT/VOLTAGE RELATIONSHIPS FOR REVERSIBLE REACTIONS
٤٨١	١١.٤.٢ علاقات التيار/الجهد للتفاعلات غير العكسية CURRENT/VOLTAGE RELATIONSHIPS FOR IRREVERSIBLE REACTIONS
٤٨٢	١١.٤.٣ منحنيات الفولتمتري لمخاليط المتفاعلات VOLTAMMOGRAMS FOR MIXTURES OF REACTANTS
٤٨٣	١١.٤.٤ الفولتمغرامات الأنودية والمختلطة بين الأنود والكاثود ANODIC AND MIXED ANODIC/CATHODIC VOLTAMMOGRAMS
٤٨٣	١١.٤.٥ موجات الأكسجين OXYGEN WAVES
٤٨٤	١١.٤.٦ أجهزة الكشف الفولتمغرافي في الكروماتوغرافيا وتحليل التدفق السريع
٤٨٥	١١.٤.٧ أجهزة الاستشعار الفولتمغرافية والأمبيرومترية VOLTAMMETRIC AND AMPEROMETRIC SENSORS
٤٨٦	١١.٤.٨ أجهزة استشعار الأكسجين OXYGEN SENSORS
٤٨٧	١١.٤.٩ أجهزة الاستشعار المعتمدة على الإنزيم ENZYME-BASED SENSORS
٤٨٨	١١.٥ التحليل بواسطة المعايرة الأمبيرومترية AMPEROMETRIC TITRATIONS
٤٨٩	١١.٥.١ استخدامات المعايرة الأمبيرومترية مع قطب واحد
٤٩٤	١١.٦ البولاروجرافيا (POLAROGRAPHY)
٤٩٦	١١.٦.١ المنحنيات البولاروجرافية (POLAROGRAMS)
٤٩٦	١١.٦.١.١ تيار الانتشار عند قطب الزئبق المنقط (Dropping Mercury Electrode)
٤٩٦	١١.٦.١.٢ التيارات المتبقية (Residual Currents)
٤٩٨	١١.٧ الفولتمتري الدائري (CYCLIC VOLTAMMETRY, CV)
٤٩٩	١١.٧.١ المتغيرات المهمة في المنحنى الدوري (CYCLIC VOLTAMMOGRAM)
٥٠٣	١١.٨ التحليل الفولتمتري بالنبضات PULSE VOLTAMMETRY
٥٠٢	١١.٨.١ التحليل الفولتمتري بالنبضة التفريقية DIFFERENTIAL-PULSE VOLTAMMETRY
٥٠٤	١١.٨.٢ التحليل الفولتمتري بالموجة المربعة SQUARE-WAVE VOLTAMMETRY
٥٠٥	١١.٩ تطبيقات الفولتمترية APPLICATIONS OF VOLTAMMETRY
٥٠٥	١١.٩.١ تطبيقات غير عضوية INORGANIC APPLICATIONS
٥٠٦	١١.٩.٢ التحليل الفولتمتري العضوي ORGANIC VOLTAMMETRIC ANALYSIS
٥٠٦	١١.٩.٢.١ المذيبات للتحليل الفولتمتري العضوي Solvents for Organic Voltammetry
٥٠٦	١١.٩.٣ طرق الإزالة (STRIPPING METHODS)

٥١٠	الفصل الثاني عشر
٥١١	المجهرية الكهروكيميائية الماسحة
٥١١	١٢.١ مقدمة ومبادئ (INTRODUCTION AND PRINCIPLES)
٥١٢	١٢.١.١ تأثير الركيزة (SUBSTRATE EFFECT)
٥١٤	١٢.٢ الأجهزة (INSTRUMENTATION)
٥١٤	١٢.٢.١ جهاز SECM الأساسي (APPARATUS SECM BASIC)
٥١٦	١٢.٢.٢ دمج SECM مع تقنيات أخرى (WITH OTHER TECHNIQUES SECM COMBINING)
٥١٧	١٢.٢.٢.١ دمج SECM/AFM
٥١٩	١٢.٢.٢.٢ دمج SECM/NSOM (SECM/NSOM)
٥٢٠	١٢.٢.٢.٣ دمج SECM/ECL (SECM/ECL)
٥٣١	١٢.٣ الطرق وأوضاع التشغيل (METHODS AND OPERATIONAL MODES)
٥٢١	١٢.٣.١ الطرق القائمة على قياس التيار (AMPEROMETRIC METHODS)
٥٢٢	١٢.٣.١.١ تصنيع وتوصيف الأطراف القائمة على قياس التيار (Fabrication and Characterization of Amperometric Tips)
٥٢٥	١٢.٣.١.٢ أوضاع التغذية الراجعة - منحنيات الاقتراب (Feedback Modes—Approach Curves)
٥٣١	١٢.٣.١.٣ وضع التوليد/التجميع (Mode G/C)
٥٣٧	١٢.٣.٢ الطرق الجهدية (POTENTIOMETRIC METHOD)
٥٣٧	١٢.٣.٢.١ مقدمة (Introduction)
٥٣٩	١٢.٣.٢.٢ تصنيع مجس الجهد (Potentiometric Probe Fabrication)
٥٤٥	١٢.٣.٢.٣ متطلبات المعدات (Equipment Requirements)
٥٤٦	١٢.٣.٢.٤ توصيف مجس الجهد (Potentiometric Probe Characterization)
٥٤٨	١٢.٣.٢.٥ قياسات SECM الجهدية (SECM Potentiometric Measurements)
٥٥١	١٢.٣.٢.٦ استنتاجات، قيود، وآفاق (Conclusions, Limitations, and Prospects)
٥٥١	١٢.٣.٣ التصوير (IMAGING)
٥٥١	١٢.٣.٣.١ مبدأ ومنهجية تصوير SECM (Principle and Methodology of SECM Imaging)
٥٥٢	١٢.٣.٣.٢ تصوير الارتفاع الثابت (Constant Height Imaging)
٥٥٤	١٢.٣.٣.٣ التصوير الكيميائي (Chemical Imaging)
٥٥٦	١٢.٤ التطبيقات (APPLICATIONS)
٥٥٦	١٢.٤.١ الحركية غير المتجانسة (HETEROGENEOUS KINETICS)
٥٦٧	الفصل الثالث عشر
٥٦٨	لياس التوصيلية الكهربائية
٥٦٨	١٣.١ مقدمة
٥٧٤	١٣.٢ الانتقال وحركة الأيونات ION MOBILITY AND TRANSPORT
٥٧٥	أنصاف أقطار قانون ستوكس STOKES' LAW RADII
٥٧٧	١٣.٣ الأجهزة والأدوات INSTRUMENTATION

٥٨٥..... ١٣.٤ التطبيقات APPLICATIONS

٥٨٧..... ١٣.٥ طرق التحليل

٥٨٧..... ١٣.٥.١ التحليل باستخدام التسحيح الكوندكتوميترية CONDUCTOMETRIC TITRIMETRY

٥٨٩..... ١٣.٥.٢ المعايرات التوصيلية CONDUCTOMETRIC TITRATIONS

٥٩٠..... ١٣.٥.٣ كروماتوجرافيا الأيونات ION CHROMATOGRAPHY

٥٩٤..... ١٣.٥.٤ القياسات غير التلامسية (غير المتصلة) الكهربائية ELECTRODELESS (NONCONTACTING) MEASUREMENTS

٥٩٧..... ١٣.٥.٥ التحليل الكهربائي الشعيري (CE)

٥٩٨..... ١٣.٥.٦ الميكروشرائح (MICROCHIPS)

٦٠٣..... الفصل الرابع عشر

٦٠٤..... دليل النياس الموصلية

٦٠٤..... ١٤.١ المقدمة (INTRODUCTION)

٦٠٤..... ١٤.٢ النظرية (THEORY)

٦٠٤..... ١٤.٢.١ التوصيلية الكهربائية – معلومات أساسية

٦٠٥..... ١٤.٢.٢ تعريف التوصيلية (DEFINITION OF CONDUCTIVITY)

٦٠٥..... ١٤.٢.٢.١ قياس المقاومة أو الموصلية (Measuring Resistance or Conductance)

٦٠٦..... ١٤.٢.٢.٢ تحويل الموصلية إلى التوصيلية القياسية (Standardized Conductivity)

٦٠٦..... ١٤.٢.٣ التوصيلية في المحاليل (CONDUCTIVITY OF SOLUTIONS)

٦٠٦..... ١٤.٢.٣.١ الأيونات المذابة (Dissolved Ions)

٦٠٩..... ١٤.٢.٣.٢ التأين الذاتي للماء (Self-ionization of Water)

٦٠٩..... ١٤.٣ مبدأ القياس (MEASURING PRINCIPLE)

٦١٢..... ١٤.٤ مستشعر التوصيلية (CONDUCTIVITY SENSOR)

٦١٢..... ١٤.٤.١ خلية التوصيلية ثنائية القطب (2-pole Conductivity Cell)

٦١٣..... ١٤.٤.٢ خلية التوصيلية رباعية القطب (4-pole Conductivity Cell)

٦١٤..... ١٤.٤.٣ المواد (Material)

٦١٥..... ١٤.٤.٤ اختيار المستشعر المناسب (Selecting the Right Sensor)

٦١٧..... ١٤.٥ تأثيرات درجة الحرارة (TEMPERATURE EFFECTS)

٦١٩..... ١٤.٥.١ التصحيح الخطي لدرجة الحرارة (Linear Temperature Correction)

٦٢١..... ١٤.٥.٢ التصحيح غير الخطي (Non-linear Correction)

٦٢٢..... ١٤.٥.٣ الماء النقي (Pure Water)

٦٢٣..... ١٤.٥.٤ بدون تصحيح (None)

٦٢٤..... ١٤.٦ التداخلات مع قياس التوصيلية (INTERFERENCES WITH THE CONDUCTIVITY MEASUREMENT)

٦٢٤..... ١٤.٦.١ انوبان المواد الغازية (Dissolution of Gaseous Substances)

٦٢٥..... ١٤.٦.٢ فقاعات الهواء (Air Bubbles)

٦٢٥..... ١٤.٦.٣ تغطية سطح القطب (Coating of the Electrode Surface)

٦٣٦..... ١٤.٧ مدونة أفضل الممارسات (CODE OF BEST PRACTICE)

٦٢٧..... ١٤.٧.١ المعايرة والتحقق (CALIBRATION AND VERIFICATION)

٦٢٩..... ١٤.٧.٢ نصائح استخدام المحاليل القياسية (STANDARD SOLUTIONS USAGE TIPS)

٦٣٠..... ١٤.٧.٣ القياس (MEASUREMENT)

٦٣٠..... ١٤.٧.٤ قياسات التوصيلية المنخفضة (LOW CONDUCTIVITY MEASUREMENTS)

٦٣٢	١٤.٧.٥ الصيانة والتخزين
٦٣٢	١٤.٧.٦ التطبيقات الخاصة SPECIFIC APPLICATIONS
٦٤١	١٤.٨ الأسئلة الشائعة FREQUENTLY ASKED QUESTIONS
٦٥١	الفصل الخامس عشر
٦٥٣	التحليل الكهرووزني
٦٥٤	١٥.١ التيار والجهد CURRENT AND VOLTAGE
٦٥٥	١٥.١.١ تأثير التيار على جهد الخلية THE EFFECT OF CURRENT ON CELL POTENTIAL
٦٥٨	١٥.١.٢ مبدأ الوزن الكهربائي التحليلي ELECTROLYTIC GRAVITATIONAL PRINCIPLE
٦٥٩	١٥.١.٣ القوة الدافعة الكهربائية العكسية BACK ELECTROMOTIVE FORCE
٦٦٠	١٥.١.٤ تأثيرات الاستقطاب POLARIZATION EFFECTS
٦٦٣	١٥.٢ الاستقطاب التركيزي CONCENTRATION POLARIZATION
	١٥.٢.١ مزيلات الاستقطاب في التحليل الوزني الكهربائي DEPOLARIZERS IN ELECTROGRAVIMETRIC
٦٦٢	:ANALYSIS
	١٥.٢.٢ مكونات جهاز التحليل الكهرووزني ELECTROLYSIS AND DEPOSITION APPARATUS COMPONENTS
٦٦٣	
٦٦٦	١٥.٢.٣ أهمية الاستقطاب التركيزي IMPORTANCE OF CONCENTRATION POLARIZATION
٦٦٦	١٥.٢.٤ الاستقطاب الحركية KINETIC POLARIZATION
٦٧٠	١٥.٣ الطرق الكهربائية الوزنية
٦٧١	١٥.٣.١ الطرق الوزنية الكهربائية بدون ضبط للجهد
٦٧٢	١٥.٣.١.١ تطبيقات الطرق الكهربائية الوزنية
٦٧٤	١٥.٣.٢ الطرق الكهربائية الوزنية بضبط الجهد
٦٧٧	١٥.٣.٢.١ تطبيقات الطرق الكهربائية الوزنية بضبط الجهد
٦٨٠	الفصل السادس عشر
٦٨١	الطرق الكولومترية
٦٨١	١٦.١ المبادئ والتقنيات والتطبيقات PRINCIPLES, TECHNIQUES, AND APPLICATIONS
٦٨٦	١٦.١.١ المعايرة الكولومترية COULOMETRIC TITRATION
٦٨٩	١٦.١.٢ قياس الكولومترية عند تيار ثابت: المعايرة الكولومترية
٦٩٣	١٦.٢ الأدوات الرئيسية المستخدمة في التحليل الكولومتري
	١٦.٢.١ المواد والمعدات الأساسية للتحليل الكولومتري ESSENTIAL MATERIALS AND EQUIPMENT FOR
٦٩٤	COULOMETRIC ANALYSIS
	١٦.٢.٢ المتطلبات التشغيلية للتحليل الكولومتري OPERATIONAL REQUIREMENTS FOR COULOMETRIC
٦٩٦	ANALYSIS
٦٩٦	١٦.٣ أنواع الطرق الكولومترية TYPES OF COULOMETRIC METHODS
	١٦.٣.١ الكولومترية عند التيار الثابت: المعايرة الكولومترية COULOMETRY AT CONSTANT CURRENT:
٦٩٨	COULOMETRIC TITRATIONS

٦٩٩	...GENERAL DISCUSSION ON COULOMETRIC TITRATION	١٦.٣.٢ مناقشة عامة حول المعايرة الكولومترية
٧٠٢	 CONTROLLED-POTENTIAL COULOMETRY	١٦.٣.٣ الكولومترية ذات الجهد المسيطر
٧٠٦		١٦.٤ قياس الشحنة باستخدام الكولومترات الكيميائية
٧٠٩	 APPLICATIONS OF COULOMETRIC TITRATIONS	١٦.٥ تطبيقات المعايرات الكولومترية
٧١٧		الفصل السابع عشر
٧١٨		التآكل وطرق الحماية
٧١٨		١٧.١ مدخل إلى علم التآكل وطبيعته الكهرومغناطيسية
٧٢٠	 ILLUSTRATIVE EXAMPLES OF METAL CORROSION	١٧.١.١ أمثلة توضيحية لتآكل المعادن
٧٢٣	 CHEMICAL REACTIONS OF CORROSION	١٧.١.٢ التفاعلات الكيميائية للتآكل
٧٢٤	 THE DIFFERENCE BETWEEN MATERIALS	١٧.١.٣ الفرق بين المواد
٧٢٤	 ELECTROCHEMICAL NATURE OF CORROSION	١٧.١.٤ الطبيعة الكهروكيميائية للتآكل
	CORROSION MECHANISMS AND ADVANCED	١٧.٢ ميكانيكية التآكل وتصنيفاته المتقدمة
٧٢٥	 (CLASSIFICATIONS)	
٧٣٠	 (CLASSIFICATION OF CORROSION)	١٧.٢.١ أنواع التآكل
٧٣٣	 (Non-Metallic Corrosion)	١٧.٢.١.١ التآكل في المواد غير المعدنية
٧٣٣	 (FACTORS INFLUENCING CORROSION RATE)	١٧.٢.٢ العوامل المؤثرة على معدل التآكل
٧٣٣		١٧.٣ تأثير موديناميكا وحركية التآكل (مخططات بوربيه ومنحنيات تافل)
٧٣٣	 (THERMODYNAMICS)	١٧.٣.١ الكيمياء الحرارية للتآكل
٧٣٤	 (POURBAIX DIAGRAMS)	١٧.٣.٢ مخططات بوربيه: خرائط الاستقرار
٧٣٥	 (TAFEL POLARIZATION)	١٧.٣.٣ حركية التآكل واستقطاب تافل
٧٣٥	 RATE OF DISSOLUTION OF A METAL IN WATER	١٧.٣.٤ سرعة إذابة معدن في الماء
	REACTION OF A METAL WITH AIR-SATURATED WATER	١٧.٣.٥ تفاعل المعدن مع الماء المشبع بالأكسجين
٧٣٨		
٧٣٩	 PASSIVATION	١٧.٣.٦ التموه
٧٤١	 (Differential Aeration)	١٧.٣.٦.١ التموه الاختزالي
٧٤٣		١٧.٤ الأضرار والآثار الناتجة عن التآكل
٧٤٢		١٧.٤.١ استراتيجيات مقاومة التآكل
٧٤٥	 (PROTECTION & PREVENTION)	١٧.٤.٢ طرق منع وحماية المعادن من التآكل
	Corrosion Measurement and	١٧.٥ تقنيات قياس ومراقبة التآكل (التدقيق المختبري والميداني)
٧٥٢	 (Monitoring Techniques)	
٧٥٦		الفصل الثامن عشر
٧٥٧		الكيمياء الكهربية في الأماكن الدفينة والواجهات البيئية المستحدثة
٧٥٧		١٨.١ الكيمياء الكهربية داخل وعلى الخلايا البيولوجية المفردة
٧٥٧		١٨.١.١ الكيمياء الكهربية عند الواجهة البينية بين غشاء الخلية والمحلول
٧٥٩	 (Bioagenic Amines)	١٨.١.١.١ الكشف عن تحرر الأمينات الحيوية

٧٦١	١٨.١.١.٢ الكشف الكهرومغناطيسي عن إفراز الإنسولين
٧٦١	١٨.١.١.٣ القياسات المشتركة (الكهرومغناطيسية/الكهروفيزيولوجية): تقنية "Patch Amperometry"
٧٦٣	١٨.١.١.٤ التحديد الكهرومغناطيسي للكوليسترول في الغشاء البلازمي
٧٦٤	١٨.١.١.٥ مجهر الكيمياء الكهربائية الماسح (SECM) عند الخلايا المفردة
٧٦٥	١٨.١.٢ الكيمياء الكهربائية عند أغشية الليبيدات ثنائية الطبقة
٧٦٦	١٨.١.٢.١ الكيمياء الكهربائية في خلية اصطناعية قائمة على الجسيمات الشحمية (Liposomes)
٧٧١	١٨.١.٣ نمذجة المشبك العصبي باستخدام الخلية الاصطناعية القائمة على الجسيمات الشحمية
٧٧٢	١٨.١.٤ نمذجة الفجوة بين القطب والغشاء (ELECTRODE-MEMBRANE GAP):
٧٧٣	١٨.١.٥ النمذجة الرياضية المتقدمة لعملية التحرر
٧٧٤	١٨.٢ الحسابات الكهرومغناطيسية (ELECTROCHEMICAL CALCULATIONS)
٧٧٤	١٨.٢.١ الحسابات النهائية للكفاءة الكولومترية
٧٧٥	١٨.٢.٢ تحليل التناقض بين النظرية والتجربة
٧٧٥	١٨.٢.٣ التطبيق على الأنظمة البيولوجية (التنبؤ السريري والمخبري)
٧٧٦	١٨.٢.٤ نمذجة المشبك العصبي (SYNAPSE) في الجسم الحي
٧٧٦	١٨.٣ الكيمياء الكهربائية في القطرات والقوارير الصغيرة
٧٧٨	١٨.٣.١ استراتيجيات الكشف الكهرومغناطيسي في القوارير الصغيرة:
٧٧٨	١٨.٣.٢ القطرات المجهرية (MICROSCOPIC DROPLETS)
٧٧٩	تقنيات القطرة وتحديات التبخر
٧٧٩	١٨.٣.٣ الاستجابة الكهرومغناطيسية في العينات صغيرة الحجم
٧٨٠	١٨.٣.٤ الانتقال إلى سلوك "الطبقة الرقيقة الزائفة" (QUASI-THIN LAYER BEHAVIOR)
٧٨٠	١٨.٣.٤.١ تحليل تيار الاختزال العكسي في القوارير المجهرية
٧٨١	١٨.٣.٤.٢ التطبيقات البيولوجية للكيمياء الكهربائية في القوارير المجهرية
٧٨٢	١٨.٣.٥ الكيمياء الكهربائية داخل الخلية (INTRACELLULAR ELECTROCHEMISTRY)
٧٨٣	١٨.٣.٥.٢ مراقبة الأكسجين والتمثيل الغذائي
٧٨٣	١٨.٣.٥.٣ قياس الجلوكوز داخل الخلية
٧٨٣	١٨.٣.٥.٤ الكيمياء الكهربائية الرقعية داخل الخلية (Intracellular Patch Electrochemistry)
٧٨٥	١٨.٣.٦ الخلاصة (CONCLUSIONS)
٧٩٢	الأنشطة وطرق التحليل العملي
٧٩٣	الفصل التاسع عشر
٧٩٣	الأساليب في الكيمياء الكهربائية
٧٩٤	١٩.١ تجربة: معادلة نيرنست (NERNST EQUATION)
٨٠١	١٩.٢ تجربة: إثبات صحة معادلة نيرنست وتوضيح مبدأ عمل خلية التركيز
٨٠٥	١٩.٣ تجربة: التحقق من معادلة تافيل لتفاعل تطور الهيدروجين على قطب البلاتين
٨١١	١٩.٤ تجربة: التصويب التحليلي الكهربي المسمى تمدد من التحليل الكهربائي ليويديد البوتاسيوم
٨١٦	١٩.٥ تجربة: الفرق بين الخلية الجلفانية والخلية الإلكتروليتية
٨١٩	١٩.٦ تجربة: الديناميكا الحرارية لخلية جلفانية
٨٢٣	١٩.٧ تجربة: تقدير حامض الاسكوربك VIT C في عينات المشروبات الغازية والعصيرات

٨٢٥..... الفصل العشرون

٨٢٥..... **الإنشطة العملية في قياسات الجهد والأقطاب الانتقائية**

- ٢٠.١ تجربة: الأقطاب الانتقائية لأيونات (ISE) ٨٢٦
- ٢٠.٢ تجربة: قيمة الرقم الهيدروجيني PH VALUE في الماء ٨٣٥
- ٢٠.٣ تجربة: طريقة بديلة القياس الإلكتروني ٨٣٩
- ٢٠.٤ تجربة: جهد الأكسدة والاختزال (ORP) ٨٤٢
- ٢٠.٥ تجربة: جهد الأكسدة والاختزال (ORP) للماء ٨٤٩
- ٢٠.٦ تجربة: المعايرة الجهدية (POTENTIOMETRIC TITRATION) ٨٥٧
- ٢٠.٧ تجربة: القياسات الجهدية (POTENTIOMETRY) ٨٦٣
- ٢٠.٨ تجربة: الكشف عن الفلور في الماء FLUORINE DETECTION IN WATER ٨٧٢
- ٢٠.٩ تجربة: تحديد الفلور في الماء DETERMINING FLUORIDE IN WATER ٨٧٦
- ٢٠.١٠ تجربة: : طريقة المعايرة الجهدية لتحديد تركيز البود في الماء ٨٨٢
- ٢٠.١١ تجربة: تقدير الكبريتيد بقطب الأيون الكهربائي الانتقائي في الماء ٨٨٦
- ٢٠.١٢ تجربة: قياس (الأمونيا - النيتروجين) بالطريقة الجهدية في الماء ٨٩٢
- ٢٠.١٣ تجربة: قياس (إجمالي السيانيد) بالطريقة الجهدية في الماء ٨٩٥
- ٢٠.١٤ تجربة: قياس الأمونيا في حوض السمك باستخدام قطب انتقائي لأيونات (ISE) ٨٩٧
- ٢٠.١٥ تجربة: المعايرة الجهدية للهاليدات باستخدام أيون الفضة (Ag^+) ٩٠١
- ٢٠.١٦ تجربة: تحليل الكلوريد (Cl^-) في الجداول، البحيرات، أو المياه المالحة ٩٠٣
- ٢٠.١٧ تجربة: تقدير الكلوريدات (DETERMINATION OF CHLORIDES) في الملونات الغذائية ٩٠٦

٩٠٨..... الفصل الحادي والعشرون

٩٠٨..... **الأنشطة وتجارب التحليل التوصيلية**

- ٢١.١ تجربة: الإلكتروليتات واللاإلكتروليتات (ELECTROLYTES AND NONELECTROLYTES) ٩٠٩
- ٢١.٢ تجربة: التوصيل الكهربائي للماء ٩٢٩
- ٢١.٣ تجربة: قياس التوصيل الكهربائي بالطرق الكهربائية (طريقة بديلة) ٩٣٣
- ٢١.٤ تجربة: قياس الملوحة في الماء: من المفاهيم الكلاسيكية إلى التقنيات المتقدمة ٩٣٦
- ٢١.٥ تجربة: توصيلية الإلكتروليتات القوية والضعيفة ٩٤١
- ٢١.٦ تجربة: الكشف عن المستحلبات بطريقة التوصيلية الكهربائية ٩٤٩
- ٢١.٧ تجربة: المعايرة بالتوصيل الكهربائي (حمض - قاعدة) ٩٥١
- ٢١.٨ تجربة: قياس التوصيل الكهربائي (ثابت تفكك حمض الخليك K_A) ٩٥٤

٩٥٧..... الفصل الثاني والعشرون

٩٥٧..... **التطبيق العملي للتحليل الكولومثري والكهروكيميائي**

٩٥٨	٢٢.١ تجربة: المعايرة الكولومترية (COULOMETRIC TITRATION)
٩٦٥	٢٢.٢ تجربة: المعايرة الكولومية للميكسين الحلقي (CYCLOHEXENE) باستخدام البروم
٩٧٠	٢٢.٣ تجربة: تقدير اللاكتوز بالطرق الكولومترية (قياس الألوان) في الحليب والحلويات
٩٧٢	٢٢.٤ تجربة: تقدير الكبريتات (DETERMINATION OF SULPHATES) في الملونات الغذائية
٩٧٥	٢٢.٥ تجربة: التحليل الوزني الكهربائي للنحاس (ELECTROGRAVIMETRIC ANALYSIS OF COPPER)
٩٧٧	٢٢.٦ تجربة: الامتزاج الجزئي للسوائل (PARTIAL MISCIBILITY OF LIQUIDS)
٩٨٠	الفصل الثالث والعشرون
٩٨٠	الأنظمة وتجارب التحليل الفولتامترية
٩٨١	٢٣.١ تجارب الفولتامترية وقطب الزئبق: دراسة المبادئ الأساسية للاستقطابية
	٢٣.١.١ تجربة: الفولتامترية عند قطب الزئبق المتساقط (DME) وعند قطرات الزئبق المعلقة
٩٨٢	(HMDE)
٩٨٦	٢٣.١.٢ تجربة: منحنى الاستقطابية الأساسي (The basic polarographic curve)
٩٨٧	٢٣.١.٣ تجربة: تفريغ مزيل الاستقطاب (SMDE – HMDE) Discharging a depolarizer
٩٩٠	٢٣.١.٤ تجربة: الطيف الاستقطابي (The polarographic spectrum)
٩٩٣	٢٣.٢ تجارب الاستجابة الزمنية والفصل بين التيار السعوي والتيار الفارادي
٩٩٤	٢٣.٢.١ تجربة قياس التيار السعوي (Measuring the capacitive current)
٩٩٥	٢٣.٢.٢ تجربة قياس التيار الفارادي (Measuring the faradaic current)
	٢٣.٣ تجارب تقييم مخطط استقطابية عند تراكيز مختلفة لمزيل الاستقطاب (دراسة الحساسية وحد
٩٩٨	الكشف)
	٢٣.٣.١ تجربة تحديد حد الكشف 3σ و Pb^{2+} و Zn^{2+} باستخدام الاستقطابية بالتيار المستمر
١٠٠١	والاستقطابية بالنبضة التفاضلية
	٢٣.٣.٢ تجربة تحديد حد الكشف Pb^{2+} و Zn^{2+} في الإلكتروليتات باستخدام الاستقطابية بالتيار
١٠٠٢	المستمر والاستقطابية بالنبضة التفاضلية بوجود فائض من Cu^{2+}
١٠٠٤	٢٣.٣.٣ تجربة اعتماد ارتفاع القمة على سعة النبضة وزمن النبضة
١٠٠٧	٢٣.٤ تجارب التحديد الاستقطابي لحمض الأسكوربيك (فيتامين C)
	٢٣.٥ تجارب التحديد التنسامتري ل-N-بنناتول (دراسة الامتزاز السطحي والفصل الانتقائي للطور)
١٠١٣	
١٠١٤	٢٣.٥.١ تجربة تسجيل التيار الانتقائي للطور – إمكانية إلغاء مكون التيار السعوي
١٠١٧	٢٣.٥.٢ تجربة تسجيل التيار الانتقائي للطور – إمكانية عزل مكون التيار السعوي
	٢٣.٦ تجارب التحليل الفولتامتري بالانتزاع الكهروكيميائي – الفولتامترية بالانتزاع المصعدي
١٠٢٠	
	٢٣.٧ تجارب استخدام الفولتامترية بالانتزاع المصعدي لتحديد المعادن الثقيلة في مياه الشرب
١٠٢٤	وعينات الخشب

١٠٢٥.....	٢٣.٧.١ تجربة تأثير زمن الترسيب (Deposition Time)
١٠٢٨.....	٢٣.٧.٢ تجربة تأثير جهد الترسيب (Deposition Potential)
١٠٢٩.....	٢٣.٧.٣ تجربة تحديد تركيز الزنك والكاديوم والرصاص والنحاس في عينات مياه الشرب
١٠٣٢.....	٢٣.٧.٤ تجربة تحديد تركيز الكاديوم والرصاص والنحاس في عينات الخشب
١٠٣٦.....	٢٣.٨ تحليل المعادن في المياه باستخدام تقنية قياس الجهد الكهربائي للتجريد الأنودي (ASV)
١٠٣٦.....	٢٣.٨.١ تحديد الرصاص، الكاديوم، والزنك (Determination of Lead, Cadmium, and Zinc)
١٠٤٧.....	٢٣.٩ تجارب الفولتامترية الدورية (CYCLIC VOLTAMMETRY)
١٠٤٩.....	٢٣.٩.١ تجربة : المبادئ الأساسية للفولتامترية الدورية (Basic Principles of Cyclic Voltammetry)
١٠٥٢.....	٢٣.٩.٢ تجربة : بيانات حول عكسية تفاعلات القطب الكهربائي (Reversibility of Electrode Reactions)
١٠٥٥.....	٢٣.٩.٣ تجربة : بيانات حركية حول تفاعلات الأكسدة والاختزال Kinetic statements about redox reactions
١٠٥٩.....	٢٣.١٠ تقدير ثاني أكسيد الكلور في الماء بالطريقة الأمبيرومترية
١٠٦٩.....	٢٣.١٢ تحديد السكر في الحليب المكثف ب طريقة الاستقطاب
١٠٧٣.....	٢٣.١٣ تقدير اليودات IO_3^- في الماء ESTIMATION OF IODATES IO_3^- IN WATER
١٠٧٦.....	الفصل الرابع والعشرون
١٠٧٧.....	المجود الكيمياء المتقدمة والتطبيقات المرجعية في التحليل الكهربائي
١٠٧٧.....	٢٤.١ الأسس النظرية للجهود القطبية (ELECTRODE POTENTIALS)
١٠٧٧.....	٢٤.١.١ جهود الأقطاب القياسية (STANDARD POTENTIALS)
١٠٧٧.....	٢٤.١.٢ جهود الأقطاب الشكلية في المذيبات اللابروتونية (APROTIC SOLVENTS)
١٠٨٢.....	٢٤.١.٤ جهود الأقطاب: المركبات غير العضوية أحادية الإلكترون
١٠٨٣.....	٢٤.١.٥ جهود الأقطاب الرسمية: أنواع الأكسدة والاختزال البيولوجية
١٠٨٥.....	٢٤.١.٦ جهود الأقطاب الرسمية: الفيتامينات والأدوية والمواد الكيميائية العصبية الشائعة
١٠٨٦.....	٢٤.٢ نطاقات الجهد التقديرية: المحاليل المائية وغير المائية
١٠٨٨.....	٢٤.٣ معاملات الانتشار
١٠٩١.....	٢٤.٣ الثوابت الفيزيائية والكيميائية
١٠٩٢.....	٢٤.٤ أنظمة المذيبات والإلكترونيات
١٠٩٣.....	٢٤.٥ تطبيقات تقنية المعان الكيميائي الكهربائي (ECL)
١٠٩٧.....	٢٤.٦ تقنية ECL للكشف عن عوامل التهديد البيولوجي في الأغذية والمياه
١١٠٠.....	٢٤.٧ الفحوصات المعتمدة على الكيمياء المضئية (ECL)

٢٤.٨ ملخصات الفهرس INDEX SUMMARIES ١١٠٣

- ١١٠٢ ٢٤.٨.١ الملحق (١): مواد ذات خطورة تفوق قيمتها التعليمية
- ١١٠٥ ٢٤.٨.٢ الملحق (٢): مواد ذات طبيعة خطرة ولكن لها فائدة تعليمية محتملة
- ١١٠٧ ٢٤.٨.٣ الملحق (٣): المواد الكيميائية غير المتوافقة
-



الأساسيات في الكيمياء الكهربائية

**FUNDAMENTALS OF
ELECTROCHEMISTRY**

الفصل الأول (1) CHAPTER

الأساسيات في الكيمياء الكهربائية

FUNDAMENTALS OF ELECTROCHEMISTRY

١.١ الأساسيات في الكيمياء الكهربائية: ميلاد علم التفاعل بين المادة والطاقة

لمحات تاريخية: سباق الأفكار قبل اكتشاف الإلكترون

تُعد الكيمياء الكهربائية إحدى المفارقات العظمى في تاريخ العلم^(١)؛ فهي تتخصص في نقل الإلكترونات (Transfer Electron) عند واجهة المحلول والقطب، ومع ذلك، وُضعت معظم مبادئها التأسيسية قبل اكتشاف الإلكترون ذاته بواسطة جي. جي. طومسون (Thomson .J.J) في عام ١٨٩٣.

١. ولادة التيار المستدام (١٨٠٠):

كانت نقطة الانطلاق الفلسفية والعملية هي اختراع أليساندرو فولتا (Volta Alessandro) لأول بطارية—العمود الفلزي (Pile Voltaic)—التي تكونت من طبقات متناوبة من أقراص النحاس والزنك يفصل بينها ورق مبلل بمحلول حمضي. لم يكن هذا مجرد جهاز؛ لقد كان تحريراً للطاقة الكهربائية من قيود الكهرباء الساكنة المتقطعة، موفراً لأول مرة مصدراً مستداماً ومنظماً للتيار الكهربائي. هذا الاستدامة هي ما مهدت الطريق للتطور الهائل اللاحق.

٢. صياغة الأركان اللغوية (١٨٣٥):

في مرحلة لاحقة، تولى مايكل فاراداي (Faraday Michael) في عام ١٨٣٥ مهمة رسم الخريطة اللغوية للمجال. لقد حدد مفاهيم الأنود (Anode، المصعد) والكاثود (Cathode، المهبط) والقطب الكهربائي (Electrode) والمحلول الأيوني (Electrolyte). هذه المصطلحات ليست مجرد أسماء، بل هي تحديد للمسرح الذي تقع عليه دراما الأكسدة والاختزال، وهي مفاهيم لا غنى عنها لأي وصف حاسم للكيمياء الكهربائية.

٣. اتفاقية الشحنة: إرث فرانكلين:

فيما يتعلق بتعريف الشحنة، قدم بنيامين فرانكلين (Franklin Benjamin) مفهوماً فلسفياً غير قابل للقياس المباشر ولكنه كان له أثر هائل: تصور "السائل الكهربائي" غير المرئي. افترض فرانكلين أن الشحنة هي فائض أو نقص في هذا السائل. هذا التصور قاد إلى إعادة تسمية الشحنات التي صنفها سابقاً تشارلز فرانسوا دي سيسرتناي

¹ Madalina Ciobanu, Jeremy P. Wilburn, Morgan L. Krim, and David E. Cliffel, 2007, Handbook of Electrochemistry, CHAPTER(1), Department of Chemistry, Vanderbilt University, Nashville, TN 37235, USA

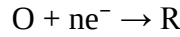
دي فاي (Fay du ois, Charles-Franc) كـ "رانتجية" و"زجاجية"، ليصبحا "سالبية" و"موجبة" على التوالي. هذه الاتفاقية البسيطة هي التي فرضت لاحقاً تعريف الإلكترون، عند اكتشافه، على أنه جسيم ذو شحنة سالبة.

١.١.١ علاقات الجهد (ربط الكيمياء بالفيزياء)

على الرغم من أن فاراداي ربط التيار الكهربائي بكمية المواد الناتجة (قوانين فاراداي)، إلا أن الارتباط الجوهرى بين جهد الخلية (Potential Cell) وتركيز الأنواع الكيميائية ظل غامضاً حتى تأسيس الديناميكا الحرارية.

المعادلة الجسرية: الطاقة الحرة لغييس

لنفترض تفاعل اختزال عام:



العلاقة بين تركيز النوع المؤكسد (O) والنوع المختزل (R) والطاقة الحرة (ΔG) هي حجر الزاوية الذي يربط الديناميكا الحرارية بالكيمياء الكهربائية، حيث O هو النوع المؤكسد، و R هو النوع المختزل، و n هو عدد الإلكترونات التي تتبادل بين O و R. العلاقة بين تركيز الأنواع المؤكسدة [O]، وتركيز الأنواع المختزلة [R]، والطاقة الحرة (ΔG [جول/مول]) تُعطى على النحو التالي:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln([R]/[O])$$

حيث R هو ثابت الغاز (٨.٣١٤٥ جول/مول كلفن)، و T درجة الحرارة بالكلفن.

تحويل الطاقة إلى جهد:

الجانب الأكثر أهمية هو أن تغير الطاقة الحرة لغييس (ΔG) (الذي يمثل الشغل غير التوسعي الأقصى الذي يمكن استخراجه من النظام) يمكن ربطه مباشرة بـ الجهد الكهربائي (E) (وهو القوة الدافعة للتيار):

$$\Delta G = -nFE$$

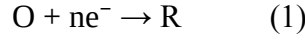
حيث E هو أقصى جهد بين قطبين، والمعروف أيضاً باسم الجهد الدارة المفتوحة أو جهد التوازن، والذي يكون موجوداً عندما لا يتدفق تيار عبر الخلية، و F هو ثابت فاراداي ($F = 96,485$ كولوم/مول). إذا كانت النشاطات للوصول والمنتج موحدة، وكان E للاتجاه الاختزالي، فيمكن كتابة المعادلة على شكل:

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

وفي هذه الحالة، يُعرف الجهد باسم الجهد القياسي للقطب (E^0 [فولت])، ويرتبط بتغير الطاقة الحرة القياسية (ΔG^0 [جول/مول]). ومن المهم ملاحظة أن السبب في وجود علامة ناقص في المعادلة هو أن جميع التفاعلات العفوية (أي التي يكون فيها $\Delta G^0 < 0$) سيكون لها جهد قياسي موجب ($E^0 > 0$). أما المعادلة الرياضية التي تصف العلاقة بين الجهد والتركيز لتفاعل خلية فهي أساس في الكيمياء الكهربائية وتعرف بمعادلة نرنست.

١.١.١ علاقات الجهد — من الديناميكا الحرارية إلى جوهر التفاعل الكهربائي

أظهر فاراداي مبكرًا العلاقة بين التيار وكمية المادة المتفككة خلال التحليل الكهربائي، إلا أن فهم اعتماد جهد الخلية على تراكيز الأنواع الكيميائية ظلّ غامضًا حتى تبلور علم الديناميكا الحرارية. لنبدأ بالنظر في تفاعل اختزال عام:



حيث: O النوع المؤكسد، R النوع المختزل، n عدد الإلكترونات المتبادلة. تصف العلاقة الحرارية بين تركيز الأنواع واختلاف طاقتها الحرة ΔG بالمعادلة:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[R]}{[O]} \quad (2)$$

حيث: (R) ثابت الغاز = ٨.٣١٤٥ جول/مول·كلفن، (T) درجة الحرارة بالكلفن.

الأهمية الجوهرية هنا تكمن في إمكان ربط نسبة التركيز بين الشكل المختزل والمؤكسد بالطاقة الحرة، ومن ثم بقيمة الجهد الكهربائي. يتجلى هذا الربط في معادلة فاراداي

$$\Delta G = -nFE \quad (3)$$

حيث: (E) هو جهد الخلية المفتوح أو جهد التوازن، (F) ثابت فاراداي = ٩٦٤٨٥.٣ كولوم/مول. وعند اشتراط أن نشاطات المواد في حالتها القياسية، يصبح:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (4)$$

وهو ما يعرف الجهد القياسي للقطب (E^0)، المرتبط مباشرةً بالطاقة الحرة القياسية (ΔG^0) ولعلّ العلامة السالبة في العلاقة ليست مجرد صدفة رياضية؛ بل تخبرنا أن كل تفاعل تلقائي ($\Delta G^0 < 0$) يمتلك جهدًا قياسيًا موجبًا ($E^0 > 0$) — انسجامٌ جميل بين الديناميكا الحرارية والكهروكيمياء. وأخيرًا، يمكن الحصول على العلاقة الكاملة بين الجهد وتركيز الأنواع، لتفاعل الخلية، عبر المعادلة الأساسية في هذا العلم: معادلة نرنست، الناتجة من دمج العلاقات (٢) إلى (٤).

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[R]} \quad (5)$$

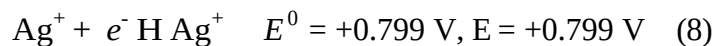
بالإضافة إلى استخدام الجهد القياسي (E^0)، يُمكن أيضًا تسجيل جهود التفاعل باستخدام القوة الدافعة الكهربائية (EMF) أو ($E [V]$). وقد تم اعتماد هذا الاصطلاح لتسهيل حساب جهود الخلية الناتجة عن نصفي تفاعل. في تفاعل الاختزال، يكون للجهد القياسي والقوة الدافعة الكهربائية نفس القيمة، بينما في نفس التفاعل المكتوب باتجاه الأكسدة (مثل التفاعل العكسي)، تكون إشارتهما متعاكستين. باستخدام مثال خلية يوديد الفضة، انظر إلى مخطط الخلية الكامل:

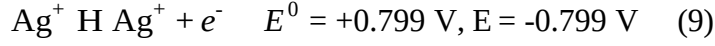


يتطلب حساب جهد الخلية للقوة الدافعة الكهربائية فقط إضافة قيم القوة الدافعة الكهربائية لكل نصف تفاعل، في حين يتطلب حساب جهد الخلية نفسه باستخدام الجهود القياسية استخدام الاتفاقية التالية:

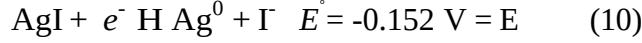
$$E^0_{cell} = E^0_{cathode} + E^0_{anid} \quad (7)$$

يمكن كتابة نصف تفاعل الأنود إما على هيئة اختزال (المعادلة (٨)) أو على هيئة أكسدة (المعادلة (٩)):





يعطى الجهد القياسي لتفاعل الأكسدة الأنودية في المعادلة (٩)، بينما الجهد القياسي لتفاعل الاختزال الكاثودي هو:



أولاً، سنستخدم قاعدة emf. تفاعل الأنود هو أكسدة، ولذلك يجب عكس إشارة الجهد القياسي لإعطاء القوة الدافعة الكهربائية. أما بالنسبة لتفاعل الكاثود، فهو اختزال، وبالتالي فإن القوة الدافعة الكهربائية هي نفسها الجهد القياسي. سيكون emf للخلية:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} + E_{\text{anid}} = -0.152 \text{ V} + (-0.799 \text{ V}) = -0.951 \text{ V}, \quad (11)$$

ونفس الحساب باستخدام قاعدة الجهد القياسي سيكون:

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} + E^{\circ}_{\text{anid}} = -0.152 \text{ V} + (-0.799 \text{ V}) = -0.951 \text{ V}, \quad (12)$$

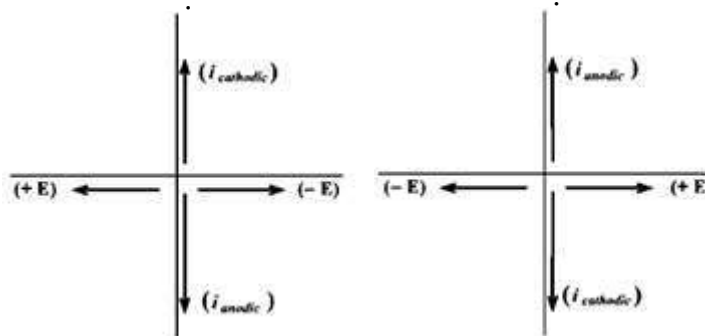
لذلك، النتيجة متساوية بغض النظر عن القاعدة المستخدمة. يمكننا أيضاً حساب التغير في الطاقة الحرة القياسية للتفاعل الصافي باستخدام المعادلة (٤):

$$\Delta G^0 = -(1)F(-0.951 \text{ V}) = +91.76 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (13)$$

تشير النتائج من المعادلتين (١.١٢) و(١.١٣) إلى أن هذا التفاعل الصافي غير تلقائي؛ لذلك فهو يحتاج إلى إدخال طاقة ليحدث.

لكل تفاعل في نصف الخلية جهد قياسي محدد يُبلغ عنه على أنه جهد تفاعل الاختزال مقابل قطب الهيدروجين العادي (NHE). في الخلية الكهربائية، يوجد نصف خلية يقابل قطب العمل (WE)، حيث تتم التفاعلات محل الدراسة، ونصف خلية مرجعي. عملياً يُقاس جهد الخلية على أنه الفرق بين جهدي نصف خلية قطب العمل ونصف خلية القطب المرجعي أو القطب المرجعي نفسه. القطب المرجعي النموذجي هو NHE، المعروف أيضاً باسم قطب الهيدروجين القياسي (SHE)، ويُعرّف، حسب الاتفاق، على أنه $V = 0.000$ لأي درجة حرارة. وعلى الرغم من أن NHE قلما يُستخدم لصعوبة تشغيله، فإن جميع الأقطاب التقليدية تُقاس بالرجوع إليه لتعريف جهدها المطلق (على سبيل المثال، قطب Ag/AgCl، مع 3M KCl، يمتلك جهداً مقداره 203mV مقابل NHE). في الممارسة العملية، تُذكر النتائج إما بأنها مقاسة مقابل قطب مرجعي محدد، أو تُحوّل إلى جهود مقابل NHE.

توجد العديد من الجداول التي تُدرج قيم E° لأكثر تفاعلات الأكسدة والاختزال شيوعاً. في البداية، كانت هذه الجداول تُشتق من بيانات الديناميكا الحرارية، ومع تقدم العلم أكدت هذه القيم في معظم الحالات من خلال التجارب الكهربائية الكيميائية.



شكل (١): اتفاقيات المخططات الفولتامتريّة الأمريكية (يسار) واتفاقيات IUPAC (يمين).

١.١.٢ اتفاقيات التيار Current conventions

كما ذكر سابقاً، صاغ فاراداي المصطلحات: أيون، أنود، وكاثود. فقد أطلق على الأنواع الفعالة في تجارب التحليل الكهربائي اسم أيونات، باستخدام كلمة يونانية تُترجم بشكل تقريبي إلى كلمة تائه أو متجول. لذلك، تُؤدّ التيارات الأنودية بواسطة الأنواع (الأيونات السالبة) المنتشرة (المتجولة) نحو الأنود، والتيارات الكاثودية بواسطة الأنواع (الأيونات الموجبة) المنتشرة نحو الكاثود. يُعرّف الأنود والكاثود حسب الاتفاق، بحيث يكون الأنود دائماً موقع الأكسدة، والكاثود موقع الاختزال. وتعتمد العلامات الرياضية للتيارات والجهود المقاسة عند الأنود والكاثود على نوع الخلية الكهربائية محل الدراسة. هناك تصنيفان أساسيان: الخلايا إما جلفانية، حيث تكون التفاعلات تلقائية (مثل البطاريات)، أو تحليلية كهربائية، حيث يُطبّق تيار أو جهد لقيادة تفاعل كيميائي. بالإضافة إلى ذلك، توجد اتفاقيتان متعارضتان للتحكم في التمثيل البياني لمخططات الجهد/التيار المدمجة، والمعروفة بالمخططات الفولتامتريّة (انظر شكل ١). كلتا الاتفاقيتين تضعان الجهد على المحور x، والتيار على المحور y. في الاتفاقية الأقدم، المعروفة بالاتفاقية البولاروغرافية أو الأمريكية، تقع الجهود الموجبة إلى يسار نقطة الأصل ويكون التيار الكاثودي موجباً، بينما تعتمد الجمعية الدولية للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) الاتفاقية المعاكسة، المعروفة أيضاً بالاتفاقية الأوروبية، حيث تقع الجهود الموجبة إلى يمين نقطة الأصل، وتكون التيارات الأنودية موجبة. ستُستخدم الاتفاقية الأمريكية (التيارات الكاثودية الموجبة والجهود السالبة إلى اليمين) في هذا الكتاب، ما لم يُذكر خلاف ذلك.

١.٢ المصطلحات (Terminology)

التعريفات المقدمة هنا تتبع بشكل عام تعليمات الاتحاد الدولي للكيمياء الكهربائية (IUPAC) (٢)، حيثما أمكن. توجد شروحات إضافية، حيث أن بعض المصطلحات لها معانٍ محددة في الكيمياء الكهربائية (Electrochemistry) (٣). الأنود **Anode**: الكترود حيث يحدث الأكسدة.

الالكترود المساعد (العَدَّادي) **(Auxiliary (Counter) Electrode)**: الكترود يساعد في تمرير التيار الذي يتدفق عبر الخلية؛ حيث ينتقل التيار بين الكترود العمل (WE) والالكترود المساعد (CE)؛ عادةً لا تحدث عمليات مهمة (تحت الدراسة) على سطح الالكترود المساعد؛ مثال: سلك البلاتين (Pt wire).

بطارية Battery: خلية جلفانية واحدة أو أكثر.

الكاثود Cathode: الكترود حيث يحدث الاختزال.

الجهد الكهربائي للخلية Cell Potential (E [V]): مجموع الجهود الكهربائية داخل خلية كيميائية كهربائية، والذي يأخذ بعين الاعتبار جميع عمليات الأكسدة والاختزال التي تحدث على الأقطاب الكهربائية.

² A. D. McNaught, A. Wilkinson, IUPAC, Compendium of Chemical Terminology: IUPAC Recommendations, Blackwell Science: Oxford, England; Malden, MA, USA, 1997.

³ A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley: New York, 2001

Chronoamperometry التأثير الزمني للتيار الكهربائي : طرق كيميائية كهربائية تستخدم خطوة جهدية وقرارات التيار مقابل الزمن.

خلية كيميائية كهربائية Electrochemical Cell: جهاز يتضمن وجود تيارات فارداية نتيجة تفاعلات كيميائية أكسدة واختزال؛ يمكن أن يكون خلية جلفانية، عندما تكون التفاعلات تلقائية، أو خلية إلكتروليتي، عندما تكون التفاعلات غير تلقائية.

الوسيط الكهربائي الكيميائي Electrochemical Mediator : المادة النشطة كهربائياً ذات الحركية السريعة التي تخضع لعملية اختزال أو أكسدة على القطب، مما ينتج تيار فارداي يمكن أن يعطي معلومات عن عملية ذات حركية بطيئة.

القطب الكهربائي Electrode: يمثل موصلًا كهربائيًا/شبه موصل في خلية كيميائية كهربائية؛ في الكيمياء الكهربائية، هو المرحلة الموصلة التي يحدث فيها انتقال الإلكترونات؛ يمكن أن يكون أنودًا أو كاثودًا.

خلية إلكتروليتي Electrolytic Cell: جهاز يستهلك الطاقة ويحول الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية؛ يتكون من قطبين على الأقل ومحلول إلكتروليتي؛ الكاثود يكون سالبًا مقارنة بالأنود؛ مثال: خلية التحليل الكهربائي (Electrolysis cell).

الجهد عند التوازن Equilibrium Potential (E_{eq} [V]): الجهد المقترن بقطب عندما تكون جميع عمليات الأكسدة والاختزال في حالة توازن؛ يكون التيار الصافي صفرًا تحت هذه الظروف، ويُعطى جهد القطب بواسطة معادلة نيرست (Nernst equation).

فارداي Faradaic: العمليات التي تشمل تفاعلات كيميائية أكسدة واختزال.

خلية وقود Fuel Cell: جهاز مشابه لخلية جلفانية يُستخدم لتحويل الطاقة الكيميائية إلى كهرباء، ويعتمد على إمداد مستمر من المواد الكيميائية من خارج الخلية؛ مثال: خلية H_2-O_2 .

خلية جلفانية أو فولطانية Galvanic (Voltaic) Cell: جهاز ذاتي التشغيل يُنتج الكهرباء من خلال الطاقة الكيميائية؛ محدود بمدى توفر المواد الكيميائية داخل الجهاز؛ يتكون من قطبين (أنود وكاثود) ومحلول إلكتروليتي؛ الكاثود يكون موجبًا مقارنة بالأنود.

نصف خلية Half-cell: حجرة الأنود أو الكاثود في خلية كيميائية كهربائية، بما في ذلك جميع التفاعلات التي تحدث عند ذلك القطب.

نصف تفاعل Half-reaction: تفاعل أكسدة أو اختزال يحدث في نصف خلية، إما عند الأنود أو الكاثود.

القطب غير القابل للقطبية المثالي Ideal Non-polarizable (Depolarized) Electrode: نوع من الأقطاب لا يتغير جهوده عند مرور التيار؛ مثال: قطب مرجعي (Reference Electrode).

القطب القابل للقطبية المثالي Ideal Polarizable (Polarized) Electrode (IPE): نوع من الأقطاب يُظهر تغيرًا كبيرًا في الجهد مقابل تغير بسيط في التيار؛ مثال: WE (القطب العامل).

الواجهة/الوصل Interface: في خلية كهربائية، تمثل الموقع الذي تتلامس فيه طوران متميزان: صلب-سائل (القطب-المحلول)، أو سائلان بتركيزات و/أو تراكيب مختلفة (القطب المرجعي-المحلول).

نيرستياني Nernstian: عملية أكسدة واختزال عكسية تتبع معادلات التوازن.

غير فارداي Non-faradaic: العمليات التي تتبع قانون أوم؛ تشمل جميع العمليات التي تحدث عند القطب (باستثناء التفاعلات الكيميائية) وتُعنى بالتوصيلية المحلولة والشحن السعوي (Capacitive charging).

القطب المعياري للهيدروجين (Normal/Standard Hydrogen Electrode (NHE/SHE): هو القطب المرجعي القياسي؛ تُشار إليه جميع الجهود القياسية؛ جهوده تساوي ٠.٠٠٠ فولت. الأكسدة Oxidation: العملية التي يفقد فيها نوع كيميائي إلكترونًا أو أكثر؛ عكس الاختزال.

النوع الكيميائي المؤكسد / العامل المؤكسد / المؤكسد (Oxidized Species/Oxidizing Agent/Oxidant): النوع الكيميائي الذي يخضع لعملية الاختزال، مما يمكن من أكسدة نوع آخر. الجهد فوق المحتمل (Overpotential (η V): انحراف جهد القطب/الخلية عن قيمته عند التوازن، يُحسب ك $\eta = E - E_{eq}$ ؛ ويمكن أن يكون موجبًا أو سالبًا.

القياس المحتمل Potentiometry: طرق كيميائية كهربائية تستخدم تيارات قريبة من الصفر وقرءات جهد الخرج مقابل الزمن، باستخدام معادلة نيرست لتحديد تراكيز المادة التحليلية. الأكسدة والاختزال Redox: عملية تشمل كل من الاختزال والأكسدة. زوج الأكسدة والاختزال Redox Couple: النوع الكيميائي الذي يمتلك حالتين أكسدة على الأقل، ويمكن أن يعمل إما كمادة مخفضة أو كمادة مؤكسدة (حسب حالة الأكسدة)؛ مثال: Fe^{3+}/Fe^{+2} .

النوع الكيميائي المختزل / العامل المختزل (Reduced Species/Reducing Agent/Reductant (R): النوع الكيميائي الذي يخضع لعملية الاختزال، مما يمكن من تقليل نوع آخر. الاختزال Reduction: العملية التي يكتسب فيها نوع كيميائي إلكترونات؛ عكس الأكسدة.

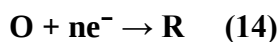
القطب المرجعي (Reference Electrode (RE): قطب يمكنه الحفاظ على جهد ثابت تحت ظروف تجريبية متغيرة؛ يُشار إلى جهد WE مقارنة بجهد RE؛ عادةً يكون الأنود في الخلايا الكهربائية الكيميائية؛ مثال: NHE. الجهد القياسي للاختزال (Standard Reduction Potential (E_0 [V vs. NHE]): يُعرف بأنه جهد نصف تفاعل الاختزال عند القطب، بالنسبة إلى NHE؛ لكل زوج أكسدة واختزال جهد قياسي ثابت.

الإلكتروليت الداعم Supporting Electrolyte: مادة أيونية (عادة ملح) موجودة في المحلول لضمان توصيله الكهربائي؛ مثال: KCl. يُقلل الإلكتروليت الداعم من تأثيرات الهجرة في المحلول؛ لا يخضع لعمليات أكسدة واختزال، وتُسمى أيوناته أحيانًا الأيونات المتفرقة (Spectator Ions). أحيانًا يُشار إليه ببساطة بالإلكتروليت. الطيف الكهربائي Voltammetry: طرق كيميائية كهربائية تستخدم تصعيد جهد (مثل الزيادة أو النقصان مع الوقت) وتُظهر التيار الناتج مقابل الجهد.

القطب العامل / قطب المؤشر (Working Electrode (WE) / Indicator Electrode: القطب الذي تحدث عنده عمليات الأكسدة والاختزال قيد الدراسة؛ عادةً يكون كاثودًا؛ مثال: قطب انتقائي للأيونات أو معدن نبيل (Noble Metal).

١.٣ المعادلات الأساسية (Fundamental Equations)

القدرة على التنبؤ بكيفية سلوك نظام معين تحت ظروف محددة مهمة جدًا للكيميائيين الكهربائيين الممارسين. وفي هذا الصدد، فإن المعادلات الأساسية الموضحة في هذا القسم تكون ذات فائدة كبيرة. دعونا ندرس حالة عملية أكسدة واختزال بسيطة:



١.٣.١ معادلة نيرست (Nernst Equation)

تحل معادلة نيرست (Nernst Equation) جهد خلية كيميائية كهربائية تحتوي على نظام عكوس (Reversible System) ذو حركية سريعة، وهي صالحة فقط عند التوازن (Equilibrium) وعلى سطح القطب الكهربائي (Surface of the Electrode):

$$E = E'^{\circ} + \frac{RT}{nf} \ln \frac{C_O^*}{C_R^*} \quad (15)$$

ويمكن التعبير عنها أيضًا على النحو التالي:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nf} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (16)$$

حيث أن:

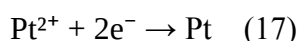
- E'_0 [فولت (V)] هو الجهد الرسمي (Formal Potential)

- E_0 [فولت (V)] هو الجهد القياسي (Standard Potential)

- a [مول/لتر (mol L⁻¹)] هو النشاط (Activity)

افتراض شائع هو تجاهل معاملات النشاط (Activity Coefficients)، مما يؤدي إلى أن $E_0 = E'_0$. المعادلة (16) تأخذ في الاعتبار معاملات النشاط للنوعين O و R. قيم الجهد الرسمي تعتمد على طبيعة المذيب (Solvent) والإلكتروليت الداعم (Supporting Electrolyte).

إذا اعتبرنا تفاعل الاختزال لمحلول البلاتين (Pt²⁺) بتركيز ١ مللي مول/لتر عند قطب بلاتين صلب:



فيمكننا تطبيق معادلة نيرست لحساب فرق الجهد عبر هذا النظام؛ حيث أن الشكل المختزل هو مادة صلبة وله نشاط موحد (Unity Activity)، وتركيز المحلول المخفف جدًا (١ مللي مول/لتر) يساوي النشاط، وبالتالي يمكننا كتابة:

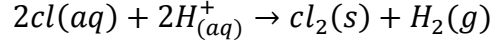
$$E = 1.188 \text{ V} + \frac{RT}{2f} \ln \frac{0.001}{1} = 1.099 \text{ V} \quad (18)$$

مثال رقم (١):	حساب Q
مثال	
للمعادلة التالية وضح كيف يتم حساب Q	
$Cu_{(s)} + 2Ag^+(aq) \rightarrow Cu_{(aq)}^{+2} + 2Ag_{(s)}$	

الحل : لا تحسب فعالية المواد الصلبة والنقية لأنها تساوي (1) واحد لذا فإن Q

$$Q = \frac{acu^{+2}}{(a.Ag^+)^2}$$

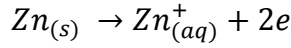
مثال: للغازات



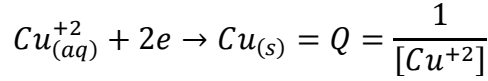
$$Q = \frac{aCl_2 aH_2}{(aCl^-)^2 (aH^+)^2} \text{ or } \frac{P_{Cl_2} P_{H_2}}{(aCl^-)^2 (aH^+)^2}$$

ملاحظة:

يمكن استخدام التراكيز المولارية بدلالة الفعالية (M= mol/L) ونرمز لها بالرمز []



$$Q = \frac{[zn^{+2}]}{[zn_{(s)}]} = \frac{[Zn^{+2}]}{1} = [zn^{+2}]$$



ملاحظة

عند حل المسائل التي تعتمد على معادلة نيرنست (عند درجة حرارة 25°C) فإننا نستخدم المعادلات التالية:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln Q \text{ or } E = E^\circ - \frac{0.0592}{z} \log Q$$

تطبيقات حسابية لمعادلة نيرنست

١ - لقياس جهد القطب.

٢ - لقياس جهد الخلية.

ملاحظة:

عند الظروف القياسية $\ln Q = 0$ وبالتالي $\frac{RT}{2F} \ln Q = 0$ وهذا يعني $E_{cell} = E^\circ$ اي ان جهد الخلية يساوي

جهد القياسي وعليه فإن $E = E^\circ$

أما إذا كانت الظروف غير قياسية $\ln Q \neq 0$ لذا فإن معادلة نيرنست تصبح بالشكل التالي

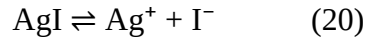
$$E_{cell} = E_{cell}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln Q$$

١.٣.٢ ثابت التوازن (Equilibrium constant)

يمكن ربط تغير الطاقة الحرة (ΔG°) في الشكل المعبر عنه في المعادلة ($\Delta G^\circ = -nFE^\circ$) بثابت التوازن (K)، مع افتراض النشاط الموحد للإلكترونات:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (19)$$

تُعد هذه العلاقة مثلاً على قوة الكيمياء الكهربائية. يمكن لقياس تجريبي واحد، مثل E_0 ، أن يُستخدم مباشرة لحساب K. على سبيل المثال، يمكن أن يُستخدم خلية تتكون من قطب فضة وقطب فضة مطلية بالفضة اليودية الصلب (Solid Silver Iodide) لتحديد حاصل التشبع (Ksp) لفضة اليوديد. للتفاعل الكيميائي الصافي للخلية:



حيث أن AgI هو مادة صلبة، فإن K يكون K_{sp} . بالنظر إلى أن جهد الخلية هو -0.951 فولت، وأن التفاعل يتضمن إلكترون واحد، ومن خلال المعادلة $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ نجد أن:

$$\Delta G^\circ = - (1) F (-0.951 \text{ V}) = (0.951 \text{ V}) F \quad (21)$$

يمكن بعد ذلك استبدال قيمة التغير في الطاقة الحرة (ΔG°) في المعادلة (19) وحساب K_{sp} عند درجة حرارة 25°C كما يلي:

$$K_{sp} = e^{-(0.951 \text{ V})F/RT} \approx 8.3 \times 10^{-17} \quad (22)$$

تعيين ثابت التوازن "Ka": Determination of Equilibrium constant

إن معرفة القوة الدافعة الكهربائية E_{cell}° يساعد في إيجاد ΔG° وبالتالي معرفة ثابت الاتزان Ka حيث أن

$$\Delta G^\circ = -RT \ln ka$$

ونحن نعلم أن

$$\Delta G^\circ = -nf E_{cell}^\circ$$

وبربط المعادلتين

$$nf E_{cell}^\circ = RT \ln ka$$

$$\therefore \ln ka = \frac{nf E_{cell}^\circ}{RT}$$

وإن Ka يساوي

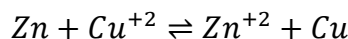
$$Ka = \exp(nf E_{cell}^\circ / RT)$$

وثابت التوازن الذي يمكن أن يعين من قياسات E_{cell}° هو ثابت توازن تفاعلات الأكسدة والاختزال (ka، (redux) ثابت التوازن، حاصل الإذابة ksp وثابت التأين الحامض ka وثابت تأكسد القاعدة kb.

تعيين ثابت التوازن

مثال رقم (٢):

مثال: في تفاعل أكسدة - اختزال التالي:



$$E_{Cu^{+2}/Cu}^{\circ} = 0.34 \quad E_{Zn^{+2}/Zn}^{\circ} = -0.76$$

أوجد ثابت التوازن ka ؟

الحل :

$$E_{cell}^{\circ} = E_R - E_L$$

$$= 0.34 - (-0.76)$$

$$E_{cell}^{\circ} = 1.1v \rightarrow v = J/c$$

$$\ln ka = \frac{nfE_{cell}^{\circ}}{RT}$$

$$\ln ka = \frac{2(96500C \text{ mol}^{-1}) \left(\frac{1.1J/C}{C^{-1}} \right)}{8.314J \text{ mol}^{-1}K^{-1}(298K)}$$

$$ka = 1.5 \times 10^{37}$$

$$\therefore ka = \frac{a_{Zn^{+2}}}{a_{Cu^{+2}}} = 1.5 \times 10^{37}$$

س: هل بإمكان الزنك إذاحة النحاس في محلول $MgSO_4$ و $CuSO_4$.

$$E_{Cu^{+2}/Cu}^{\circ} = 0.3370 . E_{Mg^{+2}/Mg}^{\circ} = -2.37g . E_{Zn^{+2}/Zn}^{\circ} = -0.763$$

ج/ نلاحظ ان قطب الخارصين أكثر سالبيه (أقل جهد اختزال) من قطب النحاس الاختزالي ولهذا يمكن للزنك أن يزيح النحاس من المحلول (الزنك يتأكسد فيزيح ايونات النحاس لكي يختزل عنصر النحاس) ولا يمكن للزنك ان يزيح المغنيسيوم في المحلول لأن جهد اختزاله أكبر واقل سالبيه .

١.٣.٣ التيار المقيد بنقل الكتلة Mass-transfer limited current

يعبر عن التيار المقيد بنقل الكتلة (i_l) Mass-transfer limited current [أمبير (A)] بواسطة المعادلة التالية:

$$i_l = nFAC \quad (23)$$

حيث أن:

C - [مول/سم³ (mol cm⁻³)] تمثل تركيز النوع الكيميائي النشط كيميائياً (Electrochemically Active Species) الذي يُحول عند القطب؛ وإذا تم تحويل كامل المادة، فإن C يساوي التركيز الكلي الابتدائي (C*).
- إذا علمنا أن المادة (C* = 20 mM) تتفاعل تمامًا عند قطب مساحته A = 0.1 سم²، وتشارك في عملية تشمل انتقال n = 2 إلكترون، وأن المحلول يُحرك بطريقة تضمن معامل نقل الكتلة m = 0.01 سم/ث، فإننا يمكن أن نحسب قيمة التيار المقيد بنقل الكتلة (i_l) ويكون حوالي ٤ مللي أمبير (mA).

١.٣.٤ معادلة كوتريل (Cottrell Equation)

تم اشتقاق معادلة كوتريل (Cottrell Equation) من قانون فيك الثاني (Fick's Second Law of Diffusion) وتتوقع تغير التيار مع الزمن عند تطبيق خطوة جهد (Potential Step) في ظروف تركيز كبير (Large

(Overpotential). لتكون هذه المعادلة صالحة، يجب أن يكون التيار محدودًا بواسطة الانتشار (Diffusion) للنوع الكيميائي (O) إلى سطح القطب، ويجب أن يكون الحل غير ممزوج (Unstirred). يجب أن يكون الجهد الزائد (Overpotential) كبيرًا بما يكفي لضمان استنفاد سريع للنوع الكيميائي (O) عند سطح القطب، بحيث يكون التفاعل مسيطرًا عليه بالانتشار إلى القطب. تُستخدم هذه المعادلة غالبًا في طرق خطوة الجهد مثل الكرونوأمبيرومي (Chronoamperometry) الذي سوف نتطرق إليه بفصل لاحق):

$$i(t) = \frac{n F A D_O^{1/2} C_O^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (24)$$

حيث أن:

- D_O [سم²/ث] هو معامل الانتشار (Diffusion coefficient) للنوع O،

- A [سم²] هو مساحة القطب (Electrode Area).

عند وجود محلول غير متأثر، وعند تطبيق خطوة جهد تؤدي إلى تفاعل على السطح، فإن التيار يتناقص وفقًا لمعادلة كوتريل. كمثال، يمكن تحديد معامل الانتشار لنوع كيميائي نشط كيميائيًا (O) بتركيز ابتدائي 0.1M، يخضع لعملية اختزال إلكترون واحد عند قطب بقطر 1 مم، حيث يتناقص التيار إلى قيمة محدودة بالانتشار تساوي ٦٨ ميكروأمبير بعد ٢ ثوانٍ. وعند تطبيق معادلة كوتريل، من المهم ملاحظة أن التركيز يجب أن يُحول إلى mol/cm³ (في حالتنا، 0.1M يُعادل 10⁻⁴ mol/cm³).

مساحة القطب هي ٧.٨٥ × ١٠^{-٣} سم²، ويمكن حساب معامل الانتشار كما يلي $D = 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{sec}$.

١.٣.٥ قانون أوم والوحدات الكهربائية (Ohm's Law and Electrical Units)

تخضع المحاليل الإلكتروليتية (Electrolytic Solutions)، مثل الموصلات المعدنية، لقانون أوم (Ohm's Law)، الذي يحدد العلاقة بين التيار الكهربائي (Electric Current)، والجهد (Voltage)، والمقاومة (Resistance):

$$I = E / R$$

حيث:

- I = التيار (Current)، ويُقاس بوحدة الأمبير (Ampere - A).
- E = القوة الدافعة الكهربائية (Electromotive Force - Voltage) عبر الموصل، وتُقاس بوحدة الفولت (Volts - V).
- R = مقاومة الموصل (Resistance of the Conductor)، وتُقاس بوحدة الأوم (Ohms - Ω).

- الأمبير (Ampere - A): هو التيار الذي يرسب 0.0001118 جرام من الفضة في الثانية من محلول نترات الفضة.
- الأوم (Ohm - Ω): هي مقاومة عمود من الزئبق يبلغ طوله 1.063 meters وتبلغ مساحته المقطعية كتلة قدرها 14.452×10^{-13} kilograms عند 0°C.
- الفولت (Volt - V): هو فرق الجهد (Potential Difference) المطلوب لدفع تيار قيمته واحد أمبير عبر مقاومة قيمتها واحد أوم.

وحدة النظام الدولي للشحنة الكهربائية: كولوم (Coulomb - C)

وفقاً للنظام الدولي للوحدات (SI - International System of Units)، تُقاس الشحنة الكهربائية بوحدة الكولوم (C).

- كولوم (C): هو كمية الكهرباء (Quantity of Electricity) التي ينقلها تيار قيمته واحد أمبير في ثانية واحدة. تُحسب باستخدام الصيغة:

$$Q = It$$

حيث:

➤ Q = الشحنة الكهربائية بوحدة الكولوم.

➤ I = التيار بوحدة الأمبير.

➤ t = الزمن بالثواني.

١.٣.٦ فاراداي (Faraday - F)

يربط قانون فاراداي الشحنة الكلية، Q [كولوم (C)]، المارة عبر خلية بكمية المنتج، N [مول (mol)]:

$$Q = n F N \quad (25)$$

حيث أن F هو ثابت فاراداي، $F = 96,485.3 \text{ C/mol}$ ، و n هو عدد الإلكترونات المنقولة لكل مول من المنتج. يمكن استخدام قانون فاراداي في العديد من التطبيقات، مثل الكيمياء الكهربائية (Electrogravimetry) لتحديد كمية المادة المودعة عند القطب، والكولومتري (Coulometry) لتحديد إجمالي كمية الكهرباء اللازمة للتحليل الكهربائي الكامل لمركب؛ كما يمكن استخدامه أيضاً لمعرفة عدد الإلكترونات المشاركة في عملية كهروكيميائية. لخفض مول واحد من مادة متفاعلة عامة وفقاً للمعادلة $(O + ne^- \rightarrow R)$ ($n = 1$)، نحتاج إلى تمرير شحنة إجمالية تساوي:

$$Q = 9.65 \times 10^4 \text{ C}$$

عندما تمرر تياراً بقيمة ٢ أمبير لمدة ٣ ساعات خلال محلول يحتوي على أيونات نحاس، فإننا قادرون على جمع ٧.١١ غرام من النحاس النقي.

وحدة أخرى للشحنة الكهربائية تُستخدم في الحسابات الكهروكيميائية هي فاراداي (Faraday)، ويُرمز لها بـ F .

- فاراداي = $96,478 \text{ C/mol}$ ، وغالباً ما يتم تقريبها إلى $96,500 \text{ C}$.
 - تمثل الشحنة الكهربائية لكل مول من الإلكترونات (Electric Charge per Mole of Electrons).
- العلاقة بين فاراداي وعدد أفوجادرو (Relationship Between Faraday and Avogadro's Number)
- لفهم العلاقة بين ثابت فاراداي (Faraday's Constant) وعدد أفوجادرو (Avogadro's Number)، ضع في اعتبارك ما يلي:

• شحنة الإلكترون الواحد $\approx (1.6 \times 10^{-19}) \text{ C}$

• ثابت فاراداي $= 96,478 \text{ C/mol}$

وبالتالي:

$$\frac{\text{Faraday}}{\text{Charge of one electron}} = \text{Avogadro's number}$$

$$\frac{96.478}{1.6 \times 10^{-19}} = 6.023 \times 10^{23}$$

تتوافق هذه القيمة مع عدد أفوجادرو (Avogadro's Number)، وهو عدد الإلكترونات لكل مول.

قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي (Faraday's Laws of Electrolysis)

في عام ١٨٣٠، أرسى العالم مايكل فاراداي (Michael Faraday) العلاقة الكمية بين كمية المادة (Amount of Substance) المترسبة أو المحررة عند القطب أثناء التحليل الكهربائي (Electrolysis) وبين كمية الشحنة الكهربائية (Amount of Electric Charge) المارة عبر الخلية الإلكتروليتية (Electrolytic Cell). وقد وضع عمله الأساس للكيمياء القياسية الكهروكيميائية (Electrochemical Stoichiometry).



Michael Faraday
(1791–1867)

مايكل فاراداي (Michael Faraday 1791–1867)

كان مايكل فاراداي أحد أكثر الكيميائيين والفيزيائيين تأثيراً في القرن التاسع عشر. على الرغم من حصوله على القليل من التعليم الرسمي والتدريب الرياضي المحدود، فقد قدم فاراداي مساهمات رائدة (Groundbreaking Contributions) في مجالات الكهرومغناطيسية (Electromagnetism) والكيمياء الكهربائية (Electrochemistry) من خلال مهاراته التجريبية الاستثنائية، وفصله العميق، وفهمه البديهي للظواهر الطبيعية.

المساهمات الرئيسية (Key Contributions):

من بين أهم إنجازات فاراداي صياغة قوانين التحليل الكهربائي (Formulation of the Laws of Electrolysis)، والمعروفة الآن باسم قوانين فاراداي (Faraday's Laws). تصف هذه القوانين كمياً العلاقة بين كمية الشحنة الكهربائية (Amount of Electric Charge) المارة عبر إلكتروليت وكمية المادة (Amount of Substance) المترسبة أو المحررة عند الأقطاب. وضع عمله الأساس للكيمياء الكهربائية الحديثة وساعد في سد الفجوة بين الكيمياء والكهرباء.

الإرث العلمي (Scientific Legacy):

- كان تجريبياً لامعاً (Brilliant Experimentalist)، ومعروفاً بعمله المخبري الدقيق وقدرته على تصميم تجارب أنيقة.
- كان أيضاً معلماً ومُتواصلًا موهوباً (Gifted Teacher and Communicator)، حيث ألقي محاضرات عامة ألهمت أجيالاً من العلماء والناس العاديين على حد سواء.
- على الرغم من افتقاره للأدوات الرياضية المتقدمة، كانت رؤى فاراداي المفاهيمية (Faraday's Mathematical Conceptual Insights) عميقة جداً لدرجة أنها أثرت لاحقاً على الصيغ الرياضية (Mathematical Formulations) لـ جيمس كليرك ماكسويل (James Clerk Maxwell)، الذي ترجم أفكار فاراداي إلى لغة نظرية المجال (Field Theory).

ثابت فاراداي (The Faraday Constant):

تكريماً لمساهماته، سُميت وحدة الشحنة الكهربائية لكل مول من الإلكترونات—ثابت فاراداي (Faraday - F) Constant) —باسمه. وهي تمثل إجمالي الشحنة الكهربائية (Total Electric Charge) التي يحملها مول واحد من الإلكترونات وتبلغ تقريباً: $F = 96,485 \text{ C/mol}$. هذا الثابت أساسي في الكيمياء الكهربائية ويظهر في معادلات مثل معادلة نيرنست (Nernst Equation) وقوانين فاراداي (Faraday's Laws).

١. قانون فاراداي الأول للتحليل الكهربائي (Faraday's First Law of Electrolysis)

التعريف: كتلة المادة المترسبة أو المحررة عند القطب أثناء التحليل الكهربائي تتناسب طردياً (Directly Proportional) مع كمية الشحنة الكهربائية (Quantity of Electric Charge) المارة عبر الإلكتروليت. الصيغة الرياضية (Mathematical Expression):

$$m = KQ$$

حيث:

- m = كتلة المادة المترسبة (بالجرام).
- Q = إجمالي الشحنة الكهربائية المارة (بالكولوم).
- K = المكافئ الكهروكيميائي (Electrochemical Equivalent - E_{eq})، وهو ثابت التناسب.

المكافئ الكهروكيميائي (Electrochemical Equivalent - E_{eq})

يمكن التعبير عن المكافئ الكهروكيميائي بالصيغة التالية:

$$E_{eq} \text{ or } k = \frac{Aw}{Zf} \text{ or } \frac{M. wt}{zf}$$

حيث:

- Aw = الوزن الذري (Atomic Weight) (للمعادن مثل Cu, Ag).
- Mwt = الوزن الجزيئي (Molecular Weight) (للغازات مثل H_2 , O_2 , I_2).
- z = عدد الإلكترونات المنقولة (Number of Electrons Transferred) لكل أيون (التكافؤ - Valency).
- F = ثابت فاراداي (Faraday's Constant) $\approx 96,478 \text{ C/mol}$ (غالباً ما يُقرب إلى $96,500 \text{ C/mol}$).

تعريف الوحدات (Unit Definitions):

- كولوم (C): كمية الكهرباء التي ينقلها تيار حوالي أمبير واحد في ثانية واحدة.
- أمبير (A): التيار الذي يرسل 0.001118 grams من الفضة في الثانية من محلول نترات الفضة. (لاحظ أن هذا يختلف قليلاً عن التعريف المذكور سابقاً، حيث تم اختصار الرقم 0.001118 إلى 0.001118 هنا).

الصيغة الموسعة باستخدام التيار والزمن (Extended Formula Using Current and Time)

بما أن $(Q = I \cdot t)$ ، يمكن أيضاً كتابة قانون فاراداي الأول على النحو التالي:

$$\therefore m = \frac{A_w \cdot I \cdot t}{z \cdot f} \quad \text{or} \quad m = \frac{m.wt, I \cdot t}{Z \cdot f}$$

حيث:

➤ (I) = التيار بوحدة الأمبير.

➤ (t) = الزمن بالثواني.

➤ (m) = كتلة المادة المترسبة أو المحررة.

كيفية حساب المكافئ الكهروكيميائي (How to Calculate the Electrochemical Equivalent)

يعتمد حساب المكافئ الكهروكيميائي (K) على قانون فاراداي الأول، الذي ينص على أن:

$$E_{eq} \text{ or } k = \frac{E_w}{f} \quad E_w = \text{equivalent weight}$$

$$E_w = \frac{A_w}{z} \quad \text{or} \quad \frac{M. wt}{z}$$

ويمكن تعريف المكافئ الكهروكيميائي (K) بأنه كتلة المادة المترسبة أو المحررة لكل وحدة شحنة (جرام/كولوم):

$$\therefore K = \frac{A_w}{z} \quad \text{or} \quad \frac{M. wt}{z}$$

مسائل تطبيقية على قانون فاراداي الأول

مثال (٣): حساب المكافئ الكهروكيميائي

في حوالي ١٩٧٨ جرام من النحاس تم ترسيبه بواسطة تيار مقداره (٠.٢ أمبير) في ٥٠ دقيقة ما هو المكافئ الكهروكيميائي؟

الحل:

الحل:

$$m = k Q \quad I = 0.2 A, \quad m = 0.1978 \text{ gm}$$

➤ $t = 50 \text{ mint} \times 60 = \text{second}$

$$Q = It$$

➤ $Q = 0.2 \times 50 \times 60 = 600 \text{ c}$

$$\therefore k = \frac{m}{Q}$$

$$K = \frac{0.1978 \text{ gm}}{600} = 0.000346$$

مثال (4):

حساب تركيز محلول (Concentration of a Solution)

أخذ ٥٠٠ مل من محلول Cu^{+2} ، وترسب باستخدام تيار كهربائي شدته ١,٥ أمبير لمدة ساعتين. أوجد تركيز

المحلول.
الحل :
الحل:
معادلة التفاعل:
$\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}$
حساب عدد المكافئات (Eq, Number of Equivalents):
$\text{Eq.} = \frac{i \times t}{f}$
$\text{Eq.} = \frac{1.5 \times (2 \times 60 \times 60) \text{Sec.}}{96500} = 0.112 \text{eq}$
حساب العيارية (N, Normality) (بوحدة eq/L):
$N = \frac{\text{Eq.}}{V} = \frac{0.112 \text{eq}}{500 \times 10^{-3}} = 0.224 \text{eq.L}^{-1}$
حساب التركيز المولي (M, Molarity) (بوحدة mol/L):
$N = z M \rightarrow M = \frac{N}{z} = \frac{0.224}{2} = 0.112 \text{mol.L}^{-1}$

مثال (٥):
حساب كمية الكهرباء من عدد معين من الإلكترونات
المسألة: احسب كمية الكهرباء الناتجة من ٢ مول من الإلكترونات؟
الحل :
$Q = n(\text{e}^{-}) \times F$
$Q = 2 \times 96500 = 193000 \text{ Coloumb}$

قانون فاراداي الثاني للتحليل الكهربائي (Faraday's Second Law of Electrolysis)
يُنشئ قانون فاراداي الثاني علاقة تناسبية (Proportional Relationship) بين كتلة مادة مترسبة أو محررة عند القطب ووزنها المكافئ (Equivalent Weight)، عندما يتم تمرير نفس كمية الشحنة الكهربائية (Same Quantity of Electric Charge) عبر محاليل إلكتروليتيّة مختلفة.

نص القانون (Statement of the Law)

لكمية معينة من الشحنة الكهربائية، تكون كتلة المادة المترسبة أو المحررة عند القطب تتناسب طردياً (Directly Proportional) مع وزنها المكافئ (Equivalent Weight). وهذا يعني أنه إذا مرت نفس كمية الكهرباء عبر

إلكتروليات مختلفة، فإن عدد المكافئات (Eq) للمواد المترسبة أو المحررة عند الأقطاب سيكون متساوياً، بغض النظر عن المادة.

التمثيل الرياضي (Mathematical Representation)

لنفترض أن:

- m = كتلة المادة المترسبة (بالجرام).
 - Q = الشحنة الكهربائية المارة (بالكولوم).
 - F = ثابت فاراداي $\approx 96,485 \text{ C/mol}$.
 - M = الكتلة المولية (الوزن الجزيئي أو الذري).
 - z = عدد الإلكترونات المنقولة لكل أيون (التكافؤ).
- يكون الوزن المكافئ (Equivalent Weight) هو: M/z .
- والشحنة الكهربائية المطلوبة لترسيب مكافئ واحد هي:

$$Q = f \times Eq$$

وبالتالي، تكون الكتلة المترسبة هي:

$$m = \frac{m \cdot I \cdot t}{Z \cdot f}$$

أو باستخدام المكافئ الكهروكيميائي (K):

$$m = k \cdot Q$$

حيث:

- K = المكافئ الكهروكيميائي (جرام لكل كولوم).
- I = التيار بالأمبير.
- t = الزمن بالثواني.

المكافئات الكهروكيميائية للعناصر الشائعة (Electrochemical Equivalents of Common Elements)

• الفضة (Ag): $k = 0.0001118 \text{ g/C}$

• النحاس (Cu): $k = 0.0003294 \text{ g/C}$

بمعرفة الكتلة المترسبة (m) والمكافئ الكهروكيميائي (K)، يمكن للمرء حساب إجمالي الشحنة الكهربائية (Q) المارة عبر المحلول:

$$Q = m/k$$

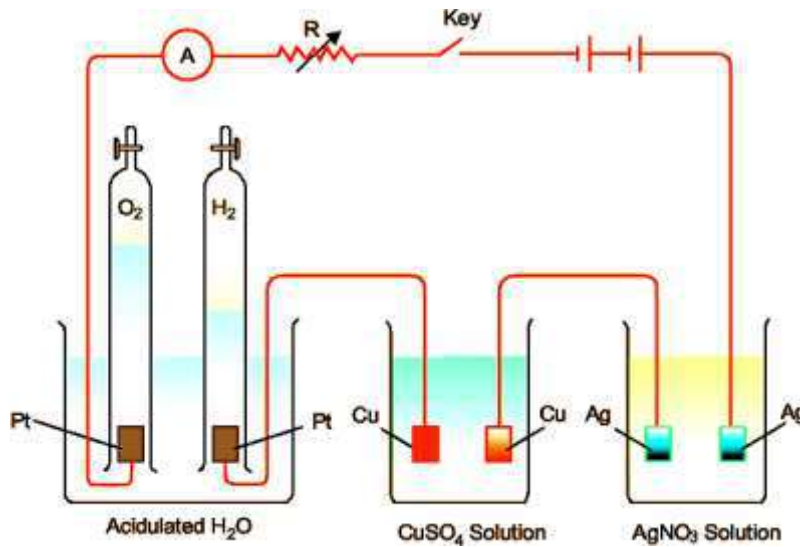
يُعد قانون فاراداي الثاني ضرورياً للتحليل الكهروكيميائي الكمي، مما يتيح حسابات دقيقة للكتلة المترسبة، والشحنة المطلوبة، وعلاقات التيار-الزمن عبر الإلكترونات المختلفة.

التحقق من قانون فاراداي الثاني للتحليل الكهربائي (Verification of the Second Law of Electrolysis)

(Electrolysis)

وفقاً لهذا القانون، عندما يتم تمرير نفس كمية الكهرباء (Same Quantity of Electricity) عبر محاليل إلكتروليتية مختلفة، تكون كتل المواد المترسبة على الأقطاب تتناسب طردياً (Directly Proportional) مع مكافئاتها الكيميائية (Chemical Equivalents).

للتحقق من القانون، نأخذ ترتيباً من النوع الموضح في الشكل ١٤.٢. يتم تمرير نفس كمية الكهرباء عبر ثلاثة أجهزة كولومترية (Three Coulometers) (تم استبدال مصطلح 'كولومتر' الآن بالمصطلح الأقدم 'فولتامتر' - Voltmeter) تحتوي على محلول H_2SO_4 المخفف (H_2SO_4 dilute)، و $CuSO_4$ ، و $AgNO_3$ على التوالي. هذه الأجهزة الكولومترية مجهزة بأقطاب من البلاتين (Platinum)، والنحاس (Copper)، والفضة (Silver). كما هو موضح في الشكل (٢).



الشكل (٢): توضيح قانون فاراداي الثاني للتحليل الكهربائي.

كتل الهيدروجين والنحاس والفضة (Masses of Hydrogen, Copper, and Silver) المترسبة/المتحررة عند الأقطاب السالبة (Cathodes) المعنية تكون بنسبة أوزانها المكافئة (Ratio of their Equivalent Weights).

(Weights). أي أن:

الوزن المكافئ للهيدروجين = الوزن المكافئ للنحاس = الوزن المكافئ للفضة المترسبة

من هذه التجربة، يمكننا حساب كتلة الهيدروجين والنحاس والفضة المترسبة عند أقطابها السالبة بواسطة ١ coulomb من الكهرباء (by one coulomb of electricity). نجد أن هذه القيم هي دائماً:

• الهيدروجين (Hydrogen): 0.00001036 g

• النحاس (Copper): $31.78 \times 0.00001036 = 0.0003292$ g

• الفضة (Silver): $107.88 \times 0.00001036 = 0.001118$ g

بما أن الأوزان المكافئة (Equivalent Weights) للهيدروجين والنحاس والفضة هي ١ و ٣١.٧٨ و ١٠٧.٨٨ على التوالي، فإن هذا يثبت أن المكافئات الكيميائية تتناسب مع المكافئات الكيميائية (أو الأوزان المكافئة).

مثال (٦):

حساب الكتل المترسبة في خلايا متسلسلة

تم تمرير تيار كهربائي عبر ثلاث خلايا موصولة على التوالي (In Series) تحتوي على محاليل: كبريتات النحاس (CuSO_4)، نترات الفضة (AgNO_3)، ويوديد البوتاسيوم (KI). وكتلة النحاس المترسبة $1.25\text{gm} = (\text{mCu})$.
المطلوب: وزن الفضة (Ag) واليود (I) المتحررة/المترسبة.
المعلومات الإضافية المطلوبة (الأوزان المكافئة/الذرية والتكافؤ):

المادة	الوزن الذري (M)	التكافؤ (z)	الوزن المكافئ ($\text{Eq} \cdot \text{Wt} = \text{M}/z$)
النحاس (Cu)	63.5 g/mol	2 (Cu^{2+})	31.75 g/eq
الفضة (Ag)	107.87 g/mol	1 (Ag^+)	107.87 g/eq
اليود (I)	126.9 g/mol	1 (I^-)	126.9 g/eq

الحل :

الحل (تطبيق قانون فاراداي الثاني):

عندما يتم توصيل الخلايا على التوالي، تكون كمية الكهرباء (Q) المارة متساوية، وبالتالي فإن عدد المكافئات (Number of Equivalents) المترسبة من جميع المواد متساوٍ.

أولاً: حساب كتلة الفضة (mAg):

$$\frac{\text{wt. of cooper}}{\text{wt. of silver}} = \frac{\text{Equivalent weight of cooper}}{\text{Equivalent weight of silver}}$$

$$\frac{1.25\text{m}}{x} = \frac{31.7 \text{ mol}}{108\text{mol}}$$

$$x = \frac{1.25 \times 108}{31.3} = 4.26\text{gm}$$

ثانياً: حساب كتلة اليود (mI):

$$\frac{\text{wt. of cooper}}{\text{wt. of Iodine}} = \frac{\text{Eq. wt of cooper}}{\text{Equivalent weigh to Iodine}}$$

$$\frac{1.25}{x} = \frac{3.7}{127}$$

$$\therefore x = \frac{1.25 \times 127}{31.7} = 5\text{gm of ioden}$$

مثال (7):

حساب التركيز المولي من تفاعل اختزال غير كامل

وُجد أن (٢٥٠ مل) من محلول كلوريد القصدير اختزل كهربائياً بتيار شدته (٠.٩٦٥ أمبير) إلى كلوريد القصدير لمدة

(١٦ دقيقة و ٤٠ ثانية). المطلوب: التركيز المولي للمحلول (Concentration Molar)؟

الحل:

الحل:

١. تحويل الزمن إلى ثوانٍ (t):

$$t = (16 \times 60 + 40) = 960 + 40 = 1000 \text{ Sec.}$$

٢. حساب عدد المكافئات (Eq):

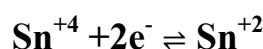
$$Eq. = \frac{i \times t}{f}$$

$$Eq. = \frac{0.965 \times 1000}{96500} = 0.01 \text{ eq.}$$

٣. حساب العيارية (N):

$$N = \frac{Eq.}{V} = \frac{0.01 \text{ eq.}}{0.250 \text{ L}} = 0.04 \text{ eq.L}^{-1}$$

٤. حساب التركيز المولي (M):



$$M = \frac{N}{z} = \frac{0.04}{2} = 0.02 \text{ mol.L}^{-1}$$

١.٤ العوامل المؤثرة على معدل التفاعل والتيار FACTORS AFFECTING REACTION RATE AND CURRENT

١.٤.١ التيار، كثافة التيار، والمعدل Current, current density, and rate

لفهم ما يحدث في تفاعل كهروكيميائي، يجب فهم مفهوم التيار وكيف يتغير عندما يُطبق محفز (Stimulus). التيار يُعبر عنه بتغير الشحنة مع الزمن:

$$i = dQ/dt \quad (26)$$

حيث أن: i - [أمبير (A)] هو التيار الفارادي (Faradaic current)، و t - [ثانية (sec)] هو الزمن، و Q - [كولوم (C)] هو الشحنة، والتي يُعبر عنها بواسطة قانون فاراداي (المعادلة $Q = n F N$).

يمكن أن تكون التفاعلات الكيميائية إما متجانسة أو غير متجانسة.

- التفاعلات المتجانسة تحدث في طور واحد، ويكون معدلها ثابتاً في جميع أنحاء الحجم الذي تحدث فيه:

$$\text{Rate [mol/sec]} = dN/dt \quad (27)$$

- أما التفاعلات غير المتجانسة، فهي تحدث عند واجهة القطب والمحلول، وتُميز الكهروكيمياء.

بينما يكون التعبير عن معدل التفاعل مشابهاً للمعادلة السابقة، فإنه يعتمد على مساحة القطب، A [سم²]، أو على

مساحة الحد الفاصل بين الطورين حيث يحدث التفاعل:

$$\text{Rate [mol/sec/cm}^2] = i / (n F A) = j / n F \quad (28)$$

حيث أن: j [A/cm²] هو كثافة التيار (Current density).

لمقارنة العمليات التي تحدث على أقطاب بأحجام مختلفة، يجب تطبيق معدل التفاعل على مساحة القطب (المعادلة السابقة).

حجم القطب مهم جدًا، كمثال، في تجربة التحليل الكهربائي الكمي (Bulk Electrolysis). على سبيل المثال، لتفاعل يتطلب إلكترون واحد، مع ٠.١ مول من المادة المتفاعلة التي تتحول إلى منتج خلال ساعة واحدة على قطب مساحته ١ سم²، يمكننا حساب:

$$Q = 9.6 \times 10^3 \text{ C الشحنة}$$

$$i = 2.7 \text{ A التيار}$$

$$j = 2.7 \text{ A/cm}^2 \text{ كثافة التيار}$$

ومن المعادلة (٢٨)، يمكن حساب معدل التفاعل ليكون: ٢٨ ميكرومول/ثانية/سم².

وهناك أربعة عوامل رئيسية تؤثر على معدل التفاعل والتيار على الأقطاب:

(١) نقل المادة إلى سطح القطب؛

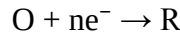
(٢) حركية نقل الإلكترون؛

(٣) التفاعلات السابقة واللاحقة؛

(٤) التفاعلات السطحية (الامتصاص أو الإدمصاص adsorptions).

وأبطأ عملية ستكون خطوة تحديد المعدل (Rate-Determining Step).

لننظر في حالة التفاعل البسيط:



ويمكن اعتبار هذا التفاعل كمجموعة من التوازنات المشاركة في هجرة المادة المتفاعلة إلى القطب، والتفاعل عند

القطب، وهجرة المنتج بعيدًا عن سطح القطب إلى عمق الحل (انظر الشكل ١.٢).

لكي يتقدم هذا التفاعل، يلزم أن يتحرك O من المحلول الكلي بالقرب من سطح القطب. هذا الجانب من الآلية مرتبط بنقل الكتلة ويخضع لقوانين مثل قوانين فيك للانتشار و قانون نيرنست-بلانك (Nernst-Planck). يمكن أن يحد نقل الكتلة من الحل من معدل التفاعل، خاصةً عند انتقال المادة من المحلول إلى سطح القطب.

عندما تكون جميع العمليات المؤدية إلى التفاعل سريعة، يبقى انتقال الإلكترونات هو العامل المحدد للمعدل (Limitant factor). ومع ذلك، فإن قياس سرعات انتقال الإلكترونات السريعة لا يزال محدودًا بواسطة الثابت الزمني غير الفارادي (Non-faradaic time constant) للقطب، τ [ثانية (sec)]:

$$\tau = R_s C_d \quad (29)$$

حيث أن: R_s [M] هو مقاومة المحلول (Solution Resistance)، و C_d [F] هو سعة الطبقة المزدوجة

(Double Layer Capacitance).

في تجربة خطوة الجهد، إذا كانت R_s [M] = 1000 و C_d [F] = 10 ميكروفاراد (μF)، يمكننا حساب الثابت الزمني τ على النحو التالي:

$\tau = 10$ مللي ثانية (msec). وسيكتمل شحن الطبقة المزدوجة (٩٥%) خلال زمن يساوي τ^3 ، أي ٣٠ مللي ثانية في مثالنا.

بالنسبة لنفس نوع تجربة خطوة الجهد، يُعطى تغير التيار غير الفارادي (Non-faradaic current) i_{nf} مع الزمن t [ثانية (sec)] بواسطة المعادلة:

$$i_{nf} = \frac{E}{R_s} e^{-t/R_s C_d} \quad (30)$$

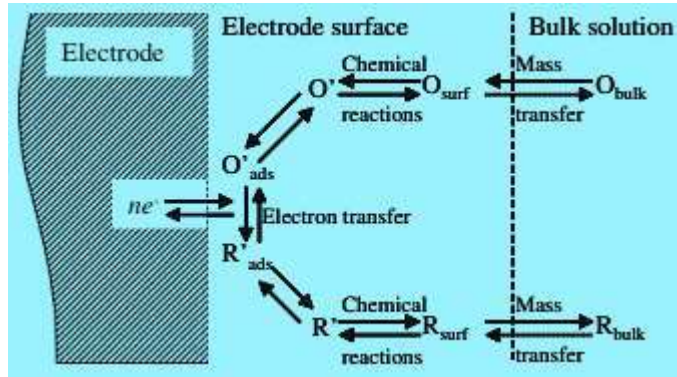
حيث أن: E [V] هو مقدار جهد خطوة الجهد، توضح المعادلة أن التفاعل لا يمكن أن يتقدم أسرع من τ . وواحدة من الطرق لقياس حركية انتقال الإلكترون بشكل أسرع هي زيادة التوصيلية الحلولية عن طريق تقليل R_s . في عمليات الفولتامتريّة/الأمبريومترية، يتم ذلك باستخدام خلية بثلاثة أقطاب بدلاً من خلية ثنائية الأقطاب. في تجربة استنزاف الجهد (Potential Sweep)، تكون النتيجة التي يتم قياسها هي التيار، والذي يعبر عن كل من العمليات الفارادياكية وغير الفارادياكية.

وبما أن معدل المسح، v [$V \text{ sec}^{-1}$] معروف، يمكن حساب التيار غير الفارادي، i_{nf} [A]:

$$i_{nf} = v C_d \quad (31)$$

على سبيل المثال، إذا كانت مساحة القطب $A = 0.2 \text{ cm}^2$ وسعة الطبقة المزدوجة $15 \mu\text{F cm}^{-2}$ ، فإن $C_d = 3 \mu\text{F}$. وإذا استخدمنا هذا القطب في تجربة مسح جهد بسرعة مسح قدرها 10 mV sec^{-1} فإن التيار غير الفارادي المقابل سيكون 30 nA .

أما بالنسبة للنوع المؤكسد من الشكل ٣، فقد يخضع لتفاعل كيميائي سابق قبل التفاعل عند سطح القطب. يمكن أن يكون لهذا التوازن الكيميائي المصاحب تأثير كبير ويعد ضرورياً لفهم النظام.



الشكل (٣): العمليات المشاركة في تفاعل القطب الكهربائي^(٤)

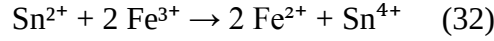
إذا كان انتقال الإلكترونات عند القطب سريعاً، وكان التوازن الكيميائي السابق بطيئاً، فإن التفاعل الكيميائي البطيء يكون هو خطوة تحديد المعدل (Rate-Determining Step) وله التأثير الأكبر على التيار الفارادي. كما أن دراسة التفاعلات التي تحدث بعد انتقال إلكترون سريع يمكن أن توفر معلومات مهمة حول النظام قيد الدراسة. وعلاوة على ذلك، تؤثر التفاعلات التي تشمل تغييرات على سطح القطب مثل الامتزاز (Adsorption)، والت desorption، والتبلور (Crystallization) على معدل التفاعل، لأنها تغير واجهة الإلكتروليت-القطب، وبالتالي تغير السلوك الكهروكيميائي للقطب.

⁴ A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley: New York, 2001

عندما يتم امتصاص المادة الكهروفعالة مباشرة على سطح القطب، فإن تأثير "التركيز المسبق" للمتفاعل يجعلها متاحة على الفور على السطح. وفي تجربة فولتمترية، يؤدي ذلك إلى منحني لا يتأثر بشكل كبير بالانتشار.

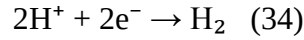
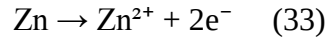
١.٤.٢ الانعكاسية (Reversibility)

الانعكاسية (Reversibility) هي مفهوم أساسي عند التعامل مع آليات التفاعل الكهروكيميائي. يُعتبر الخلية الكهروكيميائية قابلة للعكس كيميائياً إذا أدى عكس التيار خلال الخلية إلى عكس تفاعل الخلية، ولم تظهر تفاعلات جديدة أو منتجات جانبية:



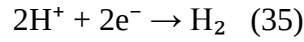
أما إذا كانت الخلية الكهروكيميائية غير قابلة للعكس كيميائياً، فإن عكس التيار يؤدي إلى تفاعلات قطب مختلفة ومنتجات جانبية جديدة. يحدث ذلك غالباً إذا ترسب مادة صلبة من الحل أو تم إنتاج غاز، حيث أن المنتج الصلب أو الغازي قد لا يكون متاحاً للمشاركة في التفاعل العكسي.

عند أكسدة قطب الزنك الصلب في نظام حمضي باستخدام قطب بلاتين، تحدث التفاعلات التالية:

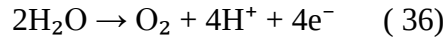


(على قطب البلاتين)

عند عكس هذا النظام، بواسطة تطبيق جهد بقيمة أكبر من جهد الخلية مع عكس التوجيه، تحدث مجموعة مختلفة من التفاعلات، مما يجعل هذا النظام غير قابل للعكس كيميائياً:



(على قطب الزنك)



(على قطب البلاتين)

المفهوم الخاص بالانعكاسية الديناميكية الحرارية (Thermodynamic reversibility) هو نظري، ويطبق على التغيرات الأدياباتية (Adiabatic changes)، حيث يكون النظام دائماً في حالة توازن. تؤدي تغيرات صغيرة جداً إلى حركة النظام في اتجاه معين، مما يسبب استجابة صغيرة جداً؛ والمقاربة في الكهروكيمياء هي أن تغييراً صغيراً في الجهد قد يؤدي إلى عكس العملية الكهروكيميائية. في الكهروكيمياء، يركز الباحث على الانعكاسية العملية (Practical reversibility). في الواقع، تحدث العمليات الكهروكيميائية بمعدلات محدودة، وطالما أن المعلمات التجريبية مضبوطة بطريقة تسمح بعكس التفاعل لإعادة تكوين الأنواع الأصلية، تعتبر العمليات قابلة للعكس عملياً. وبالنسبة لهذه الأنظمة، تظل معادلة نيرنست صحيحة في جميع الأوقات.

١.٤.٣ الكيمياء الحركية (Kinetics)

١.٤.٣.١ الزيادة في الجهد (Overpotential)

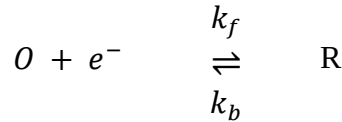
لحدوث تفاعل خلية غير تلقائي، يجب تطبيق زيادة في الجهد، η [V]. وهو الفرق بين الجهد المطبق على الخلية، E [V]، والجهد عند التوازن، E_{eq} [V]:

$$\eta = E - E_{eq} \quad (37)$$

على سبيل المثال، لتوصيل أيون معدني مثل Pt^{+2} من محلول بسرعة معينة، دون النظر إلى تركيز الأيون وتأثيرات السطح التي يحدث عندها الترسيب، فلا بد من تطبيق جهد أكبر من جهد التوازن E_{eq} ، مثلاً: إذا كان $E = 2$ فولت و $E_{eq} = 1.2$ فولت، فإن $\eta = 0.8$ فولت.

١.٤.٣.٢ معادلة بوتلر-فولمر (Butler–Volmer Equation)

يمكن استخدام معادلة بوتلر-فولمر للتنبؤ بالتيار الناتج عن زيادة الجهد عندما يتم القضاء على قيود نقل الكتلة. نعتبر حالة تفاعل اختزال بسيط (وتفترض معادلة بوتلر-فولمر دائماً أن $n = 1$):



حيث أن: k_f [cm sec⁻¹] هو ثابت المعدل للحدود غير المتجانسة لعملية الاختزال الأمامية، و k_b [cm sec⁻¹] هو ثابت المعدل للحدود غير المتجانسة لعملية الأكسدة العكسية. والصيغة النهائية لمعادلة بوتلر-فولمر (المعادلة $i = i_o [e^{-\alpha f n} - e^{(1-\alpha) f n}]$) تنتبأ بالتيار كنموذج لوصف العلاقة بين التيار والجهد، في خلية جيدة التحريك. يمكن النظر إلى التيار الكلي، i [A]، على أنه الفرق بين التيار الكاثودي (الاختزال)، i_c [A]، والتيار الأنودي (الأكسدة)، i_a [A]:

$$i = i_c - i_a \quad (38)$$

وكل من التيارين يتناسب مع ثابت المعدل غير المتجانس المقابل له:

$$i_c = F A k_f C_O(0,t) \quad (39)$$

$$i_a = F A k_b C_R(0,t) \quad (40)$$

حيث أن: F - ثابت فاراداي، و A [cm²] هو مساحة القطب، و k^0 [cm sec⁻¹] هو تركيز الأنواع j عند المسافة x [cm] من سطح القطب في الزمن t [ثانية]. و هنا، ندرس التفاعلات عند سطح القطب، لذا $x = 0$. يمكن كتابة ثوابت المعدل الأمامية والخلفية كدالة للثابت القياسي لسرعة التفاعل غير المتجانس، k^0 [cm . sec⁻¹]:

$$k_f = k^0 e^{-\alpha f (E - E^0)} \quad (41)$$

$$k_b = k^0 e^{(1-\alpha)(E - E^0)} \quad (42)$$

حيث أن $f = F / (RT)$ ، و معامل النقل، α ، هو معامل بعدي يتراوح بين ٠ و ١، ويُقدَّر غالباً بقيمة ٠.٥. بقسمة التعبيرات عن ثابت المعدل من المعادلات (41) و (42)، نحصل على علاقة تحكم جميع نماذج حركية القطب، وليس فقط للحالات التوازنية:

$$\frac{k_b}{k_f} = e^{f(E - E^0)} = e^{-(E - E^0)/kT} \quad (43)$$

عند الجمع بين المعادلات (38) - (42)، يمكن وصف التيار الناتج عن التفاعل من خلال العلاقة الكاملة بين التيار والجهد:

$$i = F A k^0 [C_O(0,t) e^{-\alpha f (E - E^0)} - C_R(0,t) e^{(1-\alpha)(E - E^0)}] \quad (44)$$

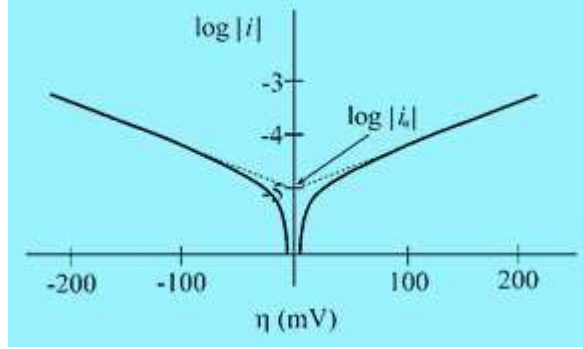
هذه المعادلة تشكل أساس جميع نماذج حركية القطب غير المتجانس، بما في ذلك معادلة بوتلر-فولمر. عندما تكون الخلية الكهروكيميائية في حالة توازن، لا يوجد تيار صافٍ، لأن التيار الكاثودي والمتوازن يعادل التيار الأنودي:

$$i_o = i_a = i_c \quad (45)$$

حيث أن i_o [A] هو تيار التبادل، ويمكن كتابته على النحو التالي:

$$i_o = F A k^0 C_O^{*(1-\alpha)} C_R^{*\alpha} \quad (46)$$

حيث أن C_j^* [mol/cm³] هو التركيز الحجمي للنوع j في الحالة الكلية.



الشكل (٤): مخطط تافيل

يمكن استنتاج التيار التبادلي تجريبياً من مخططات تافيل (Tafel plots، الشكل ٤). وباستخدام المعادلة السابقة، يمكن حساب الثابت القياسي لسرعة التفاعل غير المتجانس إذا كانت قيمة التيار التبادلي ١٥ ميكروأمبير عند قطب مساحة ١ مم² في محلول يكون فيه تراكيز الأشكال المؤكسدة والمختزلة ٠.١ م، فإن قيمة k_0 تساوي 1.6×10^{-4} سم/sec.

من المعادلتين (٤٤) و (٤٦)، يمكننا الحصول على معادلة التيار مقابل الزيادة في الجهد (Overpotential):

$$i = i_o \left[\frac{C_O(O, t)}{C_O^*} e^{-\alpha f n} - \frac{C_R(O, t)}{C_R^*} e^{(1-\alpha) f n} \right] \quad (47)$$

وحيث أن η [V] هو الزيادة في الجهد (Overpotential).

مع نقل الكتلة بكفاءة، تكون تراكيز المحلول الكلي وتراكيز الحل عند سطح القطب ($x=0$) متساوية، وتقليل معادلة التيار مقابل الزيادة في الجهد إلى معادلة بوتلر-فولمر:

$$i = i_o [e^{-\alpha f n} - e^{(1-\alpha) f n}] \quad (48)$$

يمكن استخدام هذه المعادلة للتنبؤ بالتيار عند إلغاء قيد نقل الكتلة. في محلول جيد التحريك، لم يعد الانتشار إلى القطب هو العامل المحدد في التجربة. وفي خلية عند ٢٥ درجة مئوية، إذا كانت $\alpha = 0.5$ و $i_0 = 10$ ميكروأمبير، وعند زيادة جهد قدرها ٢٠٠ مللي فولت، فإن التيار الناتج المحسوب باستخدام المعادلة (48) هو ٠.٤٩ مللي أمبير.

جون أ. ف. بتلر (١٨٩٩-١٩٧٧) كان محاضراً في جامعة إندبرة خلال عشرينيات وثلاثينيات القرن الماضي، ثم اتجه اهتمامه لاحقاً إلى الكيمياء الحيوية-الفيزيائية بعد الحرب العالمية الثانية.

ماكس فولمر (١٨٨٥-١٩٦٥)، وهو طالب سابق لرنست، كان أستاذًا في المعهد التقني العالي في برلين وأحد أبرز الشخصيات في الكيمياء الكهربائية الألمانية قبل الحرب العالمية الثانية.

١.٤.٣.٣ معادلة تافل (Tafel Equation)

تربط معادلة تافل الزيادة في الجهد المطبقة (η) بالتيار، i [A]، الذي يمر عبر الدائرة:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln i_o - \frac{RT}{\alpha F} \log i \quad (49)$$

حيث يمكن استخدام نقطة التقاء المحور y عند عدم وجود زيادة في الجهد لحساب التيار التبادلي، i_o [A]. ويمكن صياغة معادلة تافل بشكل بسيط جدًا على النحو التالي:

$$\eta = a + b \log i \quad (50)$$

حيث أن a و b هما ثوابت يمكن استنتاجها بسهولة من المعادلة (١.٢٦).
والتمثيل البياني لـ $(\log i)$ مقابل η يُعرف بمخطط تافل. وتُستخدم قيمة المعامل (η) في حساب الميل، والذي يُعطي قيمة معامل النقل (Transfer coefficient):
- ميل الاختزال:

$$\text{reduction slope} = -\frac{\alpha F}{2.3 RT} \quad (51)$$

- ميل الأكسدة:

$$\text{oxidation slope} = \frac{(1-\alpha)F}{2.3 RT} \quad (52)$$

إذا كان الميل يساوي ٨.٤٦، عند ٢٥ درجة مئوية، فإن معامل النقل α يساوي ٠.٥. كما يمكن استخدام مخططات تافل لحساب التيار التبادلي من نقطة التقاء المعادلات عند المحور y . ومن الشكل ١.٣، نجد أن $(\log i_o = -5)$ ، وبالتالي فإن $(i_o = 10, \mu A)$.

يوليوس تافل (١٨٦٢-١٩١٨) كان كيميائيًا عضويًا، وتتلّمذ على إميل فيشر، وشغل منصب أستاذ في جامعة فورتسبورغ. وكان تافل رائدًا في تطبيق الكيمياء الكهربائية في التخليق العضوي.

١.٥ المعادلات الحاكمة لأنماط انتقال الكتلة EQUATIONS GOVERNING MODES OF MASS TRANSFER

يمكن تحقيق انتقال الكتلة بثلاث طرق مختلفة و/أو مزيج من هذه الأنماط:

- (أ) الانتقال (Migration): حركة الجسيمات المشحونة في مجال كهربائي.
 - (ب) الانتشار (Diffusion): حركة الأنواع ضد تدرج التركيز.
 - (ج) الحمل (Convection): حركة الأنواع الناتجة عن التحريك أو تدرجات الكثافة.
- كلما زادت الأنماط الموجودة بشكل متزامن، زادت تعقيد المعادلات التي تصفها.

١.٥.١ معادلة نرشت-بلانك (Nernst-Planck Equation)

العلاقة أدناه تربط تدفق النوع (j) في اتجاه واحد (x) بعمليات الانتشار، الانتقال، والحمل:

$$J_j(x) = D_j \frac{\partial C_j(x)}{\partial x} - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j + \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} C_j v(x) \quad (1.1)$$

$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$
 1st term 2nd term 3rd term

حيث: $J_j(x)$ [مول/سم²*ثانية] هو التدفق الأحادي الاتجاه لنوع j عند المسافة x [سم] من القطب؛ و D_j [سم²/ثانية] هو معامل الانتشار؛ و z_j هو شحنة الجسيمات؛ و C_j [مول/سم³] هو التركيز؛ $\phi(x)$ [فولت] هو الجهد الكهربائي عند x؛ و $v(x)$ [سم/ثانية] هو معدل حركة حجم معين في المحلول؛ و $bC_j(x)/bx$ هو تدرج التركيز؛ و $b\phi(x)/bx$ هو تدرج الجهد (الجهد الكهربائي) على طول المحور x. في المعادلة، - المصطلح الأول يمثل الانتشار ويعبر عن قانون فيك Fick's الأول؛ و المصطلح الثاني يمثل انتقال الجسيمات في المحلول (الانتقال الكهربائي)؛ و المصطلح الأخير يمثل الحمل أو حمل المحلول.

١.٥.٢ قوانين فيك للانتشار (Fick's Laws of Diffusion)

اقترح فيك Fick's قانونين للانتشار في المحلول، وتصف هذه المعادلات العلاقة بين تدفق المادة وتركيزها مع الزمن والموقع:

القانون الأول (Fick's First Law):

يصف تدفق نوع O كدالة لتغير تركيزه $C_O [mol\ cm^{-3}]$ مع المسافة x [سم] عند زمن t [ثانية]:

$$-J_O(x, t) = D_O \frac{\partial C_O(x, t)}{\partial x} \quad (54)$$

حيث: $J_O(x, t)$ - [مول/سم²*ثانية] هو تدفق نوع O؛ و D_O [سم²/ثانية] هو معامل الانتشار.

القانون الثاني (Fick's Second Law):

يربط تغير التركيز مع الزمن بتغير التدفق مع الموقع:

$$\frac{\partial C_O(x, t)}{\partial t} = D_O \left(\frac{\partial^2 C_O(x, t)}{\partial x^2} \right) \quad (55)$$

ملاحظات للمختبرين:

من منظور الباحث الذي يفسر البيانات، يُفضل تقليل تعقيد المعادلات التي تحكم انتقال الكتلة. ويُمكن ذلك من خلال الحد من تأثيرات الحمل، مثل استخدام ظروف ساكنة (بدون تحريك). كما يمكن تقليل الانتقال الكهربائي بإضافة إلكتروليت داعم إلى المحلول، بحيث يحمل التيار ويقال من مقاومة المقاومة الحلوية (R_S) وتدرجات الجهد الكهربائية ($b\phi/bx$). ويجب أن يكون الإلكتروليت الداعم غير نشط، ومرتبًا بكميات عالية (مثلاً، حوالي ١٠٠ مرة أكثر من تركيز المادة التحليلية).

بدلاً من ذلك، يمكن أن يتم تحريك المحلول بسرعة بحيث يصبح التدفق (J) وظيفة فقط للحمل (الحركة الناتجة عن التحريك). وفي حالة التحريك المستمر والثابت، فإن سرعة الحمل عند السطح تكون ثابتة ويُشار إليها بـ (m):

$$v(x) = m \quad (56)$$

حيث أن: - (m) [سم/ثانية] هو معامل انتقال الكتلة، ويُمثل سرعة انتقال النوع (j) إلى سطح القطب. وهذا يعني أن الجسيمات تُنقل بسرعة ثابتة تعتمد على ظروف التحريك، وليس على تدرج التركيز أو المجال الكهربائي. ويمكن التعبير عن التدفق (J) أيضاً على النحو التالي:

$$J = m C_j \quad (57)$$

حيث: - (J) [مول/سم²*ثانية] هو التدفق، و (C_j) [مول/سم³] هو التركيز عند الموقع المعين.

ويمكن أيضاً التعبير عن التدفق من خلال معدل التغير في عدد الجسيمات:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dN}{dt} \quad (58)$$

حيث: - (A) هو مساحة القطب، و (N) هو عدد الجسيمات، و - (t) هو الزمن. وبما أن التيار (i) مرتبط بعدد الجسيمات عبر العلاقة:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{i}{nF} \quad (59)$$

حيث: (n) هو عدد الإلكترونات المشتقة من الجسيم، و (F) هو ثابت فاراداي.

من خلال الجمع بين المعادلات (57) إلى (59)، يمكن اشتقاق التعبير عن التيار المحدود بنقل الكتلة، والذي يُطلق عليه التيار الحدي (i_l) (بالأمبير):

$$i_l = n F A m C \quad (60)$$

حيث: - (C) هو تركيز المادة التحليلية، و (A) هو مساحة القطب، و (m) هو معامل انتقال الكتلة، و (n F) يمثل عدد الإلكترونات مضروباً في ثابت فاراداي.

ويمكن تحديد معامل انتقال الكتلة (m) لتطبيقات معينة، مثل القطب الدوراني (القرص الدوار)، باستخدام المعادلة:

$$m = 0.62 D^{2/3} \omega^{1/2} v^{-1/6} \quad (61)$$

حيث: ω [sec⁻¹] هو التردد الزاوي للدوران، و (v) [سم²/ثانية] هو اللزوجة الحركية، و (D) هو معامل الانتشار.

$$m = \frac{4D}{\pi \tau_o} \quad (1.10)$$

ويحدث انتقال الكتلة قبل انتقال الشحنة (الشكل ١.٢)، ودائماً ما تحدث كلتا العمليتين. الخطوة الأبطأ هي الخطوة التي تُحدد السرعة. إذا كانت قيم الجهد المطبق صغيرة، فسيكون انتقال الشحنة بطيئاً وسيُصبح العامل المُحدد؛ في هذه الحالة، يُمكننا غالباً إهمال مساهمة نقل الكتلة تماماً. ومع ذلك، إذا كان الجهد المطبق مرتفعاً، فسيكون انتقال الشحنة سريعاً جداً، ويكون انتقال الكتلة هو الخطوة التي تُحدد السرعة. عند الجهد المنخفض، يُمكننا كتابة المعادلة التالية للتيار:

$$i = F A k_f C O \quad (62)$$

حيث يكون معدل التفاعل k مساوياً لوحدات m . أيهما الأصغر هو الذي يتحكم في التفاعل. إذا كانت $k < m$ ، فإنها تكون محدودة حركياً ونطبق المعادلة (٦٢)؛ وإذا كانت $k > m$ ، فإنها تكون محدودة بانتقال الكتلة ونطبق المعادلة (٦٠). ويمكن أيضاً كتابة تيار الحد من انتقال الكتلة، وهو بطبيعته مستقل عن الجهد، على النحو التالي:

$$i_l = \frac{nFADC^*}{\delta} \quad (63)$$

حيث: - (δ) [سم] هو سمك طبقة الانتشار لمرشحة، ويُقدَّر عادةً بين $(10^{-3} - 10^{-1} \text{ cm})$ سم، وترتبط المعادلات (٦٠) و(٦٣) أن $m = D/\delta$ مما يعني أن المعادلتين متكاملتان. إذا كانت عملية الانتقال تعتمد على الانتشار فقط، فإن:

$$\delta = \sqrt{\pi Dt} \quad (64)$$

من خلال المعادلتين (٦٣) و(٦٤)، يمكن حساب التيار في عملية تعتمد على الانتشار فقط، ويُظهر ذلك أن التيار ينخفض مع الزمن، وهو ما يمثل المعادلة:

$$i(t) = \frac{nFAD^{1/2}C^*}{\pi^{1/2}t^{1.2}} \quad (65)$$

هذه المعادلة تُعرف بمعادلة كوتريل (Cottrell Equation)، وتُستخدم بشكل واسع لقياس الزمن اللازم للانتشار جزيء معين لمسافة معينة.

الخلاصة: معادلة كوتريل تُمكن من الربط المباشر بين التيار وتركيز المادة القابلة للتحليل، وتستخدم على نطاق واسع في التقنيات الكهروكيميائية لتحديد التركيزات من خلال قياس التيار.

المراجع العامة (General References)

1. Albery, W. J. (1975). *Electrode Kinetics*. Oxford: Clarendon Press.
2. Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2nd ed.). New York: John Wiley and Sons.
3. Bockris, J. O'M., & Khan, S. U. M. (1993). *Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach*. New York: Plenum Press.
4. Bockris, J. O'M., & Reddy, A. K. N. (1998). *Modern Electrochemistry* (2nd ed., 2 Volumes). New York: Plenum Press.
5. Bockris, J. O'M., & Khan, S. U. M. (1979). *Quantum Electrochemistry*. New York: Plenum Press.
6. Christensen, P. A., & Hamnett, A. (1994). *Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*. New York: Blackie Academic and Professional.
7. Conway, B. E. (1965). *Theory and Principles of Electrode Processes*. New York: Ronald Press.
8. Gileadi, E. (1993). *Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers, and Materials Scientists*. New York: VCH.
9. Girault, H. H. (2004). *Analytical Electrochemistry*. Lausanne, Switzerland: EPFL-Press.
10. Goodisman, J. (1987). *Electrochemistry: Theoretical Foundations, Quantum and Statistical Mechanics, Thermodynamics, the Solid State*. New York: Wiley.
11. Hamann, C. H., Hamnett, A., & Vielstich, W. (1997). *Electrochemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH.

12. Hodes, G. (2001). *Electrochemistry of Nanomaterials*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
13. Ives, D. J. G., & Janz, G. J. (1961). *Reference Electrodes: Theory and Practice*. New York: Academic Press.
14. Izutsu, K. (2002). *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
15. Koryta, J., Dvorak, J., & Kavan, L. (1993). *Principles of Electrochemistry* (2nd ed.). New York: Wiley.
16. Lund, H., & Hammerich, O. (2001). *Organic Electrochemistry*. New York: Marcel Dekker.
17. MacInnes, D. A. (1961). *The Principles of Electrochemistry*. New York: Dover.
18. Memming, R. (2001). *Semiconductor Electrochemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
19. Monk, P. M. S. (2001). *Fundamentals of Electroanalytical Chemistry*. New York: Wiley.
20. Newman, J. S. (1991). *Electrochemical Systems* (2nd ed.). Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall.
21. Oldham, K. B., & Myland, J. C. (1994). *Fundamentals of Electrochemical Science*. San Diego: Academic Press.
22. Pombeiro, A. J. L., & Amatore, C. (Eds.). (2004). *New Trends in Molecular Electrochemistry*. New York: Marcel Dekker.
23. Rieger, P. H. (1994). *Electrochemistry* (2nd ed.). New York: Chapman and Hall.
24. Rubinstein, I. (Ed.). (1995). *Physical Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. New York: Marcel Dekker.
25. Schmickler, W. (1996). *Interfacial Electrochemistry*. New York: Oxford University Press.
26. Wang, J. (2000). *Analytical Electrochemistry* (2nd ed.). New York: John Wiley and Sons.
27. Zanello, P. (2003). *Inorganic Electrochemistry: Theory, Practice, and Applications*. Cambridge, England: Royal Society of Chemistry.

ثانياً: المنهجية (Methodology)

1. Adams, R. N. (1969). *Electrochemistry at Solid Electrodes*. New York: Marcel Dekker.
2. Bard, A. J. (2004). *Electrogenerated Chemiluminescence*. New York: Marcel Dekker.
3. Brett, C. M. A., & Brett, A. M. O. (1993). *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. Oxford: Oxford University Press.
4. Delahay, P. (1954). *New Instrumental Methods in Electrochemistry*. New York: Interscience.
5. Galus, Z. (1994). *Fundamentals of Electrochemical Analysis* (2nd ed.). New York: Wiley.
6. Gileadi, E., Kirowa-Eisner, E., & Penciner, J. (1975). *Interfacial Electrochemistry: An Experimental Approach*. Reading, MA: Addison-Wesley.
7. Kissinger, P. T., & Heineman, W. R. (Eds.). (1996). *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry* (2nd ed.). New York: Marcel Dekker.

8. Lingane, J. J. (1958). *Electroanalytical Chemistry* (2nd ed.). New York: Interscience.
9. Macdonald, D. D. (1977). *Transient Techniques in Electrochemistry*. New York: Plenum Press.
10. Mann, C. K., & Barnes, K. K. (1970). *Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems*. New York: Marcel Dekker.
11. Sawyer, D. T., Sobkowiak, A., & Roberts, J. L., Jr. (1995). *Electrochemistry for Chemists* (2nd ed.). New York: John Wiley and Sons.
12. Scholz, F. (Ed.). (2002). *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*. New York: Springer.
13. Scholz, F., Schroeder, U., & Gulaboski, R. (2004). *The Electrochemistry of Particles and Droplets Immobilized on Electrode Surfaces*. New York: Springer.
14. Southampton Electrochemistry Group. (1985). *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Chichester, UK: Ellis Horwood.
15. Vanysek, P. (Ed.). (1996). *Modern Techniques in Electroanalysis*. New York: Wiley.

ثالثاً: مراجع البيانات (Data References)

1. Bard, A. J., Parsons, R., & Jordan, J. (Eds.). (1985). *Standard Potentials in Aqueous Solution*. New York: Marcel Dekker.
2. Conway, B. E. (1952). *Electrochemical Data*. Amsterdam: Elsevier.
3. Horvath, A. L. (1985). *Handbook of Aqueous Electrolyte Solutions: Physical Properties, Estimation, and Correlation Methods*. Chichester, UK: Ellis Horwood.
4. Janz, G. J., & Tomkins, R. P. T. (1972). *Nonaqueous Electrolytes Handbook* (2 Volumes). New York: Academic Press.
5. Meites, L., & Zuman, P. (1974). *Electrochemical Data*. New York: Wiley.
6. Meites, L., Zuman, P., et al. (1977–1983). *CRC Handbook Series in Organic Electrochemistry* (6 Volumes). Boca Raton, FL: CRC Press.
7. Meites, L., Zuman, P., et al. (1980–1988). *CRC Handbook Series in Inorganic Electrochemistry* (8 Volumes). Boca Raton, FL: CRC Press.
8. Parsons, R. (1959). *Handbook of Electrochemical Data*. London: Butterworths.
9. Zemaitis, J. F., Clark, D. M., Rafal, M., & Scrivner, N. C. (1986). *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics: Theory and Applications*. New York: Design Institute for Physical Property Data.

رابعاً: مراجع المراجعة الدورية (Review Series)

1. Bard, A. J., & Rubinstein, I. (Eds.). (1966–2004). *Electroanalytical Chemistry* (22 Volumes). New York: Marcel Dekker.
2. Bard, A. J., et al. (Eds.). (2002–2007). *Encyclopedia of Electrochemistry* (11 Volumes). Germany: Wiley-VCH.
3. Bard, A. J., & Lund, H. (Eds.). (1973–1986). *Encyclopedia of the Electrochemistry of the Elements* (16 Volumes). New York: Marcel Dekker.
4. Conway, B. E., et al. (Eds.). (1954–2004). *Modern Aspects of Electrochemistry* (38 Volumes). New York: Plenum Press.

5. Delahay, P., Tobias, C. W., & Gerischer, H. (Eds.). (1961–1984). *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* (13 Volumes). New York: Wiley.
6. Gerischer, H., & Tobias, C. W. (Eds.). (1990–1997). *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* (5 Volumes). Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
7. Hills, G. J., Thirsk, H. R., & Pletcher, D. (Senior Reporters). (1968–1985). *Specialist Periodical Reports: Electrochemistry* (10 Volumes). London: The Chemical Society.
8. Steckhan, E. (Ed.). (1987–1997). *Electrochemistry (Topics in Current Chemistry)* (6 Volumes). New York: Springer.
9. Yeager, E., Bockris, J. O'M., Conway, B. E., et al. (Eds.). (1984). *Comprehensive Treatise of Electrochemistry* (10 Volumes). New York: Plenum Press.
10. Yeager, E., & Salkind, A. J. (Eds.). (1972–1978). *Techniques of Electrochemistry* (3 Volumes). New York: Wiley-Interscience.

خامساً: المراجع المحددة (Cited References)

1. Roller, D. E., & Blum, R. (1982). *Physics: Electricity, Magnetism, and Light* (Vol. 2). San Francisco: Holden-Day.
2. McNaught, A. D., & Wilkinson, A. (1997). *IUPAC Compendium of Chemical Terminology: IUPAC Recommendations*. Oxford: Blackwell Science.
3. Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. New York: Wiley.
4. Gileadi, E. (1993). *Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers, and Materials Scientists*. New York: VCH.
5. United States Energy Information Administration. (1998). *EIA-846, 1998 Manufacturing Energy Consumption Survey*. Office of Energy Markets.
6. Kissinger, P. T., & Heineman, W. R. (1984). *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. New York: Marcel Dekker.

CHAPTER (2)



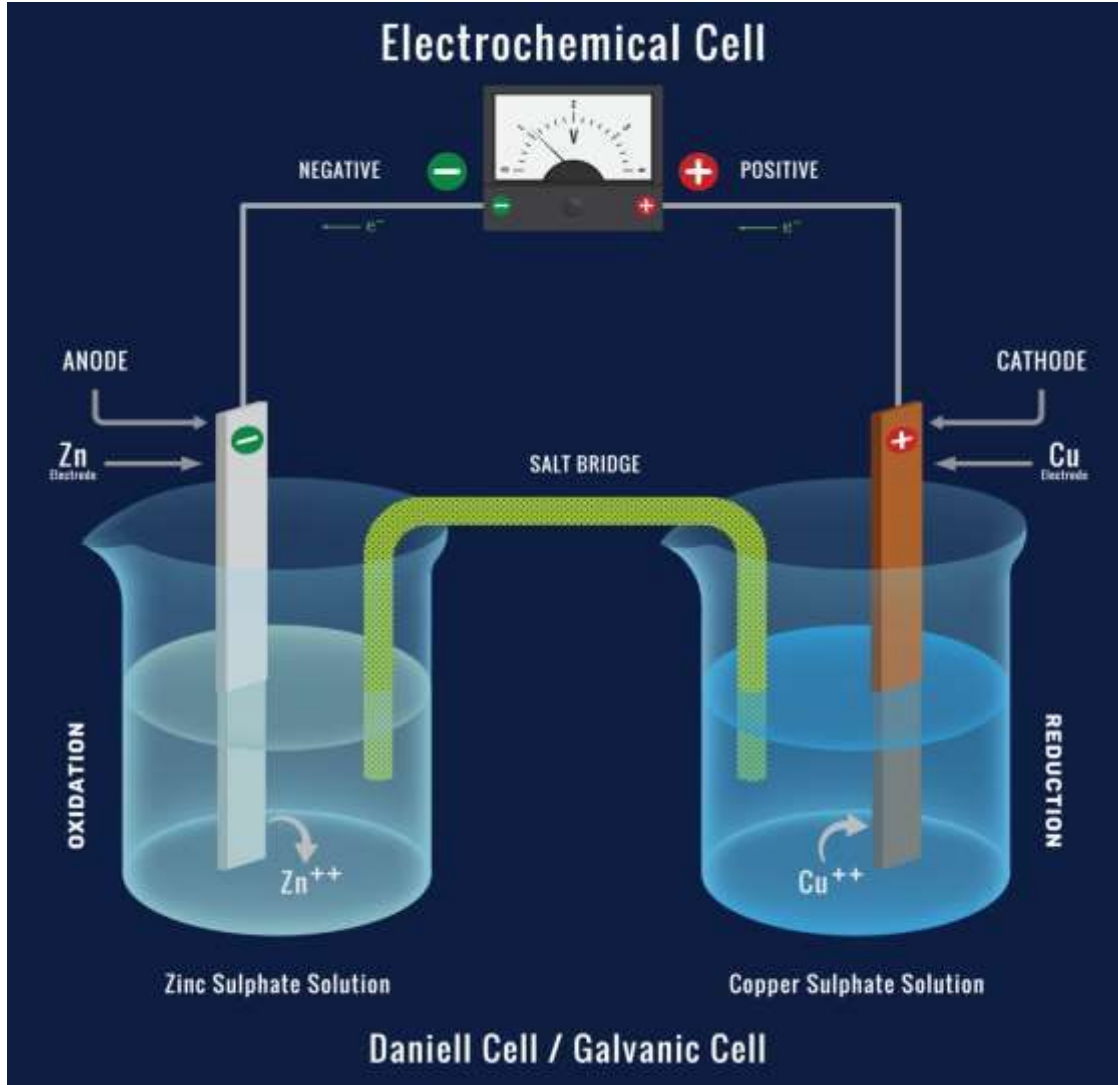
الأساسيات في الخلايا الكهروكيميائية

**ELECTROCHEMICAL
CELLS**

الفصل الثاني (2) CHAPTER

الأساسيات في الخلايا الكهروكيميائية

ELECTROCHEMICAL CELLS



٢.١ المقدمة

تُصنّف الخلايا الكهروكيميائية إلى نوعين رئيسيين: الخلايا الإلكتروليتية (Electrolytic Cells) والخلايا الغلفانية (الفولتية) (Galvanic (Voltaic) Cells).

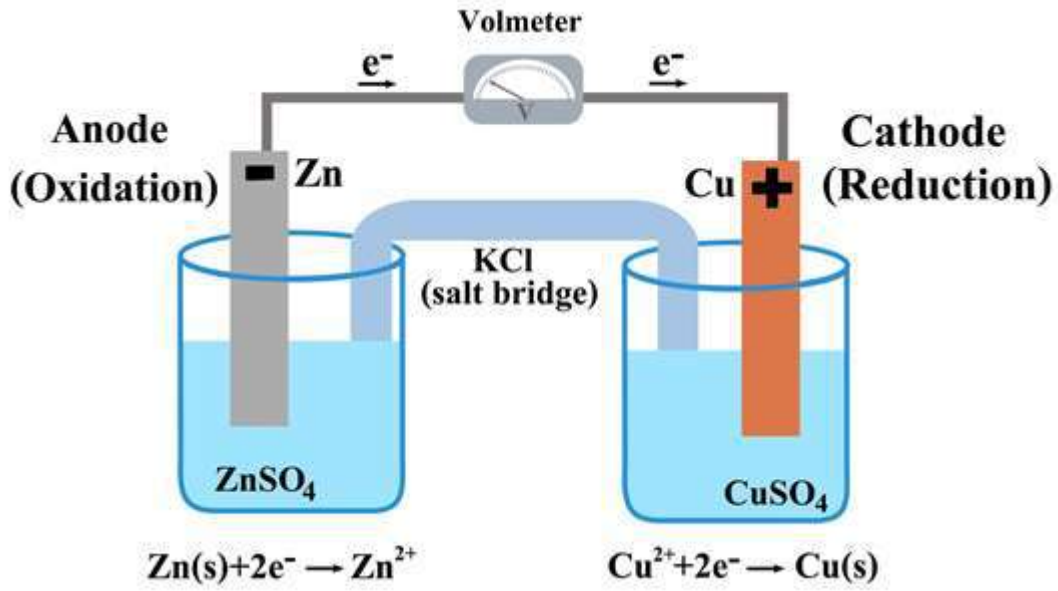
تتكون كل خلية كهروكيميائية من قطبين (Two Electrodes) مغمورين في محلول إلكتروليتي، يمثلان نصف خلية (Half-cells):

• الكاثود (Cathode): حيث يحدث الاختزال (Reduction) (كسب الإلكترونات).

• الأنود (Anode): حيث تحدث الأكسدة (Oxidation) (فقد الإلكترونات).

تعمل الخلية الغلفانية (Galvanic Cell) كمصدر للطاقة الكهربائية (Electrical Energy)، بينما تتطلب الخلية الإلكتروليتية (Electrolytic Cell) مصدر طاقة خارجي (External Power Source) لدفع تفاعل غير تلقائي (Non-spontaneous Reaction). في الخلية الإلكتروليتية، يستقبل الكاثود الإلكترونات الموردة من الأنود عبر دائرة خارجية.

تعتمد هذه الخلايا في عملها على تفاعلات الأكسدة-الاختزال (Redox Reactions)، والتي تتضمن نقل الإلكترونات (Transfer of Electrons) بين الأنواع الكيميائية.



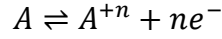
شكل (١): مخطط خلية كهروكيميائية

التعريف (Definition)	العملية (Process)	مثال على التفاعل (Example Reaction)
العملية التي تفقد فيها الذرة أو الأيون أو الجزيء إلكترونات، مما يجعل حالة الأكسدة (Oxidation) (State) الخاصة به أكثر إيجابية.	الأكسدة (Oxidation) (فقد الإلكترونات)	$A \rightleftharpoons A^{n+} + ne^{-}$; $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^{-}$; $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$
العملية التي يكتسب فيها الذرة أو الأيون أو الجزيء إلكترونات، مما يجعل حالة الأكسدة (Oxidation) (State) الخاصة به أقل إيجابية.	الاختزال (Reduction) (كسب الإلكترونات)	$A^{n+} + ne^{-} \rightarrow A$; $Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$; $Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn$

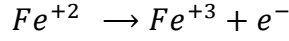
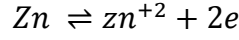
تفاعلات الأكسدة والاختزال (Redox Reactions)

الأكسدة (Oxidation = Loss of electrons)

هي العملية التي يحدث فيها فقدان للإلكترونات، مما يجعل حالة الأكسدة (Oxidation state) للذرة أو الأيون أكثر موجبية:

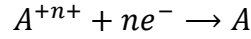


أمثلة

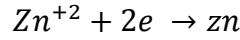
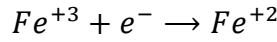


الاختزال (Reduction = Gain of electrons)

هي العملية التي يحدث فيها اكتساب للإلكترونات، مما يجعل حالة الأكسدة أقل موجبية:



أمثلة



العلاقة بين جهد الأكسدة والاختزال (Electrode Potential)

- جهد الاختزال (Reduction potential) يساوي في القيمة جهد الأكسدة (Oxidation potential) ، لكنهما يختلفان في الإشارة.

مثال على الليثيوم :



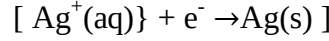
Half-reaction	E° (V)
$Na^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Na(s)$	-2.71
$Zn^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Zn(s)$	-0.7618
$2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2(g)$	$\equiv 0$
$Br_2(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Br^{-}$	+1.0873
$O_2(g) + 4H^{+} + 4e^{-} \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.23
$Cl_2(g) + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Cl^{-}$	+1.36

السلسلة الكهروكيميائية (Electrochemical Series)

- أي عنصر في السلسلة الكهروكيميائية يمكنه إراحة عنصر آخر يقع أسفل منه في السلسلة من محلوله.
- السبب: الفلز الأكثر سالبية في جهد الاختزال لديه قدرة أكبر على تكوين أيونات موجبة في المحلول.

مثال (النحاس والفضة) $E_{cu}^{\circ} = 0.337v$ $E_{Ag}^{\circ} = 0.799v$

النحاس يستطيع تكوين أيونات (Cu^{2+}) في المحلول وإزاحة أيونات الفضة (Ag^+) ، مما يؤدي إلى ترسيب الفضة على هيئة فلز صلب:



سؤال تطبيقي

إذا أعطيت جهدي اختزال لعنصرين، فأيهما يمثل الكاثود وأيهما يمثل الأنود في خلية كلفانية؟

• الإجابة :

- العنصر ذو جهد اختزال أكبر يمثل الكاثود/Cathode (المهبط) حيث يحدث الاختزال.
- العنصر ذو جهد اختزال أصغر يمثل الأنود/Anode (المصعد) حيث يحدث الأكسدة.

$$\text{Reduction potential } E_{\text{cathod}}^{\circ} > E_{\text{anod}}^{\circ} \text{ oxidation potential}$$

ملاحظة: جهد الاختزال (Reduction Potential) للقطب يساوي عددياً جهد الأكسدة (Oxidation

Potential) له، ولكن الإشارتين متضادتان (Signs are Opposite).

على سبيل المثال:

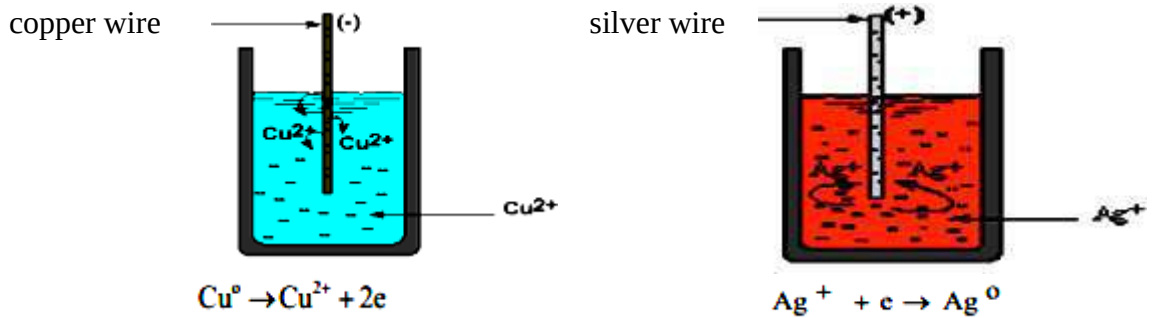
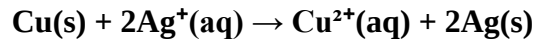


ملاحظة إضافية: يمكن لأي عنصر أعلى في السلسلة الكهروكيميائية (Electrochemical Series) أن يزيج (Displace) عنصراً آخر تحته من محاليله. وذلك لأن المعدن ذي الجهد الأكثر سلبية يمتلك ميل أكبر (Greater Tendency) لتكوين أيونات موجبة في المحلول.

مثال: بالنسبة لأيونات النحاس والفضة:

$$E^{\circ}(\text{Cu}) = +0.337 \text{ V} \quad E^{\circ}(\text{Ag}) = +0.799 \text{ V}$$

يمكن للنحاس أن يتأكسد إلى أيونات Cu^{2+} ويزيح أيونات الفضة من المحلول، مما يؤدي إلى ترسيب الفضة المعدنية (Metallic Silver) على السطح:



٢.٢ أنواع الخلايا الكهروكيميائية (Types of Electrochemical Cells)

تُصنّف الخلايا الكهروكيميائية بشكل عام إلى نوعين رئيسيين: **غلفانية (فولتية) (Galvanic (Voltaic))** و**إلكتروليتية (Electrolytic)**. يمكن أيضاً تمييزها بناءً على قابليتها للعكس (**Reversibility**)—إما **عكسية (Reversible)** أو **غير عكسية (Irreversible)**.

وتنقسم الخلايا الكهروكيميائية إلى فئتين رئيسيتين تعكسان اتجاه تحويل الطاقة وتلقائية التفاعل:

الفئة الرئيسية	الوصف العام	اتجاه التفاعل (التلقائية)	إشارة الطاقة الحرة (ΔG)
الخلايا الجلفانية / (Voltaic / Galvanic)	توليد الكهرباء من تفاعل كيميائي تلقائي.	كيميائية → كهربائية (تلقائي)	$\Delta G < 0$
الخلايا الإلكتروليتية (Electrolytic)	استهلاك الكهرباء لإجبار تفاعل كيميائي غير تلقائي على الحدوث.	كهربائية → كيميائية (غير تلقائي)	$\Delta G > 0$

١. الخلايا الكلفانية (Galvanic cells)

- تتكون من قطبين (Electrodes) مغمورين في محلول إلكتروليتي (Electrolyte solution).
- القطب الأول يسمى الكاثود (Cathode/المهبط) حيث تحدث عملية الاختزال (Reduction).
- القطب الثاني يسمى الأنود (Anode/المصعد) حيث تحدث عملية الأكسدة (Oxidation).
- وظيفة الخلية الكلفانية هي إنتاج تيار كهربائي نتيجة التفاعلات الكيميائية (مصدر للطاقة الكهربائية).

٢. خلايا التحليل الكهربائي (Electrolytic cells)

- يتم فيها تزويد الخلية بتيار كهربائي من مصدر خارجي.
- يتغذى الكاثود بالإلكترونات القادمة من المصدر، بينما تُسحب الإلكترونات من الأنود.
- وظيفتها الأساسية هي إحداث تفاعلات غير تلقائية (Non-spontaneous reactions) مثل الطلاء الكهربائي أو فصل العناصر.

٢.٢.١ الخلايا الكلفانية (Galvanic Cells)

تُعرف الخلية الكلفانية بأنها النظام الذي يتم فيه تحويل الطاقة الكيميائية (Chemical energy) إلى طاقة كهربائية (Electrical energy) نتيجة لحدوث تفاعلات أكسدة واختزال. وهي وسيلة يمكن من خلالها الحصول على تيار كهربائي كنتيجة مباشرة لبعض التغيرات والتفاعلات الكيميائية. وتتكون الخلية الكلفانية من قطبين (Electrodes)، أحدهما سالب والآخر موجب، يكون كل منهما على اتصال بمحلول يحتوي على أيونات القطب نفسه. إن القوة الدافعة الكهربائية للخلية، والتي يرمز لها بـ Electromotive force (EMF)، تتناسب طردياً مع شدة التفاعل الكيميائي الذي يحدث داخلها. ويحتوي القطب السالب، وهو الأنود (Anode، المصعد)، على عدد كبير من الإلكترونات يزيد عما يحتويه القطب الموجب، وهو الكاثود (Cathode، المهبط)، وبناءً على ذلك فإن التيار الكهربائي يسري في الدائرة الخارجية من الأنود إلى الكاثود. وعند الأنود تحدث عملية الأكسدة (Oxidation) والتي تعني فقدان الإلكترونات، بينما عند الكاثود تحدث عملية الاختزال (Reduction) والتي تعني اكتساب الإلكترونات. والمحصلة

الجبرية لكلا التفاعلين تمثل التفاعل الكلي للخلية (Overall cell reaction)، أما مجموع جهود القطبين فيعطي القوة الدافعة الكهربائية للخلية (Cell potential).

والخلية الجلفانية (Galvanic Cell) (تسمى أيضاً الخلية الفولتية - Voltaic Cell) هي جهاز كهروكيميائي ينتج فيه تفاعل أكسدة-اختزال تلقائي (Spontaneous Redox Reaction) طاقة كهربائية. تقوم الخلية بتحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية (Converts Chemical Energy into Electrical Energy) عن طريق فصل تفاعلات الأكسدة والاختزال إلى مقصورتين مختلفتين، تُسميان **نصفي الخلية (Half-cells)**، وربطهما خارجياً عبر سلك موصل (Conductive Wire) وداخلياً عبر جسر ملحي (Salt Bridge).

تعمل هذه الخلايا كمصادر للطاقة وتُعرف عموماً باسم "البطاريات" أو "خلايا الوقود".

١. الخلايا الجلفانية الأساسية (البطاريات)

تُصنّف البطاريات حسب إمكانية إعادة شحنها:

أ. الخلايا الأولية (Primary Cells)

التعريف: خلايا تستخدم لمرة واحدة. يتم استهلاك المواد المتفاعلة بالكامل، ولا يمكن عكس التفاعل (إعادة شحنها) دون إتلاف الخلية.

- **المميزات:** سهولة الحمل، رخيصة نسبياً (للاستخدام لمرة واحدة)، توفر تياراً مستقراً.
- **أمثلة شاملة:**
 - بطارية الخارصين والكربون (Zinc-Carbon): بطاريات AA وD الشائعة، جهد منخفض نسبياً.
 - البطارية القلوية (Alkaline Battery): (مثل دوراسيل وإيفرجايزر) تستخدم هيدروكسيد البوتاسيوم كإلكتروليت، وتوفر كثافة طاقة أعلى وأداء أفضل تحت الأحمال الثقيلة من بطاريات الخارصين والكربون.
 - بطارية الليثيوم المعدنية (Lithium Metal): تستخدم في الأجهزة الصغيرة (الساعات، الآلات الحاسبة) بسبب عمرها الافتراضي الطويل وكثافة الطاقة العالية.

ب. الخلايا الثانوية (Secondary Cells)

التعريف: خلايا قابلة لإعادة الشحن. يمكن عكس التفاعل الكهروكيميائي عن طريق تطبيق جهد كهربائي خارجي، مما يعيد الأقطاب والإلكتروليت إلى حالتها الأصلية.

- **المميزات:** قابلة للاستخدام المتكرر، مثالية للتخزين، لكنها تتطلب نظام شحن.
- **أمثلة شاملة:**
 - بطارية الرصاص الحمضية (Lead-Acid Battery): أقدم البطاريات القابلة لإعادة الشحن وأكثرها موثوقية، تستخدم في تشغيل السيارات (بدء التشغيل والإضاءة).
 - بطارية ليثيوم أيون (Lithium-Ion - Li-ion): تتميز بكثافة طاقة عالية جداً ووزن خفيف، وهي العمود الفقري للأجهزة الإلكترونية المحمولة والمركبات الكهربائية.
 - بطارية النيكل وهيدريد الفلز (Nickel-Metal Hydride - Ni-MH): بديل لبطاريات النيكل والكادميوم، أقل سمية، تستخدم في بعض المركبات الهجينة.

٢. خلايا الوقود (Fuel Cells)

التعريف: خلايا جلفانية تعمل باستمرار طالما يتم تزويدها بالوقود والمؤكسد. الكفاءة عالية جداً بسبب التوليد المباشر للكهرباء دون قيود دورة كارنو الحرارية.

جدول (١) : تصنيف خلايا الوقود (حسب الإلكتروليت ودرجة الحرارة)

النوع	الاسم الكامل	درجة الحرارة	الإلكتروليت	التطبيقات الرئيسية
PEFC / PEMFC	خلية وقود غشاء تبادل البروتونات	منخفض-50 (100°C)	بوليمر صلب (Nafion-type)	النقل (السيارات، الحافلات)، أنظمة الطاقة المساعدة (APUs)، الوحدات المحمولة.
PAFC	خلية وقود حمض الفوسفوريك	متوسط-150 (200°C)	حمض الفوسفوريك السائل	توليد الطاقة الثابت، التوليد المشترك للطاقة. (CHP)
AFC	خلية وقود قلوية	منخفض-60 (120°C)	هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH)	التطبيقات الفضائية (برنامج أبولو)، تتطلب وقوداً نظيفاً جداً.
MCFC	خلية وقود الكربونات المنصهرة	عالٍ-600 (700°C)	كربونات منصهرة	محطات الطاقة الكبيرة، التوليد الموزع المتوسط، تستخدم الغاز الطبيعي وغاز الفحم.
SOFC	خلية وقود أكسيد الصلب	عالٍ جداً-600 (1000°C)	أكسيد صلب سيراميكي (YSZ)	أنظمة هجينة (SOFC/GT)، حمل القاعدة الكبير، أنظمة APU (بالتكوين المسطح).

٢.٢.١.١ الهيكل الأساسي (Basic Structure) للخلايا الجلفانية

تتكون الخلية الجلفانية النموذجية من:

١. نصف خلية (Two Half-cells):

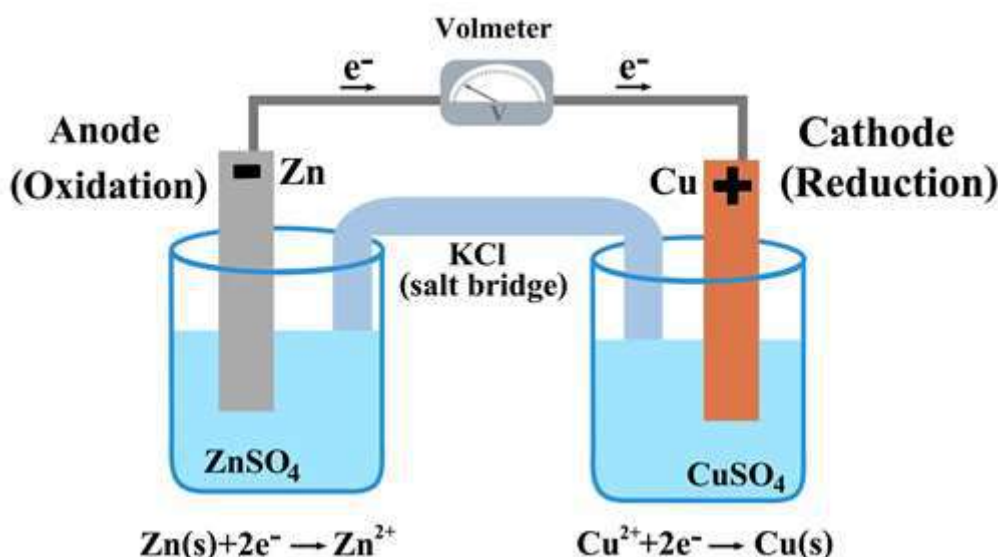
○ الأنود (Anode) (نصف خلية الأكسدة): القطب الذي تحدث عنده الأكسدة (Oxidation). يتم إطلاق الإلكترونات هنا.

○ الكاثود (Cathode) (نصف خلية الاختزال): القطب الذي يحدث عنده الاختزال (Reduction). يتم استهلاك الإلكترونات هنا.

٢. الدائرة الخارجية (External Circuit) (السلك): يسمح بتدفق الإلكترونات من الأنود → الكاثود.

٣. الجسر الملحي (Salt Bridge) أو الحاجز المسامي: يحافظ على الحياد الكهربائي (Electrical Neutrality) عن طريق السماح للأيونات بالهجرة بين نصفي الخلية. يحتوي على إلكتروليت خامل، مثل نترات الصوديوم (NaNO₃) أو كلوريد البوتاسيوم (KCl).

٤. الفولتميتر (Voltmeter): يقيس فرق الجهد (Potential Difference - E_{cell}) بين القطبين.



الشكل (٢): في هذه الخلية الغلفانية القياسية، يتم فصل نصفي الخلية؛ يمكن للإلكترونات أن تتدفق عبر سلك خارجي وتصبح متاحة للقيام بالشغل الكهربائي (Electrical Work).

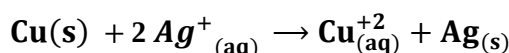
أ. مثال: الخلية الغلفانية Cu/Ag^+

إعداد النظام (System Setup):

- نصف الخلية الأيسر (الأنود): قطب النحاس (Copper Electrode) مغمور في 1.0 M من محلول $Cu(NO_3)_2$.
- نصف الخلية الأيمن (الكاثود): قطب الفضة (Silver Electrode) مغمور في 1.0 M من محلول $AgNO_3$.
- الجسر الملحي: محلول $NaNO_3$ يربط نصفي الخلية.

عند إكمال الدائرة، يحدث تفاعل تلقائي (Spontaneous Reaction):

تفاعل الأكسدة-الاختزال الكلي (Overall Redox Reaction):



ب. أنصاف التفاعلات (Half-Reactions)

القطب (Electrode)	نصف التفاعل (Half-Reaction)	العملية (Process)	إشارة القطب (Electrode Sign)
الأنود (الأكسدة)	$Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^-$	أكسدة فقد الإلكترونات	سالب (-)
الكاثود (الاختزال)	$2Ag^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2Ag(s)$	اختزال كسب الإلكترونات	موجب (+)

ج. تدفق الإلكترونات والأيونات (Electron and Ion Flow)

أ) تدفق الإلكترونات: من أنود النحاس (Cu) → كاثود الفضة (Ag) عبر السلك الخارجي.

ب) حركة الكاتيونات (في محلول الأنود): تتراكم أيونات Cu^{2+} في محلول الأنود.

ج) حركة الأنيونات (من الجسر الملحي): تهاجر أيونات NO_3^- من الجسر الملحي نحو الأنود لتحديد

الشحنة الزائدة (Neutralize Excess Charge) لأيونات Cu^{2+} .

د) حركة الكاتيونات (من الجسر الملحي): تهاجر أيونات Na^+ نحو الكاثود لتحل محل أيونات Ag^+ التي تم

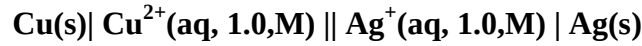
اختزالها وترسيبها كفلز فضة.

يضمن تبادل الأيونات (Ion Exchange) هذا الحفاظ على الحياد الكهربائي (Electrical Neutrality) في كلا

نصفي الخلية ويسمح باستمرار التفاعل.

د. تمثيل الخلية (تشفير الخلية) (Cell Representation - Cell Notation)

التمثيل الرمزي القياسي للخلية هو:



• الخط العمودي المفرد (I): يمثل الحد الفاصل بين الطورين (Phase Boundary) (الصلب/السائل).

• الخط العمودي المزدوج (II): يمثل الجسر الملحي (Salt Bridge) الذي يفصل نصفي الخلية.

• الأنود (Anode) يُكتب دائماً على اليسار، والكاثود على اليمين.

هـ. جهد الخلية (E°_{cell} - Cell Potential)

جهد الخلية (E°_{cell}) هو الجهد (Voltage) الناتج عندما يتم توصيل القطبين في الظروف القياسية (Standard

Conditions) (1M تركيز، 1atm ضغط، عند 25°C).

$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cathode}} - E^\circ_{\text{anode}}$$

لخلية Cu-Ag^+ :

$$E^\circ_{\text{cathode}} = +0.799, \text{V} (\text{Ag}^+/\text{Ag})$$

$$E^\circ_{\text{anode}} = +0.337, \text{V} (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$$

$$E^\circ_{\text{cell}} = 0.799, \text{V} - 0.337, \text{V} = +0.462, \text{V}$$

تشير قيمة E°_{cell} الموجبة إلى أن التفاعل تلقائي (Spontaneous).

و. علاقة الطاقة (Energy Relationship)

يمكن التعبير عن الطاقة الكهربائية (Electrical Energy) الناتجة عن الخلية بالصيغة:

الطاقة (J) = الجهد (V) × الشحنة (C)

$$\text{Energy (J)} = \text{Voltage (V)} \times \text{Charge (C)}$$

حيث:

$$1 \text{ coulomb (C)} = 1 \text{ ampere} \times 1 \text{ second}$$

وإجمالي الشحنة المنقولة يعتمد على عدد الإلكترونات المشتركة في التفاعل:

$$Q = nF$$

حيث:

• n = عدد مولات الإلكترونات المنقولة (٢ في هذا المثال).

• F = ثابت فاراداي = $96,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

وبالتالي، فإن إجمالي الطاقة الكهربائية (Total Electrical Energy) هو:

$$W = nFE^{\circ}_{\text{cell}}$$

ز. ملخص الآلية (Mechanistic Summary)

١. فلز النحاس (Copper Metal) يفقد إلكترونات (أكسدة): $\text{Cu(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$

٢. أيونات الفضة (Silver Ions) تكسب إلكترونات (اختزال): $2\text{Ag}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{Ag(s)}$

٣. الإلكترونات تتدفق خارجياً من $\text{Ag} \rightarrow \text{Cu}$.

٤. الجسر الملحي يضمن توازناً مستمراً للشحنة.

٥. الفولتميتر يُظهر جهداً قدره +٠.٤٦ V، مؤكداً التفاعل التلقائي.

ح. التفسير المفاهيمي (Conceptual Interpretation)

• توضح الخلية الغلفانية تحويل الطاقة الكامنة الكيميائية (Chemical Potential Energy) إلى شغل

كهربائي (Electrical Work).

• يعمل الأنود كمصدر للإلكترونات، بينما الكاثود هو موقع استهلاك الإلكترونات.

• يُحدّد اتجاه تدفق الإلكترونات (من الأنود إلى الكاثود) قطبية (Polarity) الخلية ووظيفتها.

• يعتمد مقدار فرق الجهد (Magnitude of Potential Difference) على الميل الكامنة لأنصاف

التفاعلات (Half-reactions) لاكتساب أو فقد الإلكترونات، والتي تُمثّل بجهود الاختزال القياسية

الخاصة بها.

ط. ملخص المعادلات الرئيسية (Summary of Key Equations)

أ. الأكسدة (Oxidation): $\text{Cu(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$

ب. الاختزال (Reduction): $2\text{Ag}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{Ag(s)}$

ج. التفاعل الكلي (Overall Reaction): $\text{Cu(s)} + 2\text{Ag}^{+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag(s)}$

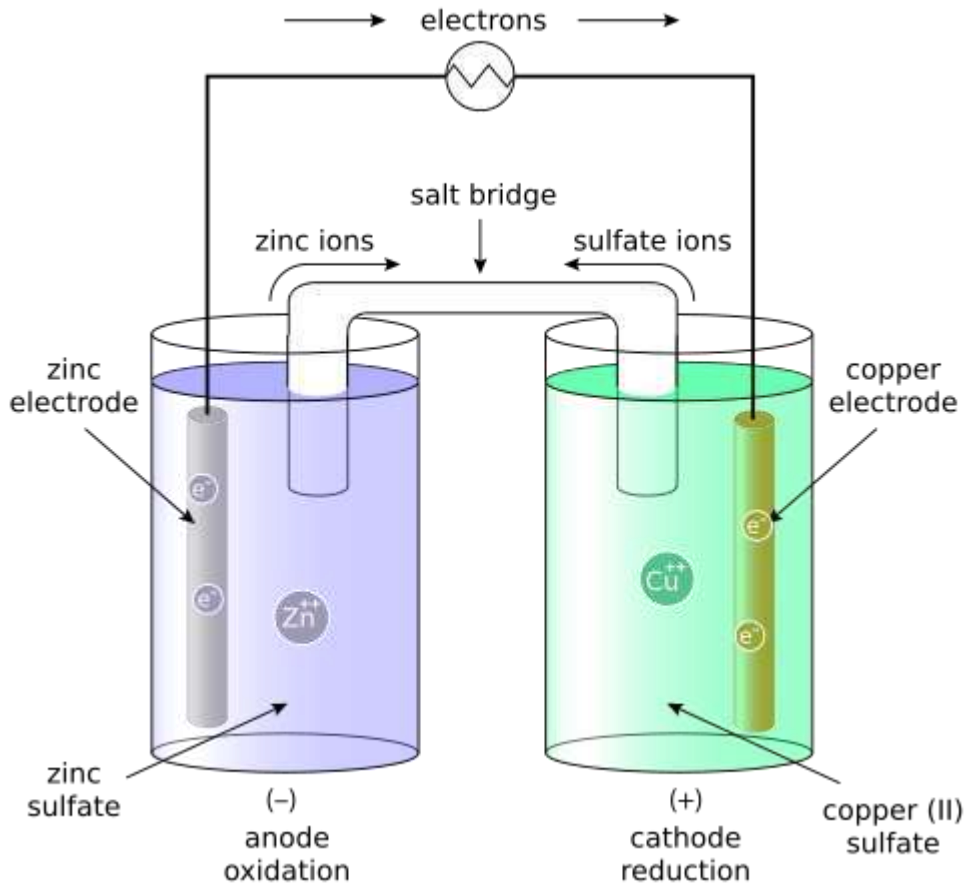
د. جهد الخلية (Cell Potential): $E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} - E^{\circ}_{\text{anode}} = +0.46 \text{ V}$

هـ. الشغل الكهربائي (Electrical Work): $W = nFE^{\circ}_{\text{cell}}$

٢.٢.١.٢ خلية دانييل (The Daniell Cell): نظام غلفاني كلاسيكي

تُعد خلية دانييل (Daniell Cell) واحدة من أقدم وأكثر الخلايا الغلفانية عملية، وقد سُميت على اسم العالم جون

فريدريك دانييل (John Frederic Daniell)، الذي طورها لتسخير الكهرباء من التفاعلات الكيميائية.

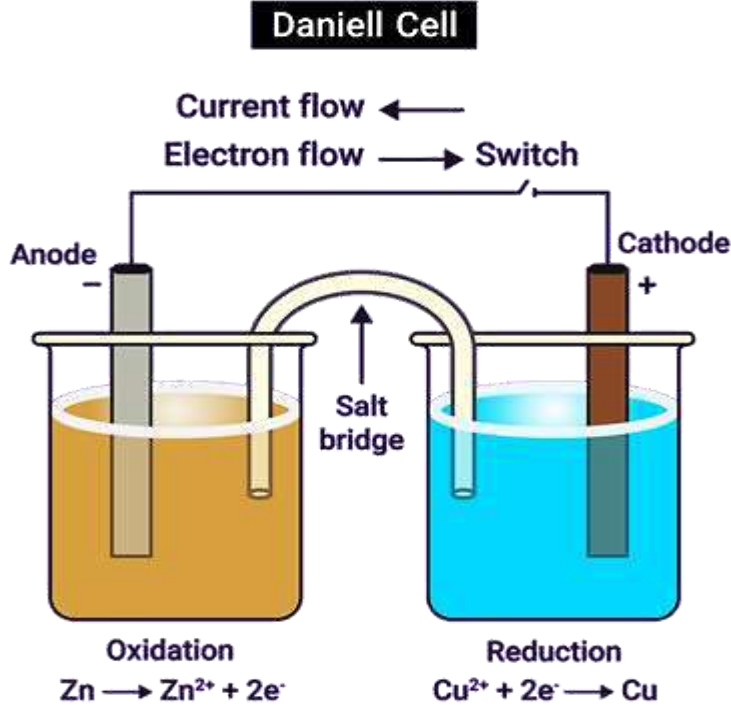


شكل (٣): مخطط لخلية جلفانية من الزنك والنحاس

أ. الهيكل والمكونات (Structure and Components)

تتكون خلية دانييل مما يلي:

- قطب زنك (Zinc Electrode) مغمور في محلول كبريتات الزنك (ZnSO_4).
- قطب نحاس (Copper Electrode) مغمور في محلول كبريتات النحاس (CuSO_4).
- دائرة خارجية (External Circuit) تربط القطبين عبر سلك معدني وفولتميتر أو جلفانومتر لقياس التيار.
- اتصال داخلي (Internal Connection) بين المحلولين، وعادة ما يكون غشاء مسامي (Porous Membrane) أو جسر ملحي (Salt Bridge)، والذي يسمح بتبادل الأيونات ولكنه يمنع الخلط المباشر للمحلولين.



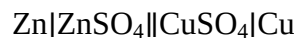
الشكل (٤): خلية دانييل

يُطلق على كل وعاء يحتوي على قطب والإلكتروليت الخاص به اسم **نصف خلية (Half-cell)**، ويُشار إلى التفاعل الذي يحدث في كل منهما باسم **تفاعل نصف الخلية (Half-cell Reaction)**. يعمل **الجسر الملحي (Salt Bridge)**، والذي غالباً ما يمتلئ بالإلكتروليت خامل مثل KCl أو KNO_3 ، على ثلاث وظائف أساسية:

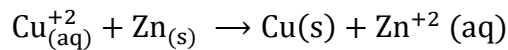
١. يُكمل الدائرة الكهربائية (Electrical Circuit) عن طريق السماح بتدفق الأيونات.
٢. يحافظ على الحياد الكهربائي (Electrical Neutrality) عن طريق موازنة تراكم الشحنة في كل نصف خلية.
٣. يمنع الاتصال المباشر (Direct Contact) بين المواد المتفاعلة والنواتج في نصف الخلية.

ب. تشفير الخلية والتفاعل (Cell Notation and Reaction)

يمكن تمثيل خلية دانييل على النحو التالي:



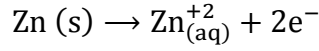
تفاعل الأكسدة-الاختزال الكلي (The Overall Redox Reaction):



ج. آلية العمل (Mechanism of Operation)

عند اكتمال الدائرة الخارجية:

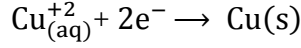
١. الأكسدة (Oxidation): تتأكسد ذرات الزنك عند الأنود، مطلقة إلكترونات ومكونة أيونات Zn^{+2} :



يزيد هذا التفاعل من تركيز أيونات Zn^{+2} في المحلول ويؤدي إلى فقدان كتلة لقطب الزنك.

٢. الاختزال (Reduction): تنتقل الإلكترونات المُحررة عبر السلك إلى قطب النحاس (الكاثود)، حيث

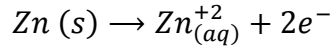
تختزل أيونات Cu^{2+} الموجودة في المحلول:



يؤدي هذا إلى ترسيب فلز النحاس على الكاثود، مما يزيد من كتلته ويقلل من تركيز أيونات Cu^{2+} في المحلول.

د. ميكانيكية عمل الخلية الكلفانية (Mechanism of Galvanic Cell)

عند توصيل قطبي الخلية الكلفانية بواسطة دائرة خارجية تتكون من سلك معدني وجهاز قياس مثل الكلفانومتر (Galvanometer)، نلاحظ مرور تيار كهربائي في الدائرة، ويصاحب ذلك حدوث تغيرات واضحة داخل الخلية. أول هذه التغيرات هو نقص وزن قطب الخارصين (Zinc electrode)، إذ أن معدن الخارصين يتعرض لعملية أكسدة (Oxidation) حيث تفقد ذراته إلكتروناتها وتتحول إلى أيونات ذائبة في المحلول. ويمكن تمثيل هذه العملية بالمعادلة التالية:



وبذلك يزداد تركيز أيونات الخارصين (Zn^{+2}) في المحلول. هذا القطب هو الذي يمد الدائرة الخارجية بالإلكترونات، ولذلك يسمى **المصعد (Anode)**، ويوصف بأنه قطب سالب لأنه يولد الإلكترونات. ومن الناحية اللغوية، كلمة **Anode** مشتقة من المقطعين اليونانيين ana وتعني "فوق"، و hodos وتعني "طريق"، أي "الطريق نحو الأعلى"، ومن هنا جاءت التسمية "المصعد".

قيمة جهد هذا القطب في السلسلة الكهروكيميائية أكثر سالبية من جهد قطب النحاس، حيث:

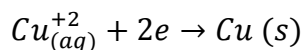
$$E^{\circ}_{Zn} = -0.763v . E^{\circ}_{Cu} = +0.337v$$

وينشأ عن ذلك فرق جهد بين القطبين، مما يؤدي إلى انتقال الإلكترونات المتولدة عند الأنود عبر السلك الموصل إلى القطب الآخر وهو النحاس.

الكاثود (Cathode)

القطب الآخر في الخلية هو **الكاثود (Cathode، المهبط)**، وهو القطب الذي يستقبل الإلكترونات القادمة عبر الدائرة الخارجية. كلمة Cathode مشتقة من المقطعين اليونانيين kata وتعني "أسفل"، و hodos وتعني "طريق"، أي "الطريق نحو الأسفل"، ومن هنا جاءت التسمية "المهبط". ويوصف الكاثود بأنه قطب موجب لأنه يستهلك الإلكترونات في عملية الاختزال.

عند وصول الإلكترونات إلى هذا القطب، تقوم باختزال أيونات النحاس (Cu^{2+}) الموجودة في محلول كبريتات النحاس، وفق المعادلة التالية:

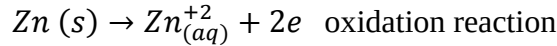


وبذلك تتحول الأيونات إلى ذرات نحاس تترسب على سطح القطب، مما يؤدي إلى زيادة وزن قطب النحاس ونقص تركيز أيونات النحاس في المحلول. هذا التفاعل يسمى **تفاعل الكاثود (Cathode reaction)** ، وينشأ عنه فرق جهد يعرف بجهد قطب النحاس.

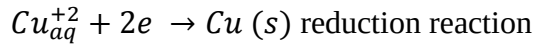
التفاعل الكلي للخلية (Overall Cell Reaction)

باستمرار التفاعلين عند الأنود والكاثود نحصل على التفاعل الكلي للخلية الكلفانية:

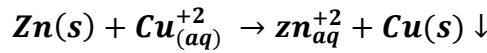
عند الأنود: (Oxidation reaction)



عند الكاثود: (Reduction reaction)



التفاعل الكلي (Overall reaction):



دور الجسر الملحي والحاجز المسامي في خلية دانيال

عند تشغيل الخلية الكلفانية، تتولد كمية كبيرة من أيونات الخارصين (Zn^{+2}) عند المصعد (Anode) نتيجة عملية الأكسدة، مما يؤدي إلى زيادة موجبة المحلول في تلك المنطقة. وفي المقابل، تُستهلك كمية مكافئة من أيونات النحاس (Cu^{2+}) عند المهبط (Cathode) نتيجة عملية الاختزال، مما يجعل المحلول في تلك المنطقة أكثر سالبية. هذا الاختلال في التوازن بين الأيونات يخالف مبدأ التعادل الكهربائي (Electroneutrality principle)، والذي ينص على أن عدد الأيونات الموجبة يجب أن يساوي عدد الأيونات السالبة في المحلول. وللحفاظ على هذا التعادل، يقوم الحاجز المسامي (Porous barrier) أو الجسر الملحي (Salt bridge) بدور أساسي في إعادة التوازن بين المحلولين.

➤ في حالة الحاجز المسامي، تنتقل الكاتيونات (Cations) مثل (Zn^{+2}) من منطقة الأنود إلى منطقة الكاثود لتعويض النقص في أيونات النحاس، بينما تنتقل الأنيونات (Anions) من منطقة الكاثود إلى منطقة الأنود لتعادل الشحنات الموجبة الزائدة هناك.

➤ أما في حالة الجسر الملحي المملوء بمحلول مثل (KCl)، فإن أيونات الكلوريد (Cl^-) تتحرك نحو منطقة الأنود لتعادل الزيادة في الموجبة، بينما تتحرك أيونات البوتاسيوم (K^+) نحو منطقة الكاثود لتعادل السالبة المتزايدة في تلك المنطقة.

بهذا الشكل، يحافظ الجسر الملحي على استمرارية التفاعلات ويمنع توقف مرور التيار الكهربائي نتيجة تراكم الشحنات.

أهمية الفصل بين أيونات النحاس وقطب الخارصين

من الضروري ألا تكون أيونات النحاس (Cu^{2+}) على تماس مباشر مع سطح قطب الخارصين (Zn). ففي حال حدوث ذلك، ستنتم عملية الأكسدة والاختزال مباشرة على سطح الخارصين دون أن تمر الإلكترونات عبر الدائرة

الخارجية. أي أن الإلكترونات الناتجة من أكسدة الخارصين تنتقل فوراً إلى أيونات النحاس الملامسة له، مما يؤدي إلى اختزالها على سطح الخارصين نفسه. وبهذا الشكل لا يتولد تيار كهربائي خارجي، ويُفقد الشغل الناتج على هيئة حرارة محلية بدلاً من تحويله إلى طاقة كهربائية مفيدة. لذلك يُستخدم الجسر الملحي (Salt bridge) أو **الحاجز المسامي** (Porous barrier) للفصل بين المحلولين مع السماح بانتقال الأيونات فقط للحفاظ على التوازن الكهربائي.

جهود الأقطاب (Electrode Potentials)

جهود الأقطاب القياسية هي:

• **الزنك (الأنود):** $E_{Zn}^{\circ} = -0.763V$

• **النحاس (الكاثود):** $E_{Cu}^{\circ} = +0.337V$

جهد الخلية (القوة الدافعة الكهربائية - EMF) هو الفرق بين هذه القيم:

$$EMF = E_{cathode}^{\circ} - E_{anode}^{\circ} = 0.337 - (-0.763) = 1.10 V$$

تدفق الأيونات وتوازن الشحنة (Ion Flow and Charge Balance)

مع استمرار التفاعل:

- تتراكم أيونات Zn^{+2} في مقصورة الأنود، مما يزيد من شحنتها الموجبة.
- تُستهلك أيونات Cu^{2+} في مقصورة الكاثود، مما يزيد من شحنتها السالبة (مقارنة بالزنك).

للمحافظة على الحياد الكهربائي (Electrical Neutrality)، يسمح الجسر الملحي بما يلي:

- هجرة الكاتيونات (مثل K^{+}) نحو الكاثود.
- هجرة الأنيونات (مثل Cl^{-}) نحو الأنود.

تمنع هجرة الأيونات هذه تراكم الشحنة (Charge Buildup) وتدعم استمرار تفاعلات الأكسدة-الاختزال.

متى تتوقف الخلية عن العمل؟ (When the Cell Stops Working)

تستمر خلية دانييل في إنتاج الكهرباء حتى يحدث أحد الأمور التالية:

- يُستهلك قطب الزنك بالكامل. وتُختزل جميع أيونات Cu^{2+} وتترسب كفلز نحاس.

في هذه المرحلة، تتوقف تفاعلات الأكسدة-الاختزال ولا يمكن للخلية توليد تيار.

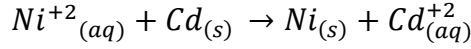
مثال: خلية فولطية بسيطة (Simple Voltaic Cell)

تم تجميع خلية فولطية بسيطة باستخدام:

- قطب النيكل (Ni(s)) في محلول نترات النيكل $Ni(NO_3)_2 (aq)$.
- قطب الكاديوم (Cd(s)) في محلول نترات الكاديوم $Cd(NO_3)_2 (aq)$.

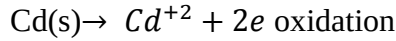
- سلك خارجي يربط بين القطبين.
- جسر ملحي يحتوي على (NaNO₃) يربط بين المحلولين.

التفاعل الكلي للخلية هو:

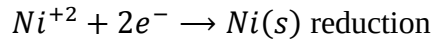


التفاعلات الجزئية (Half-cell reactions)

عند الأنود (Anode، المصعد): تحدث عملية الأكسدة (Oxidation) حيث يفقد الكاديوم إلكتروناته:



عند الكاثود (Cathode، المهبط): تحدث عملية الاختزال (Reduction) حيث تكتسب أيونات النيكل الإلكترونات:



اتجاهات انتقال الإلكترونات والأيونات

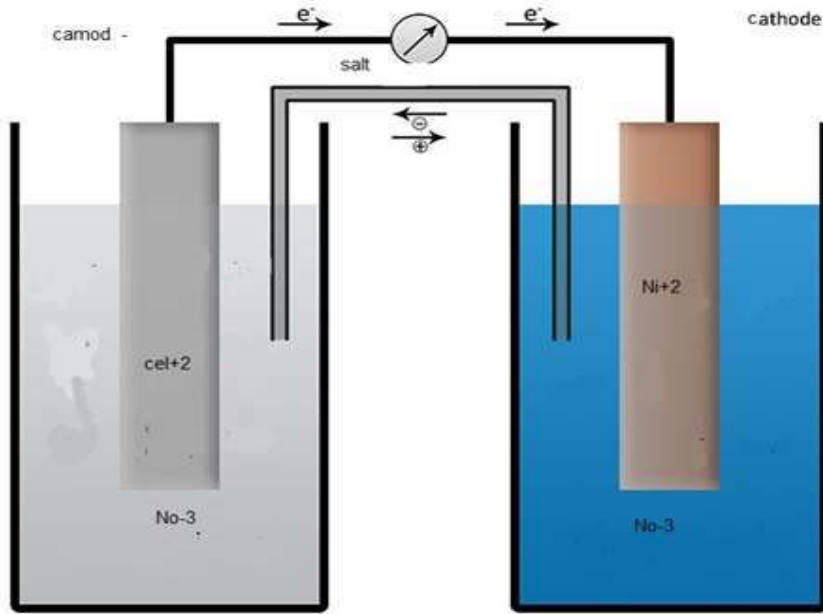
- الإلكترونات (Electrons): تنتقل عبر السلك الخارجي من الأنود (قطب الكاديوم) إلى الكاثود (قطب النيكل).
- الأيونات (Ions):
 - في الجسر الملحي، تتحرك أيونات (NO₃⁻) نحو الأنود لتعادل الشحنات الموجبة الزائدة الناتجة عن تراكم (Cd⁺²).
 - بينما تتحرك أيونات (Na⁺) نحو الكاثود لتعويض النقص في الأيونات الموجبة الناتج عن استهلاك (Ni⁺²).

تمثيل الخلية (Cell Representation)

يقصد بتمثيل الخلية التعبير عن مكوناتها بشكل مختصر على الورق وفق قواعد محددة:

قواعد ترميز الخلايا الكهروكيميائية:

- 1- يوضع خط مائل بين طورين (||) ويدل على اتصالهما كالذي يوجد بين المعدن والمحلل
(Pt|Fe⁺², Fe⁺³) أو على السطح بين محلولين سائلين غير ممترجين مثل محلول ZnSO₄ يلامس محلول من CuSO₄
- 2- نستعمل الفاصلة (,) لتدل على وجود أيونات مختلفة أو جزيئات موجودة في نفس الطور Pt|Fe⁺², Fe⁺³.
- 3- يرمز للجسر الملحي salt bridge بالفاصلة بين نصفي الخلية أو أجزائها بالرمز (||) ويوضع عادة في المحلول الجسري محلول خامل مثل KCl
- 4- نستخدم الأقواس لوصف الحالة الفيزيائية (L,s,g) والتركيز أو الضغط (aq,1M)
- 5- المنطقة على يسار المحلول الجسري تمثل المصعد أو الأنود والتي تحدث فيها عملية الأكسدة أما المنطقة على يمين المحلول الجسري تمثل المهبط أو الكاثود والذي تحدث عنده عملية الاختزال.



شكل (٥): خلية النيكل-الكادميوم

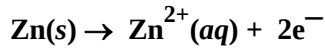
٢.٢.١.٣ بعض الخلايا الفولتية التجارية (SOME COMMERCIAL VOLTAIC CELLS)

البطاريات الأولية (Primary Batteries)

البطاريات الأولية (Primary Batteries) هي بطاريات تُستخدم لمرة واحدة (Single-use) لأنه لا يمكن إعادة شحنها (Cannot be Recharged). من البطاريات الأولية الشائعة هي الخلية الجافة (Dry Cell) (الشكل ١٤.٥).

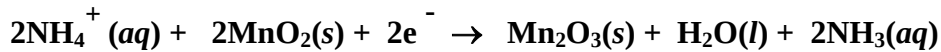
نستخدم الخلايا الفولتية عادة كمصادر طاقة مريحة ومحمولة. المصابيح اليدوية وأجهزة الراديو هي أمثلة للأجهزة التي غالباً ما تعمل بواسطة الخلية الجافة زنك-كربون (Zinc-Carbon Dry Cell)، أو خلية لوشلانشية (Leclanché). تتكون هذه الخلية الفولتية من علبة زنك تعمل كأنود؛ وقصيب جرافيت في المنتصف، محاط بمعجون من ثاني أكسيد المنجنيز (Manganese Dioxide)، وكلوريدات الأمونيوم والزنك (Ammonium and Zinc Chlorides)، وكربون أسود (Carbon Black)، ويعمل هذا المعجون ككاثود. تفاعلات القطبين معقدة ولكنها تقريباً كما يلي:

• الأنود (Anode - Oxidation):



(anode)

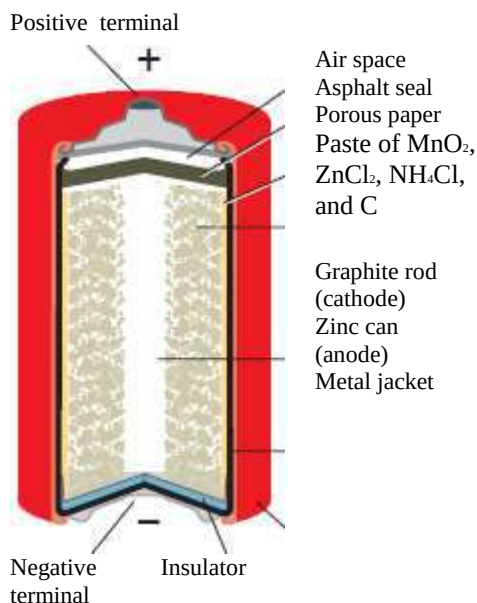
• الكاثود (Cathode - Reduction):



(cathode)

جهد هذه الخلية الجافة يكون مبدئياً حوالي ١.٥ V، ولكنه يتناقص مع سحب التيار. كما يتدهور الجهد بسرعة في الطقس البارد.

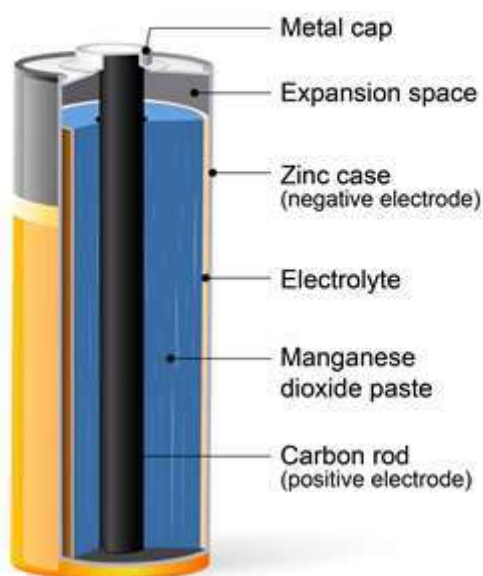
Alessandro Volta (1745–1827), Italian physicist, was the inventor of the first battery, the so-called voltaic pile (shown on the right). It consisted of alternating disks of copper and zinc separated by disks of cardboard soaked with salt solution. In honor of his many contributions to electrical science, the unit of potential difference, the volt, is named for Volta.



الشكل (٦):

خلية ليكلانشيه الجافة: تحتوي الخلية على أنود من الزنك وقضيب من الجرافيت، مع عجينة من MnO_2 , ZnCl_2 , NH_4Cl و C كمهبط.

Dry cell battery

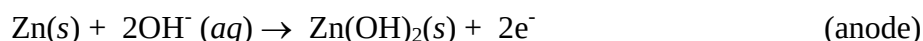


١- الخلية الجافة القلوية (An Alkaline Dry Cell)

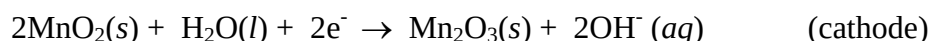
الخلية الجافة القلوية (Alkaline Dry Cell) (الشكل ١٤.٦) تشبه خلية لوشلانتيه، ولكنها تحتوي على هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) بدلاً من كلوريد الأمونيوم. تعمل هذه الخلية بشكل أفضل تحت سحب التيار وفي الطقس البارد.

أنصاف التفاعلات هي:

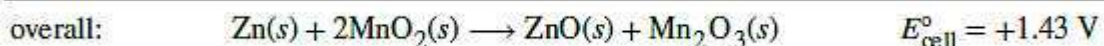
• الأنود (Anode - Oxidation):



• الكاثود ($\text{Cathode - Reduction}$):



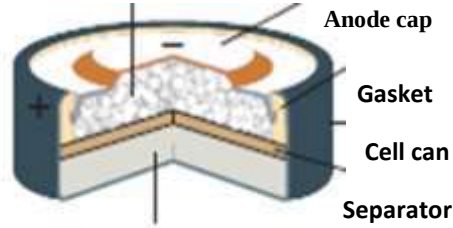
التفاعل الكلي:



الشكل (٧):

خلية جافة قلوية صغيرة.
الأنود عبارة عن مسحوق
زنك والكاثود عبارة عن
 MnO_2 ، كما في خلية
ليكلانشيه؛ أما الإلكتروليت
فهو KOH .

Anode (negative):
Zn powder +
 KOH electrolyte



Cathode (positive):
 MnO_2 + KOH electrolyte

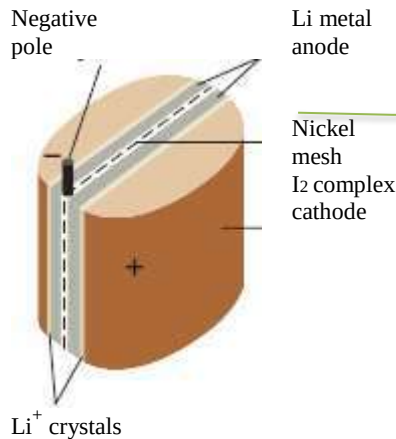
ب-البطاريات الثانوية (Secondary Batteries)

البطاريات الثانوية (Secondary Batteries) هي بطاريات قابلة لإعادة الشحن (Rechargeable). وهي من الأنواع الموجودة في أجهزة مثل الهواتف الذكية والأجهزة اللوحية والسيارات.

١. بطارية الليثيوم-يود الحالة الصلبة (Solid-State Lithium-Iodine Battery)

الخلية الجافة ليست "جافة" تماماً، لأن الإلكتروليت عبارة عن معجون مائي. ومع ذلك، فقد تم تطوير بطاريات الحالة الصلبة (Solid-state Batteries).

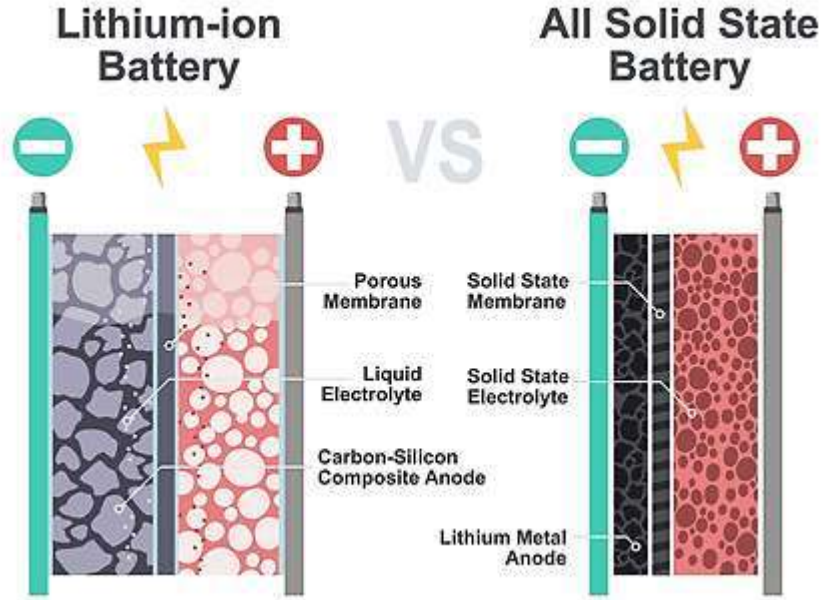
إحدى هذه البطاريات هي بطارية الليثيوم-يود (Lithium-Iodine Battery)، وهي خلية فولتية يكون فيها الليثيوم المعدني (Lithium Metal) هو الأنود ومركب اليود (I_2) هو الكاثود.



الشكل (٨):

بطارية ليثيوم-يود صلبة. الأنود مصنوع
من معدن الليثيوم، والكاثود مركب من
اليود I_2 ؛ ويفصل بين القطبين طبقة بلورية
رقيقة من يوديد الليثيوم. تتكون البطارية
من خليتين مغلفتين بغلاف من التيتانيوم.

تُفصل هذه الأقطاب الصلبة بطبقة بلورية رقيقة من يوديد الليثيوم (LiI)



شكل (٩): بطارية الليثيوم أيون والبطاريات الصلبة

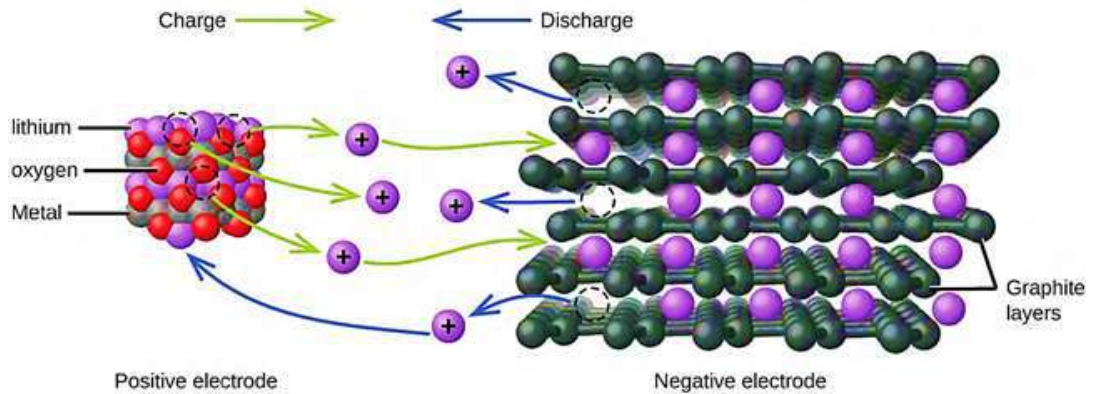
يتم حمل التيار عبر البلورة عن طريق انتشار أيونات Li^+ :

- الأنود (Anode): ليثيوم معدني (Metal Li).

- الكاثود (Cathode): مركب I_2

- المادة الفاصلة: بلورات LiI (يوديد الليثيوم).

على الرغم من أن الخلية ذات مقاومة عالية (High Resistance) وبالتالي تيار منخفض (Low Current)، إلا أن البطارية موثوقة للغاية (Very Reliable) وتستخدم لتشغيل منظم ضربات القلب (Heart Pacemakers). تُزرع البطارية داخل صدر المريض وتستمر لمدة عشر سنوات تقريباً قبل استبدالها.



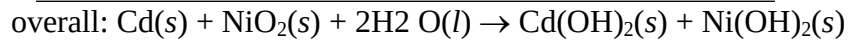
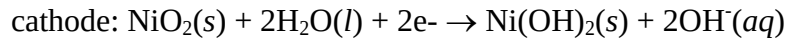
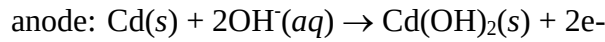
الشكل (١٠): في بطارية أيون الليثيوم، تتدفق الشحنة بين الأقطاب الكهربائية أثناء تحرك أيونات الليثيوم بين الأنود والكاثود.

٢. بطارية النيكل-كاديوم (Nickel-Cadmium - NiCd)

بمجرد تفريغ الخلية الجافة بالكامل (وصولها إلى حالة الاتزان)، لا يمكن عكس الخلية بسهولة، أو إعادة شحنها، ويتم التخلص منها عادةً. ومع ذلك، فإن بعض أنواع الخلايا قابلة لإعادة الشحن بعد الاستخدام. وتتكون بطاريات النيكل-كادميوم (NiCd) من :

كاثود مطلي بالنيكل، وأنود مطلي بالكادميوم، والكتروليت هيدروكسيد البوتاسيوم. يتم لف الألواح الموجبة والسالبة معاً (منع حدوث قصر بينهما بواسطة فاصل) ووضعها في الغلاف. وهذا ما يُسمى بتصميم "جيلي رول (Jelly-roll)"، ويسمح لخلية NiCd بتوفير تيار أكبر بكثير من البطارية القلوية المماثلة في الحجم.

تفاعلات التفريغ (Discharge Reactions):



يتراوح الجهد حوالي ١.٢ V إلى ١.٢٥ V أثناء تفريغ البطارية. عند معالجتها بشكل صحيح، يمكن إعادة شحن بطارية NiCd حوالي ١٠٠٠ مرة. نظراً لأن الكادميوم هو معدن ثقيل سام (Toxic)، يجب عدم فتح بطاريات NiCd أو وضعها في سلة المهملات العادية.

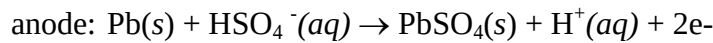
ملاحظة: يتم استبدال خلايا NiCd مؤخراً ببطاريات هيدريد فلز النيكل (Nickel Metal Hydride - NiMH) التي تستخدم هيدريد معدني للأنود بدلاً من الكادميوم الأكثر سمية.

٣. بطارية الرصاص الحمضية (Lead-Acid Battery)

بطارية الرصاص الحمضية (Lead-acid Battery) هي نوع البطارية الثانوية المستخدمة في سيارتك. إنها غير مكلفة (Inexpensive) وقادرة على إنتاج تيار عالٍ (High Current) المطلوب لمحركات بدء تشغيل السيارات.

تفاعلات التفريغ (Discharge Reactions):

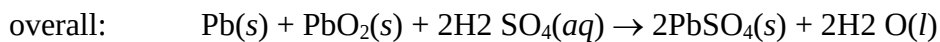
• الأنود (Anode - Oxidation):



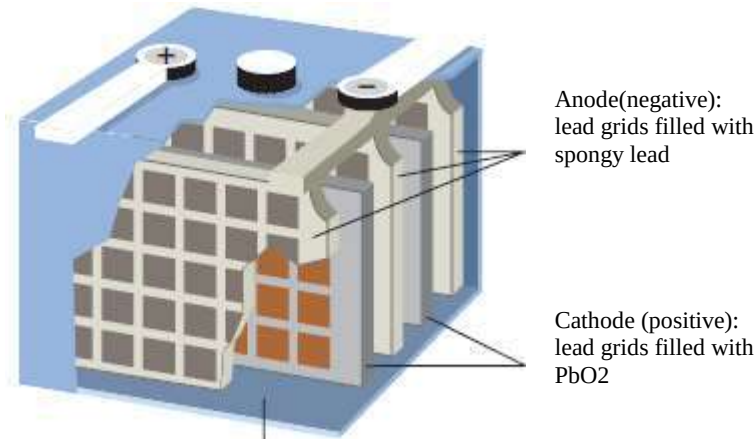
• الكاثود (Cathode - Reduction):



• التفاعل الكلي (Overall Reaction):



تنتج كل خلية ٢ V، لذلك يتم توصيل ست خلايا على التوالي لإنتاج بطارية سيارة بجهد ١٢ V. بطاريات الرصاص الحمضية ثقيلة (Heavy) وتحتوي على إلكتروليت سائل كاوي (Caustic Liquid Electrolyte)، ولكنها غالباً ما تظل البطارية المفضلة بسبب كثافة تيارها العالية (High Current Density). نظراً لأن هذه البطاريات تحتوي على كمية كبيرة من الرصاص، يجب دائماً التخلص منها بشكل صحيح.



H₂SO₄ electrolyte fills the battery case

الشكل (١١): بطارية تخزين رصاصية. تُنتج كل خلية حوالي ٢ فولت، وتُنتج بطارية مكونة من ست خلايا متصلة على التوالي حوالي ١٢ فولت.

٤. بطاريات هيدريد فلز النيكل (NiMH)

في الآونة الأخيرة، حلت بطاريات هيدريد فلز النيكل (NiMH) وبطاريات الليثيوم (Lithium Batteries) محل بطاريات النيكل-كادميوم في العديد من التطبيقات التي تتطلب بطاريات قابلة لإعادة الشحن.

تستخدم بطاريات الليثيوم عادة أنوداً كربونياً (Carbon Anode) وثاني أكسيد كوبالت الليثيوم (Lithium Cobalt Dioxide) أو مركب منجنيز الليثيوم (Lithium Manganese Compound) ككاثود. تُستخدم بطاريات الليثيوم بشكل شائع لتشغيل الإلكترونيات الاستهلاكية (Consumer Electronics).

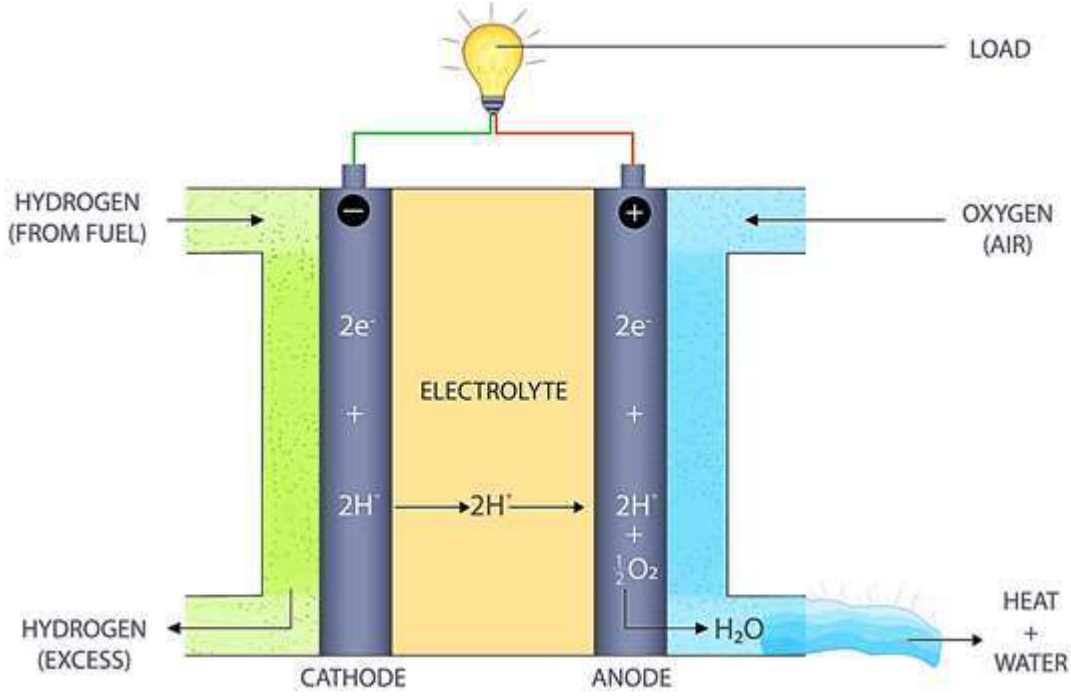


الشكل (١٢):

بطاريات تخزين النيكل والكادميوم تحتوي هذه الخلايا القابلة لإعادة الشحن على أنود كادميوم وكاثود أكسيد نيكل مُهَيَّأً..

٤.٢.١.٢ خلايا الوقود (Fuel Cells)

خلية الوقود (Fuel Cell) هي جهاز يحول الطاقة الكيميائية (Chemical Energy) إلى طاقة كهربائية (Electrical Energy). تتشابه خلايا الوقود مع البطاريات، ولكنها تتطلب مصدر وقود مستمراً (Continuous Source of Fuel)، وغالباً ما يكون الهيدروجين. وتستمر في إنتاج الكهرباء طالما توفر الوقود. تُستخدم خلايا وقود الهيدروجين لتزويد الطاقة للأقمار الصناعية، وكبسولات الفضاء، والسيارات، والقوارب، والغواصات



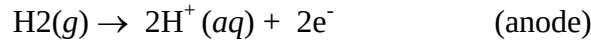
الشكل (١٣): خلية وقود هيدروجيني

خلية الوقود هي في الأساس بطارية، لكنها تختلف في أنها تعمل بإمداد مستمر من المواد المتفاعلة عالية الطاقة (Energetic Reactants)، أو الوقود.

يوضح الشكل ١٤ خلية وقود غشاء تبادل البروتونات (PEM - Proton-Exchange Membrane Fuel Cell) التي تستخدم الهيدروجين والأكسجين.

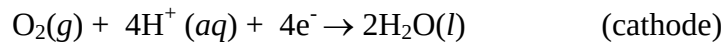
على أحد جانبي الخلية، وهو الأنود (Anode)، يمر غاز الهيدروجين عبر مادة مسامية تحتوي على حافز بلاتيني (Platinum Catalyst)، مما يسمح بحدوث التفاعل التالي:

• الأنود (Anode - Oxidation):



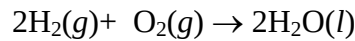
تهاجر أيونات $\text{H}^+(\text{aq})$ بعد ذلك عبر غشاء تبادل البروتونات (Proton-exchange Membrane) إلى الجانب الآخر من الخلية للمشاركة في تفاعل الكاثود مع $\text{O}_2(\text{g})$:

• الكاثود (Cathode - Reduction):

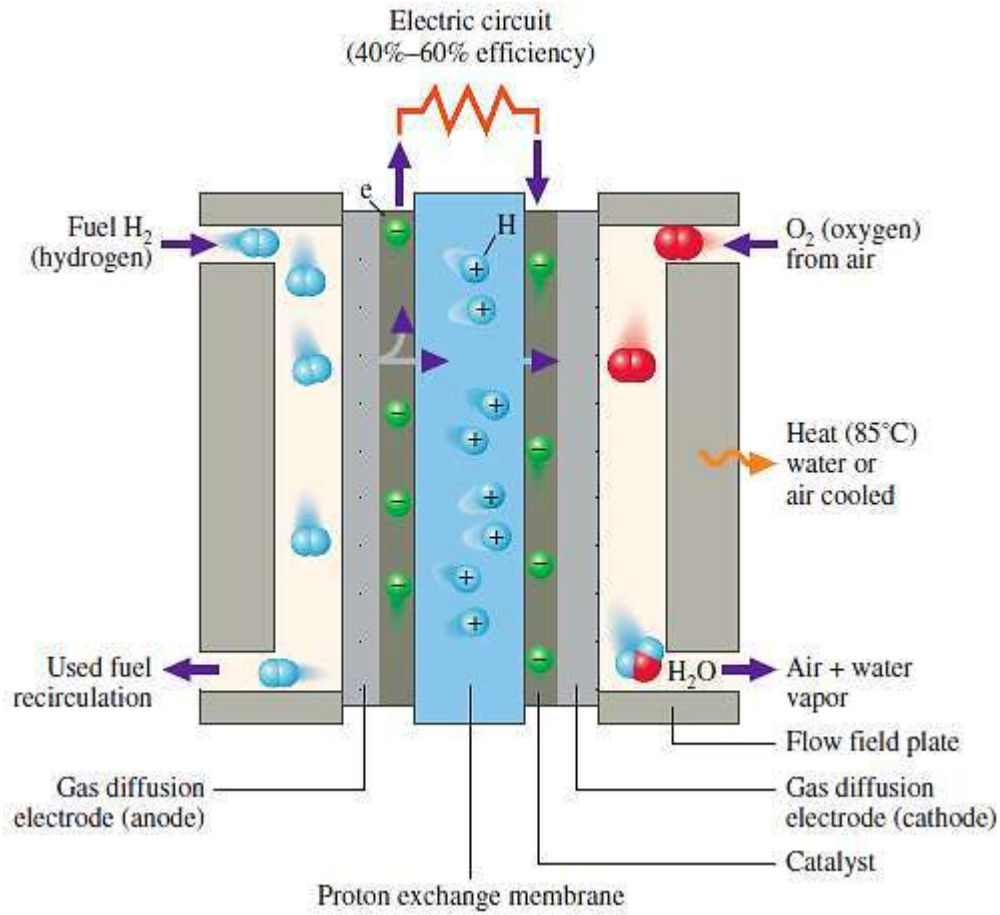


مجموع أنصاف التفاعلات (لاحظ أنه يجب ضرب تفاعل الأنود في ٢ قبل الإضافة) هو:

• التفاعل الصافي (Net Reaction):



وهو التفاعل الصافي في خلية الوقود. كانت التطبيقات الأولى لخلايا وقود PEM في الفضاء، ولكنها قدمت مؤخراً الطاقة للإضاءة، ومولدات الطاقة في حالات الطوارئ، ومعدات الاتصالات، والسيارات، والحافلات.



الشكل (١٤): خلية وقود الهيدروجين-أكسجين

عند الأنود، يدخل غاز الهيدروجين إلى حجرة حيث يقوم حافز بلاتيني مسامي بأكسدة الهيدروجين (Oxidizes the Hydrogen) إلى أيونات $H^+(aq)$ عند الأنود. تهجر أيونات H^+ بعد ذلك عبر غشاء تبادل بروتونات خاص (PEM) وتنتقل إلى الكاثود؛ يسمح غشاء تبادل البروتونات فقط لأيونات $H^+(aq)$ الصغيرة جداً بالمرور من الأنود إلى الكاثود. عند الكاثود، يدخل غاز الأكسجين إلى الخلية، حيث يتلامس مع حافز بلاتيني يسهل اختزال $O_2(g)$ في وجود $H^+(aq)$ والإلكترونات الناتجة عن تفاعل الأكسدة لإنتاج الماء.

أنواع خلايا الوقود (Fuel Cell Types)

توجد مجموعة متنوعة من خلايا الوقود في مراحل مختلفة من التطوير. التصنيف الأكثر شيوعاً لخلايا الوقود يكون حسب نوع الإلكتروليت (electrolyte) المستخدم في الخلايا ويشمل:

١. خلية وقود إلكتروليت البوليمر (Polymer Electrolyte Fuel Cell - PEFC).
٢. خلية وقود قلوية (Alkaline Fuel Cell - AFC).
٣. خلية وقود حمض الفوسفوريك (Phosphoric Acid Fuel Cell - PAFC).
٤. خلية وقود الكربونات المنصهرة (Molten Carbonate Fuel Cell - MCFC).

٥. خلية وقود أكسيد الصلب (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC).

بشكل عام، يحدد اختيار الإلكتروليت نطاق درجة حرارة التشغيل لخلية الوقود. تحدد درجة حرارة التشغيل والعمر الافتراضي لخلية الوقود الخصائص الفيزيائية الكيميائية والحرارية الميكانيكية للمواد المستخدمة في مكونات الخلية (مثل الأقطاب، والإلكتروليت، والوصلات البينية، ومجمعات التيار، إلخ).

- **الإلكتروليتات المائية (Aqueous electrolytes):** تقتصر على درجات حرارة تبلغ حوالي ٢٠٠°C أو أقل بسبب ارتفاع ضغطها البخاري (vapor pressure) والتدهور السريع عند درجات الحرارة الأعلى.
- تلعب درجة حرارة التشغيل أيضاً دوراً هاماً في تحديد درجة معالجة الوقود (fuel processing) المطلوبة.

- في خلايا الوقود ذات درجة الحرارة المنخفضة (Low-temperature fuel cells)، يجب تحويل كل الوقود إلى هيدروجين قبل دخوله إلى خلية الوقود. بالإضافة إلى ذلك، يتسم محفز الأنود (anode catalyst) في خلايا الوقود ذات درجة الحرارة المنخفضة (البلاتين بشكل أساسي) بالتسمم القوي بواسطة أول أكسيد الكربون (CO).
- في خلايا الوقود ذات درجة الحرارة العالية (High-temperature fuel cells)، يمكن تحويل CO وحتى الميثان (CH₄) داخلياً إلى هيدروجين أو حتى أكسدتها مباشرة كهروكيميائياً.

يقدم الجدول (٢) نظرة عامة على الخصائص الرئيسية لأنواع خلايا الوقود الرئيسية.

الجدول (٢): ملخص للاختلافات الرئيسية لأنواع خلايا الوقود

SOFC	MCFC	PAFC	AFC	PEFC	
بيروفسكايت (سيراميك)	كربونات منصهرة سائلة مُجمّدة في LiAlO ₂	حمض الفوسفوريك سائل مُجمّد في SiC	هيدروكسيد البوتاسيوم مُحرك أو مُجمّد في مصفوفة أسبستوس	أغشية تبادل أيوني بوليمرية مُرطبة	الإلكتروليت (Electrolyte)
بيروفسكايت ومركّب سيرميت بيروفسكايت/معدن	نيكل وأكسيد النيكل	كربون	معادن انتقالية	كربون	الأقطاب (Electrodes)
مادة القطب	مادة القطب	بلاتين	بلاتين	بلاتين	المحفز (Catalyst)
نيكل، سيراميك، أو فولاذ	فولاذ مقاوم للصدأ أو نيكل	جرافيت	معدن	كربون أو معدن	الوصلات البينية (Interconnect)
600-1000°C	650°C	205°C	65°C – 220°C	40 – 80°C	درجة حرارة التشغيل (Operating Temperature)
O=	CO ₃ =	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	حامل الشحنة (Charge Carrier)
لا، لبعض أنواع الوقود وتصاميم الخلايا	لا، لبعض أنواع الوقود	نعم	نعم	نعم	مُصلح خارجي (External Reformer) للوقود الهيدروكربوني

SOFC	MCFC	PAFC	AFC	PEFC	
لا	لا	نعم	نعم، بالإضافة إلى تنقية لإزالة CO و CO ₂	نعم، بالإضافة إلى تنقية لإزالة آثار CO	تحويل الإزاحة الخارجي (External shift conversion) CO إلى هيدروجين
سيراميك	تعتمد على الفولاذ المقاوم للصدأ	تعتمد على الجرافيت	تعتمد على الكربون	تعتمد على الكربون	المكونات الخلوية الأساسية (Prime Cell Components)
ناتج غازي	ناتج غازي	تبخيري	تبخيري	تبخيري	إدارة مياه المنتج (Product Water Management)
إصلاح داخلي + غاز المعالجة	إصلاح داخلي + غاز المعالجة	غاز المعالجة + سائل تبريد أو توليد بخار	غاز المعالجة + دوران الإلكتروليت	غاز المعالجة + سائل تبريد	إدارة حرارة المنتج (Product Heat Management)

تصنيف الخلايا حسب نوع الوقود (Classification by Fuel Type)

بالتوازي مع التصنيف حسب الإلكتروليت، تُصنّف بعض خلايا الوقود حسب نوع الوقود المستخدم:

- خلايا الوقود الكحولية المباشرة (Direct Alcohol Fuel Cells - DAFC): تستخدم DAFC (أو) الأكثر شيوعاً، خلايا وقود الميثانول المباشر (Direct Methanol Fuel Cells - DMFC) الكحول دون إصلاح (reforming). يشير هذا في الغالب إلى خلية وقود من نوع PEFC يُستخدم فيها الميثانول أو كحول آخر مباشرة، بشكل أساسي في التطبيقات المحمولة (portable applications). يوجد وصف أكثر تفصيلاً لـ DMFC أو DAFC في الفصل ٣.
- خلايا الوقود الكربونية المباشرة (Direct Carbon Fuel Cells - DCFC): في خلايا الوقود الكربونية المباشرة، يُستخدم الكربون الصلب (solid carbon) (يُفترض أنه وقود مشتق من الفحم، أو فحم الكوك البترولي، أو الكتلة الحيوية) مباشرة في الأنود، دون خطوة تسييل وسيطة (intermediate gasification step). يجري تطوير مفاهيم باستخدام إلكتروليتات الأكسيد الصلب، والكربونات المنصهرة، والقلوية. تسمح الديناميكا الحرارية للتفاعلات في DCFC بتحويل بكفاءة عالية جداً (very high efficiency conversion). لذلك، إذا أمكن تطوير هذه التقنية إلى أنظمة عملية، فقد يكون لها في نهاية المطاف تأثير كبير على توليد الطاقة القائم على الفحم.

وفيما يلي وصف موجز لمختلف خلايا الإلكتروليت ذات الأهمية. يمكن العثور على أوصاف مفصلة لخلايا الوقود هذه في المراجع (٦) و (٧).

⁵ A.J. Appleby, F.R. Foulkes, *Fuel Cell Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, NY, 1989.

⁶ Report of the DOE Advanced Fuel-Cell Commercialization Working Group, Edited by S.S. Penner, DOE/ER/0643, prepared by the DOE Advanced Fuel Cell Working Group (AFC2WG) or the United States Department of Energy under Contract No. DEFG03-93ER30213, March 1995.

١- خلية وقود إلكتروليت البوليمر (Polymer Electrolyte Fuel Cell - PEFC)

الإلكتروليت في خلية الوقود هذه هو غشاء تبادل أيوني (ion exchange membrane) (بوليمر حمض السلفونيك المفلور أو بوليمر مماثل آخر) وهو موصل بروتوني (proton conductor) ممتاز. السائل الوحيد في خلية الوقود هذه هو الماء؛ وبالتالي، تكون مشاكل التآكل (corrosion) ضئيلة. عادةً، تُستخدم أقطاب الكربون مع محفز كهربائي بلاتيني (platinum electro-catalyst) لكل من الأنود والكاثود، ومع وصلات بينية من الكربون أو المعدن.

تُعد إدارة المياه (Water management) في الغشاء حاسمة للأداء الفعال؛ يجب أن تعمل خلية الوقود في ظروف لا يتبخر فيها الماء الناتج أسرع مما يتم إنتاجه لأن الغشاء يجب أن يظل مُمِئاً (hydrated).

- **درجة حرارة التشغيل:** بسبب القيود المفروضة على درجة حرارة التشغيل التي يفرضها البوليمر، تكون عادةً أقل من 100°C ، ولكن بشكل أكثر شيوعاً تتراوح بين 60°C و 80°C .
- **متطلبات الوقود:** بسبب القيود على درجة الحرارة ومشاكل توازن الماء، يُستخدم غاز غني بالهيدروجين (H_2 -rich gas) يحتوي على أقل قدر ممكن من CO أو لا يحتوي عليه على الإطلاق (CO هو مادة سامة عند درجة الحرارة المنخفضة).
- **تحميل المحفز:** يلزم تحميل محفز أعلى (Pt في معظم الحالات) مقارنة بما يُستخدم في خلايا PAFCs لكل من الأنود والكاثود.
- **معالجة الوقود:** تتطلب أنواع الوقود الأخرى معالجة وقود مكثفة (extensive fuel processing)، حيث أن الأنود يتسم بالتسمم بسهولة حتى بمستويات ضئيلة من الملوثات مثل CO، وأنواع الكبريت، والهالوجينات.

يتم السعي لتطوير خلايا PEFCs لمجموعة واسعة من التطبيقات، خاصة كمصدر طاقة رئيسي لمركبات خلايا الوقود (Fuel Cell Vehicles - FCVs). نتيجة للاهتمام الكبير بمركبات FCVs والهيدروجين، فإن الاستثمار في PEFC على مدى العقد الماضي يتجاوز بسهولة جميع أنواع خلايا الوقود الأخرى مجتمعة. على الرغم من حدوث تطور كبير لـ PEFC في التطبيقات الثابتة، يركز العديد من المطورين الآن على تطبيقات السيارات والتطبيقات المحمولة.

مزايا (Advantages)

- **إلكتروليت صلب:** توفر PEFC إلكترولياً صلباً يوفر مقاومة ممتازة لتسرب الغاز (excellent resistance to gas crossover).
- **درجة حرارة تشغيل منخفضة:** تسمح ببدء تشغيل سريع (rapid start-up)، ومع غياب مكونات الخلية المسببة للتآكل، لا يلزم استخدام المواد الغريبة المطلوبة في أنواع خلايا الوقود الأخرى، سواء في بناء المكندس أو في BoP.

- **كثافات تيار عالية:** أظهرت نتائج الاختبار أن خلايا PEFCs قادرة على تحقيق كثافات تيار عالية تزيد عن 2 kW/l and 2 W/cm^2 .
- **الملاءمة:** تناسب PEFC بشكل خاص الأوضاع التي يمكن فيها استخدام الهيدروجين النقي كوقود.

عيوب (Disadvantages)

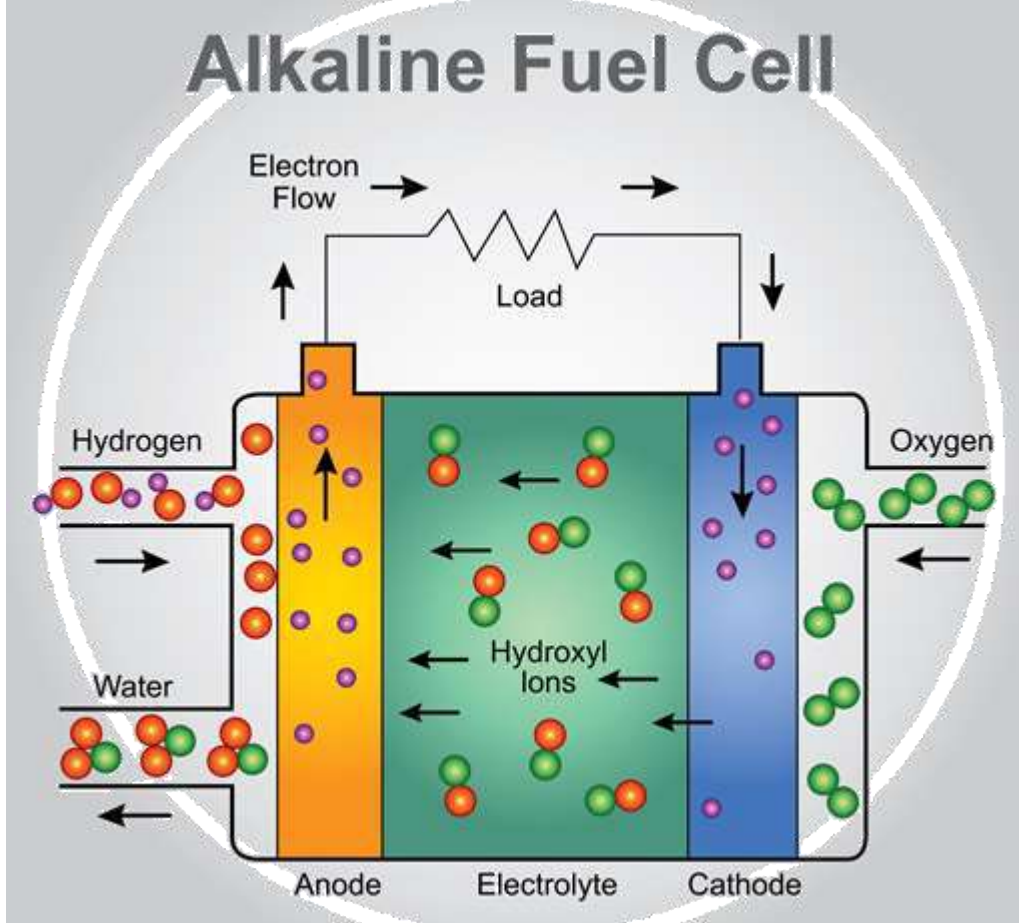
- **إدارة حرارية صعبة:** نطاق درجة الحرارة المنخفض والضيق يجعل الإدارة الحرارية (thermal management) صعبة، خاصة عند كثافات التيار العالية جداً، ويجعل من الصعب استخدام الحرارة المرفوضة للتوليد المشترك للطاقة (cogeneration) أو في دورات الذيل (cycles bottoming).
- **إدارة المياه:** تمثل إدارة المياه (Water management) تحدياً كبيراً آخر في تصميم PEFC، حيث يجب على المهندسين الموازنة بين ضمان التميح الكافي (sufficient hydration) للإلكتروليت وعدم إغراقه بالماء (flooding).
- **حساسية للملوثات:** خلايا PEFCs حساسة جداً للتسمم حتى بمستويات ضئيلة من الملوثات بما في ذلك CO، وأنواع الكبريت، والأمونيا.
- **التكلفة والتعقيد (إذا استخدم وقود هيدروكربوني):** إلى حد ما، يمكن مقاومة بعض هذه العيوب عن طريق خفض كثافة تيار التشغيل وزيادة تحميل محفز القطب، ولكن كلاهما يزيد من تكلفة النظام (system cost). إذا تم استخدام أنواع وقود هيدروكربونية، فإن معالجة الوقود المكثفة المطلوبة تؤثر سلباً على حجم النظام (system size)، والتعقيد (complexity)، والكفاءة (efficiency) (تكون عادةً في منتصف الثلاثينات)، وتكلفة النظام (system cost).
- **البنية التحتية للهيدروجين:** بالنسبة لخلايا PEFC التي تعمل بالهيدروجين، فإن الحاجة إلى تطوير بنية تحتية للهيدروجين (hydrogen infrastructure) تشكل حاجزاً أمام التسويق التجاري.

٢- خلية الوقود القلوية (Alkaline Fuel Cell - AFC)

الإلكتروليت في خلية الوقود هذه هو هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) المركز (85 % وزناً) في خلايا الوقود التي تعمل عند درجة حرارة عالية (حوالي ٢٥٠°C)، أو KOH أقل تركيزاً (٣٥ إلى 50 % وزناً) للتشغيل عند درجة حرارة منخفضة (أقل من ١٢٠°C). يُحتفظ بالإلكتروليت في مصفوفة (matrix) (عادةً الأسبستوس)، ويمكن استخدام مجموعة واسعة من المحفزات الكهربية (مثل Ni، و Ag، وأكاسيد المعادن، والإسبينيل، والمعادن النبيلة).

- **متطلبات الوقود:** يقتصر إمداد الوقود على المكونات غير المتفاعلة (non-reactive constituents) باستثناء الهيدروجين. يُعد CO مادة سامة، وسوف يتفاعل مع CO_2 مع KOH لتكوين K_2CO_3 ، مما يغير الإلكتروليت. حتى الكمية الصغيرة من CO_2 في الهواء يجب اعتبارها مادة سامة محتملة للخلية القلوية.
- **الوقود المفضل:** يُعتبر الهيدروجين بشكل عام الوقود المفضل لـ AFC، على الرغم من أن بعض خلايا الوقود الكربونية المباشرة تستخدم إلكتروليتات قلوية (مختلفة).

كانت AFC واحدة من أولى خلايا الوقود الحديثة التي تم تطويرها، بدءاً من عام ١٩٦٠. كان تطبيقها في ذلك الوقت هو توفير الطاقة الكهربائية على متن مركبة الفضاء أبولو (Apollo). حققت AFC نجاحاً كبيراً في تطبيقات الفضاء، لكن تطبيقها الأرضي واجه تحدياً بسبب حساسيتها لـ CO_2 . ومع ذلك، لا يزال بعض المطورين في الولايات المتحدة وأوروبا يسعون لتطوير AFC للتطبيقات المتنقلة والأنظمة المغلقة (خلايا الوقود العكوسة).



شكل (١٥): خلية الوقود القلوية

مزايا (Advantages)

- أداء ممتاز: سمات مرغوبة لـ AFC تشمل أدائها الممتاز بالهيدروجين (H_2) والأكسجين (O_2) مقارنة بخلايا الوقود المرشحة الأخرى، وذلك بفضل حركية قطب O_2 النشطة (O_2 active kinetics electrode) ومرونتها في استخدام مجموعة واسعة من المحفزات الكهربائية.

عيوب (Disadvantages)

- الحساسية لـ CO_2 : تتطلب حساسية الإلكتروليت لـ CO_2 استخدام H_2 شديد النقاء (highly pure) كوقود.

- **نظام إزالة مكثف:** نتيجة لذلك، فإن استخدام مُصلح للوقود سيتطلب نظاماً فعالاً للغاية لإزالة CO و CO₂. بالإضافة إلى ذلك، إذا تم استخدام هواء الغرفة كمؤكسد، يجب إزالة CO₂ الموجود في الهواء. في حين أن هذا لا يمثل تحدياً تقنياً، إلا أنه يؤثر بشكل كبير على **حجم وتكلفة النظام (size and cost of the system)**.

٣- خلية وقود حمض الفوسفوريك (Phosphoric Acid Fuel Cell - PAFC)

يُستخدم حمض الفوسفوريك (Phosphoric acid)، المُركَّز إلى 100%، كإلكتروليت في خلية الوقود هذه، والتي تعمل عادةً عند درجة حرارة تتراوح بين 150 إلى 220°C.

- **الناقلية والتسمم:** عند درجات الحرارة المنخفضة، يكون حمض الفوسفوريك موصل أيوني ضعيف (poor ionic conductor)، ويصبح تسمم CO للمحفز الكهربائي البلاتيني (Pt) في الأنود شديداً (severe).
- **الاستقرار:** يُعد الاستقرار النسبي لحمض الفوسفوريك المركز عالياً مقارنة بالأحماض الشائعة الأخرى؛ وبالتالي فإن PAFC قادرة على العمل عند الطرف الأعلى لنطاق درجة حرارة الحمض (100 إلى 220°C).
- **إدارة المياه:** بالإضافة إلى ذلك، فإن استخدام الحمض المركز (100%) يقلل من ضغط بخار الماء (water vapor pressure)، لذلك فإن إدارة المياه في الخلية ليست صعبة.
- **المكونات:** المصنوعة الأكثر شيوعاً المستخدمة للاحتفاظ بالحمض هي كربيد السيليكون (SiC - carbide silicon)، والمحفز الكهربائي في كل من الأنود والكاثود هو Pt.

تم تطوير خلايا PAFCs في الغالب للتطبيقات الثابتة (stationary applications). تم إنتاج وبيع واستخدام مئات من أنظمة PAFC في كل من الولايات المتحدة واليابان في اختبارات ميدانية وعروض توضيحية. لا يزال أحد أنظمة خلايا الوقود القليلة المتاحة للشراء. تباطأ تطوير PAFC في السنوات العشر الماضية، لصالح خلايا PEFCs التي كان يُعتقد أن لديها إمكانات تكلفة أفضل. ومع ذلك، يستمر تطوير PAFC.

المزايا (Advantages)

- **تحميل CO:** تعتبر خلايا PAFCs أقل حساسية بكثير لـ CO مقارنة بخلايا PEFCs و AFCs: تتحمل خلايا PAFCs حوالي 1 بالمائة (1%) من CO كمُخفف.
- **المواد الإنشائية:** لا تزال درجة حرارة التشغيل منخفضة بما يكفي للسماح باستخدام مواد إنشاء شائعة، على الأقل في مكونات BoP.
- **مرونة الإدارة الحرارية:** توفر درجة حرارة التشغيل مرونة تصميم كبيرة (considerable design flexibility) للإدارة الحرارية.

- **كفاءة عالية:** أظهرت خلايا PAFCs كفاءة نظام تتراوح بين ٣٧ إلى ٤٢ بالمائة (٣٧-٤٢ %) (بناءً على القيمة الحرارية المنخفضة (LHV) لوقود الغاز الطبيعي)، وهي أعلى مما يمكن أن يحققه معظم أنظمة PEFC (ولكنها أقل من العديد من أنظمة SOFC و MCFC).
- **استخدام الحرارة المهدرة:** يمكن بسهولة استخدام الحرارة المهدرة (waste heat) من PAFC في معظم تطبيقات التوليد المشترك للطاقة التجارية والصناعية، وستسمح تقنياً باستخدام دورة الذيل (bottoming cycle).

عيوب (Disadvantages)

- **بطء اختزال الأكسجين:** يعتبر اختزال الأكسجين في جانب الكاثود أبطأ منه في AFC، ويتطلب استخدام محفز البلاتين (catalyst Platinum).
- **معالجة وقود مكثفة:** على الرغم من أنها أقل تعقيداً من خلايا PEFC، لا تزال خلايا PAFCs تتطلب معالجة وقود مكثفة (extensive fuel processing)، بما في ذلك عادةً مفاعل إزاحة غاز الماء (reactor shift gas water) لتحقيق أداء جيد.
- **التآكل:** تتطلب الطبيعة شديدة التآكل (highly corrosive nature) لحمض الفوسفوريك استخدام مواد باهظة الثمن (expensive materials) في المكس (خاصة ألواح فاصل الجرافيت (graphite separator plates)).

٤ - خلية وقود الكربونات المنصهرة (Molten Carbonate Fuel Cell - MCFC)

الإلكتروليت في خلية الوقود هذه هو عادةً مزيج من كربونات قلوية (alkali carbonates)، والتي يتم الاحتفاظ بها في مصفوفة سيراميكية (ceramic matrix) من LiAlO_2 .

- **درجة حرارة التشغيل:** تعمل خلية الوقود عند ٦٠٠ إلى ٧٠٠ °C حيث تشكل الكربونات القلوية ملحاً منصهراً عالي التوصيل (highly conductive molten salt)، مع توفير أيونات الكربونات (CO_3) التوصيل الأيوني (ionic conduction).
- **المكونات:** عند درجات حرارة التشغيل العالية في خلايا MCFCs، يعد النيكل (Ni) في الأنود وأكسيد النيكل (oxide nickel) في الكاثود كافيين لتعزيز التفاعل. لا يلزم استخدام معادن نبيلة (Noble metals) للتشغيل، ويمكن إصلاح العديد من أنواع الوقود الهيدروكربونية الشائعة داخلياً (internally reformed).
- **التطبيقات:** كان تركيز تطوير MCFC على التطبيقات الثابتة (stationary) والبحرية الأكبر حجماً، حيث لا يشكل الحجم والوزن الكبيران نسبياً لـ MCFC وقت البدء البطيء مشكلة.
- **يجري تطوير خلايا MCFCs للاستخدام مع مجموعة واسعة من أنواع الوقود التقليدية والمتجددة.** كما يُنظر في تقنية شبيهة بـ MCFC لـ DCFC (خلايا الوقود الكربونية المباشرة).

- بعد PAFC، تم إظهار خلايا MCFCs على نطاق واسع في التطبيقات الثابتة، مع وجود العشرات من المشاريع التوضيحية إما قيد التنفيذ أو مكتملة. في حين أن عدد مطوري MCFC ومستوى الاستثمار قد انخفض مقارنة بما كان عليه قبل عقد من الزمن، فإن التطوير والعروض التوضيحية مستمرة.

مزايا (Advantages)

- لا حاجة لمحفزات باهظة الثمن: تؤدي درجة حرارة التشغيل العالية نسبياً لـ MCFC (حوالي 600-700 °C) إلى العديد من الفوائد: لا توجد حاجة إلى محفزات كهربائية باهظة الثمن (-expensive electro-catalysts) حيث توفر أقطاب النيكل نشاطاً كافياً.
- تحويل داخلي: يُعد كل من CO وبعض الهيدروكربونات وقوداً قابلاً للاستخدام لـ MCFC، حيث يتم تحويلها إلى هيدروجين داخل المكبس (within the stack) (على ألواح إصلاح خاصة) مما يبسط BoP ويحسن كفاءة النظام إلى أواخر الأربعينات إلى أوائل الخمسينات.
- استخدام دورة الذيل: تسمح الحرارة المهدرة ذات درجة الحرارة العالية باستخدام دورة الذيل (bottoming cycle) لزيادة كفاءة النظام بشكل أكبر إلى أواخر الخمسينات إلى أوائل الستينات.

عيوب (Disadvantages)

- التآكل: ينبع التحدي الرئيسي لمطوري MCFC من الإلكتروليت شديد التآكل والمتحرك (very corrosive and mobile electrolyte)، مما يتطلب استخدام النيكل والفولاذ المقاوم للصدأ عالي الجودة (high-grade stainless steel) كأجهزة للخلية (أرخص من الجرافيت، ولكن أعلى من الفولاذ الحديدي).
- مشاكل المواد: تعزز درجات الحرارة الأعلى مشاكل المواد، مما يؤثر على الاستقرار الميكانيكي (mechanical stability) وعمر المكبس (stack life).
- متطلبات CO₂: يلزم وجود مصدر لـ CO₂ عند الكاثود (عادة ما يتم إعادة تدويره من عادم الأنود) لتكوين أيون الكربونات، مما يمثل مكونات إضافية لـ BoP.
- كثافات الطاقة المنخفضة: تحد المقاومات العالية للتلامس ومقاومة الكاثود من كثافات الطاقة (power densities) إلى حوالي 100 - 200 mW/cm² عند جهود التشغيل العملية.

٥- خلية وقود أكسيد الصلب (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC)

الإلكتروليت في خلية الوقود هذه هو أكسيد معدني صلب غير مسامي (solid, nonporous metal oxide)، وعادة ما يكون ثاني أكسيد الزركونيوم المُثَبَّتُ بأكسيد الإيتريوم (ZrO₂ stabilized-Y₂O₃).

- درجة حرارة التشغيل: تعمل الخلية عند 600-1000 °C حيث يحدث التوصيل الأيوني (ionic conduction) عن طريق أيونات الأكسجين.

- **المكونات:** عادة، يكون الأنود عبارة عن مركب سيرميت (cermet) من Co-ZrO_2 أو Ni-ZrO_2 ، والكاثود هو لانتانوم منجنيت المُطعم بالسترونتيوم (LaMnO_3 doped-Sr).
- **تطور درجات الحرارة:** تطلب التوصيل المحدود للإلكترونيات الصلبة في وقت مبكر تشغيل الخلية عند حوالي 1000°C ، ولكن مؤخراً سمحت خلايا الإلكتروليت الرقيق ذات الكاثودات المحسنة بتقليل درجة حرارة التشغيل إلى $650 - 850^\circ\text{C}$. يحاول بعض المطورين دفع درجات حرارة تشغيل SOFC إلى مستوى أقل.
- **المزايا الحديثة:** على مدى العقد الماضي، سمح هذا بتطوير خلايا SOFC مدمجة وعالية الأداء تستخدم مواد بناء منخفضة التكلفة نسبياً.
- **جهود التطوير والتطبيقات:** أدت الجهود المتضافرة لتطوير المكدرات، خاصة من خلال برنامج SECA التابع لوزارة الطاقة الأمريكية (DOE .U.S)، إلى تقدم كبير في المعرفة وتطوير خلايا SOFC المستوية ذات الإلكتروليت الرقيق. كنتيجة لتحسينات الأداء، يُنظر الآن في خلايا SOFCs لمجموعة واسعة من التطبيقات، بما في ذلك توليد الطاقة الثابتة، والطاقة المتنقلة، والطاقة المساعدة للمركبات (power auxiliary)، والتطبيقات المتخصصة.

مزايا (Advantages)

- **تصميم مرن:** SOFC هي خلية الوقود ذات أطول فترة تطوير مستمر (longest continuous development period)، بدءاً من أواخر الخمسينات. نظراً لأن الإلكتروليت صلب، يمكن صب الخلية في أشكال مختلفة، مثل الأنبوبية، أو المستوية، أو المتجانسة.
- **مقاومة التآكل:** يعمل البناء السيراميكي الصلب للخلية الوحدوية على تخفيف أي مشاكل تآكل في الخلية.
- **هندسة واجهة دقيقة:** يسمح الإلكتروليت الصلب أيضاً بهندسة دقيقة (precise engineering) للحدود ثلاثية الأطوار ويتجنب حركة الإلكتروليت أو إغراقه في الأقطاب.
- **حركية سريعة:** حركية الخلية سريعة نسبياً، و CO هو وقود قابل للاستخدام المباشر (directly useable fuel) كما هو الحال في MCFC.
- **لا تتطلب CO_2 :** لا يوجد متطلب لـ CO_2 عند الكاثود كما هو الحال مع MCFC.
- **كثافات طاقة عالية:** المواد المستخدمة في SOFC معتدلة التكلفة. وقد ثبت أن خلايا SOFC المستوية ذات الإلكتروليت الرقيق قادرة على تحقيق كثافات طاقة قريبة من تلك التي تم تحقيقها باستخدام PEFC.
- **استخدام الحرارة المهدرة:** كما هو الحال مع MCFC، تسمح درجة حرارة التشغيل العالية باستخدام معظم الحرارة المهدرة للتوليد المشترك للطاقة (cogeneration) أو في دورات الذيل (bottoming cycles).
- **كفاءة عالية جداً:** تم إثبات كفاءات تتراوح بين حوالي ٤٠ بالمائة (٤٠%) (أنظمة صغيرة ذات دورة بسيطة) إلى أكثر من ٥٠ بالمائة (٥٠%) (أنظمة هجينة)، وتوجد إمكانية لكفاءة تزيد عن ٦٠ بالمائة (٦٠%+) كما هو الحال مع MCFC.

عيوب (Disadvantages)

- مشاكل درجات الحرارة العالية: درجة الحرارة العالية لـ SOFC لها سلبياتها. توجد اختلافات في التمدد الحراري (thermal expansion mismatches) بين المواد، ويكون الإحكام (sealing) بين الخلايا صعباً في تكوينات الصفيحة المسطحة.
- قيود على المواد والتصنيع: تفرض درجة حرارة التشغيل العالية قيوداً صارمة (severe constraints) على اختيار المواد وتؤدي إلى عمليات تصنيع صعبة.
- تآكل المكونات المعدنية: يمثل تآكل مكونات المكندس المعدنية (مثل الوصلات البينية في بعض التصميمات) تحدياً.
- كثافة الطاقة وعمر المكندس: تحد هذه العوامل من كثافة الطاقة على مستوى المكندس (stack-level power density) (على الرغم من أنها أعلى بكثير مما هي عليه في PAFC و MCFC)، ومن دورة حرارة وعمر المكندس (thermal cycling and stack life) (على الرغم من أن هذا الأخير أفضل مما هو عليه في MCFC و PEFC).

٢.٢.٢ الخلايا الإلكتروليتية (Electrolytic Cells)

تُعد الخلايا الإلكتروليتية مثلاً معاكساً للخلايا الكلفانية، إذ أن التفاعلات التي تحدث فيها غير تلقائية (Non-spontaneous reactions)، ولا يمكن أن تتم إلا عند تزويد الخلية بمصدر خارجي للتيار الكهربائي. تتألف هذه الخلايا عادةً من قطبين خاملين (Inert electrodes) مثل البلاتين، ويُغمس كلا القطبين في نفس المحلول. عند توصيل القطبين ببطارية خارجية، يكتسب القطب الموصول بالطرف السالب شحنة سالبة ويصبح كاثوداً (Cathode، المهبط)، بينما يكتسب القطب الموصول بالطرف الموجب شحنة موجبة ويصبح أنوداً (Anode، المصعد). وتحدث عند الكاثود عملية الاختزال (Reduction)، بينما تحدث عند الأنود عملية الأكسدة (Oxidation). والهدف الأساسي من خلايا التحليل الكهربائي هو الحصول على عناصر نقية من محاليلها أو من فلزاتها، مثل: الصوديوم، الكلور، الهيدروجين، المغنيسيوم، والألمنيوم. تُعرف هذه الخلايا بأنها "مفاعلات كيميائية" تُدار بالطاقة الكهربائية لإحداث تفاعلات غير تلقائية (إجبار التفاعل على السير في الاتجاه المعاكس).

١. الميزات الهيكلية والتشغيلية

الميزة	التفصيل
مصدر الطاقة	مصدر جهد DC خارجي (مولد، بطارية)
التفاعل	غير تلقائي، يتطلب طاقة إدخال كهربائية.
المصعد (Anode)	القطب الذي يحدث عنده الأكسدة، ويحمل الشحنة الموجبة (+).
المهبط (Cathode)	القطب الذي يحدث عنده الاختزال، ويحمل الشحنة السالبة (-).
الوعاء	غالباً ما يتم التفاعل في وعاء واحد يحتوي على محلول إلكتروليتي أو مصهور أيوني.

٢. أهم التطبيقات الصناعية (التحليل الكهربائي)

تعتبر الخلايا الإلكتروليتية حاسمة في الصناعات الكيميائية والمعدنية:

• إنتاج المعادن النشطة:

- عملية هول-هيرولت (Hall-Héroult): التحليل الكهربائي للألومينا (Al_2O_3) المذابة في الكريوليت لإنتاج الألومنيوم المعدني، وهو أحد أكثر العمليات كثافة للطاقة.
- إنتاج الفلزات القلوية (مثل الصوديوم والبوتاسيوم) والفلزات القلوية الترابية.

• إنتاج الغازات الصناعية:

- التحليل الكهربائي للماء: لإنتاج الهيدروجين (H_2) والأكسجين (O_2). هذه العملية الأساسية لإنتاج "الهيدروجين الأخضر".
- إنتاج الكلور (Cl_2) وهيدروكسيد الصوديوم ($NaOH$) عن طريق تحليل محلول ملحي مركز (عملية الكلور القلوي).

• التنقية الكهربائية (Electrorefining):

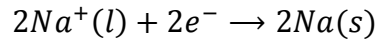
- تنقية النحاس أو المعادن الثمينة الأخرى. يتم استخدام المعدن الخام كمصعد والمعدن النقي كمهبط، وعند تطبيق الجهد ينتقل المعدن النقي إلى المهبط، بينما تترسب الشوائب الأقل نشاطاً في قاع الخلية.

• الطلاء الكهربائي (Electroplating):

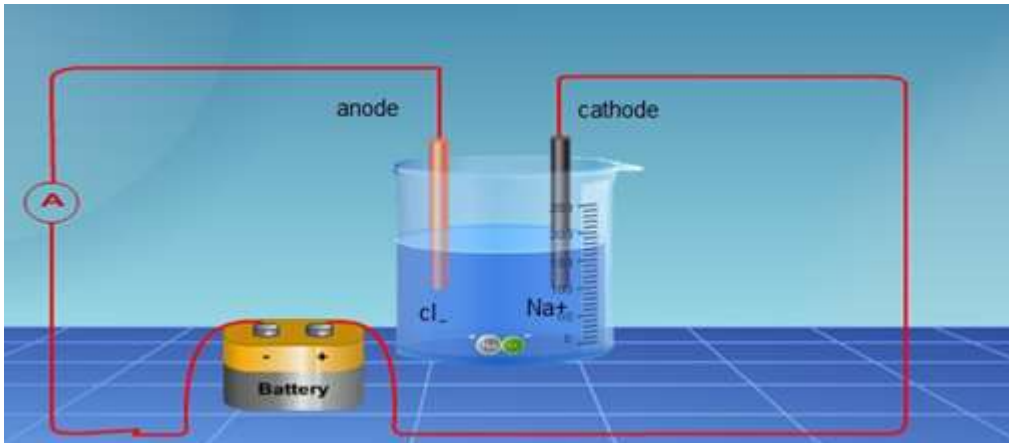
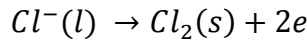
- ترسيب طبقة رقيقة ومتساوية من معدن معين (مثل الفضة، النيكل، الكروم) على سطح جسم آخر لتحسين المظهر، ومقاومة التآكل، أو خصائص السطح.

مثال: التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم ($NaCl$):

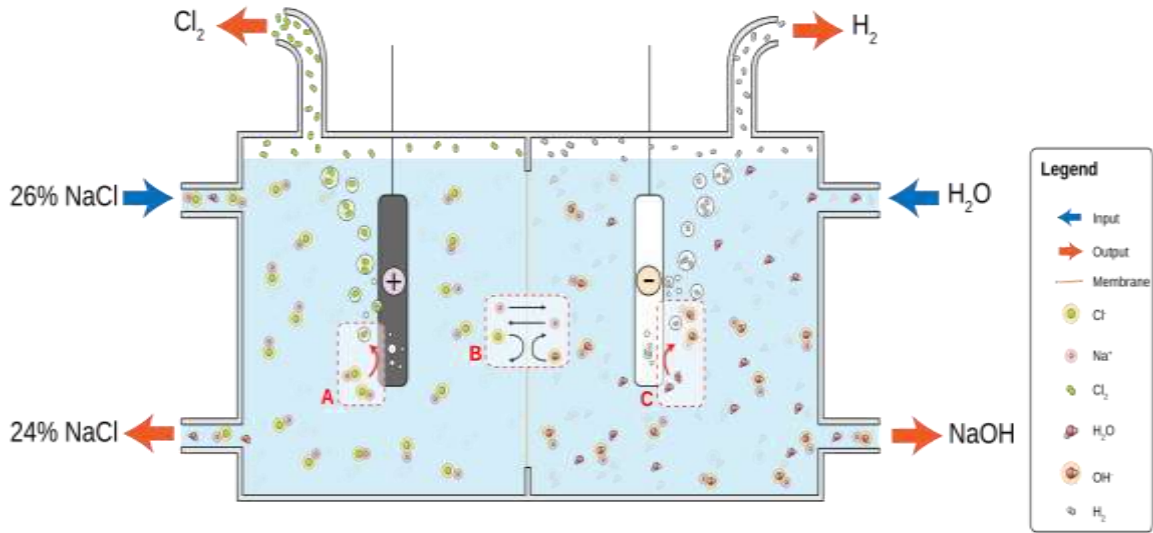
عند الكاثود (اختزال):



عند الأنود (أكسدة):



شكل (١٦): خلية التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم ($NaCl$)



شكل (١٧): خلية غشائية أساسية تُستخدم في التحليل الكهربائي للمحلول الملحي. عند المصعد (A)، يتأكسد الكلوريد (Cl^-) إلى كلور. يسمح الغشاء الانتقائي للأيونات (B) للأيون المضاد Na^+ بالتدفق بحرية، ولكنه يمنع انتشار الأنيونات مثل الهيدروكسيد (OH^-) والكلوريد. عند المهبط (C)، يُختزل الماء إلى هيدروكسيد وغاز هيدروجين. العملية النهائية هي التحليل الكهربائي لمحلول مائي من كلوريد الصوديوم (NaCl) إلى منتجات مفيدة صناعيًا، هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) وغاز الكلور.

٢.٢.٣ الفروق بين الخلية الكلفانية والخلية الإلكتروليتية

١. الخلية الكلفانية (Galvanic cell):

- التفاعلات تلقائية (Spontaneous).
- تنتج تياراً كهربائياً من الطاقة الكيميائية.
- الأنود هو القطب السالب حيث تحدث الأكسدة، والكاثود هو القطب الموجب حيث يحدث الاختزال.

٢. الخلية الإلكتروليتية (Electrolytic cell):

- التفاعلات غير تلقائية (Non-spontaneous).
- تحتاج إلى مصدر خارجي للتيار الكهربائي لإجبار التفاعل على الحدوث.
- الأنود هو القطب الموجب حيث تحدث الأكسدة، والكاثود هو القطب السالب حيث يحدث الاختزال.

جدول (٣): مقارنة الميزات التشغيلية والوظيفية

الميزة	الخلايا الجلفانية (Galvanic/Voltaic)	الخلايا الإلكتروليتية (Electrolytic)
الغاية الوظيفية	توليد الطاقة الكهربائية	قيادة التفاعل الكيميائي غير التلقائي
مكان تفاعل الأكسدة	المصعد - القطب السالب (-)	المصعد (القطب الموجب +)
مكان تفاعل الاختزال	المهبط (القطب الموجب +)	المهبط - القطب السالب (-)
حركة الإلكترونات	تلقائية من المصعد إلى المهبط عبر الدائرة الخارجية	غير تلقائية، يتم دفعها من المصعد إلى المهبط بواسطة مصدر خارجي
تغير الكتلة	عادةً ما يذوب المصعد ويترسب المهبط	يترسب المعدن على المهبط، وقد يتآكل المصعد أو يتصاعد غاز
القوة المحركة	فرق الجهد الكهربائي المتولد داخلياً	مصدر جهد خارجي يجب أن يكون أكبر من جهد الخلية القياسي

٢.٣ قياس القوة الدافعة الكهربائية (Electromotive Force, EMF)

مرور التيار الكهربائي في الخلية يعني انتقال الإلكترونات سالبة الشحنة في الدائرة الخارجية من الأنود إلى الكاثود، بينما تتحرك الأيونات داخل المحلول للحفاظ على التعادل الكهربائي:

- الكاتيونات الموجبة تتجه نحو الكاثود.
- الأنيونات السالبة تتجه نحو الأنود.

عند توصيل الخلية بجهاز الكلفانومتر (Galvanometer)، نلاحظ انحراف إبرة الجهاز دلالة على مرور التيار الكهربائي. وهذا يدل على وجود فرق جهد كهربائي بين القطبين، وبدون هذا الفرق لن يمر التيار. إذن، فرق الجهد هو المسؤول عن مرور التيار الكهربائي في الخلية من القطب ذي الجهد المرتفع إلى القطب ذي الجهد المنخفض، ويُعرف هذا الفرق بالقوة الدافعة الكهربائية (EMF)، ويُقاس بوحدة الفولت (Volt).

٢.٣.١ طرق تعيين جهد الخلية (Cell Potential Measurement)

١. الطريقة الفولتامترية: (Voltametric method)

- تعتمد على استخدام جهاز الفولتمتر لقياس جهد الخلية مباشرة.
- لا يُفضل استخدامها لسببين :
 - سحب جزء من تيار الخلية يؤدي إلى حدوث تفاعلات كيميائية عند الأقطاب وتغير تركيز الإلكتروليت.
 - جزء من القوة الدافعة الكهربائية يُستهلك للتغلب على المقاومة الداخلية للخلية، فيكون الجهد المقاس أقل من القيمة الحقيقية.

٢. الطريقة الجهدية: (Potentiometric method)

- تعتمد على مبدأ بوجوندورف للتعويض (Poggendorff compensation principle).

- يتم فيها توصيل خلية قياسية (مثل خلية ونستون القياسية) مع الخلية المطلوب قياسها على التوازي باستخدام جهاز البوتنشومتر. (Potentiometer)
- لحساب جهد الخلية القياسي يُستخدم الفرق بين جهود الاختزال القياسية للأقطاب وفق المعادلة:

$$E_{cell}^{\circ} = E_{cathode}^{\circ} - E_{anode}^{\circ}$$

حيث:

▪ E_{cell}° جهد الخلية القياسي.

▪ $E_{cathode}^{\circ}$ جهد الاختزال القياسي لقطب الكاثود.

▪ E_{anode}° جهد التأكسد القياسي لقطب الأنود.

وتساوي قيمة جهد الأكسدة للزوج الكهروكيميائي قيمة جهد اختزاله مع اختلاف الإشارة؛ فإذا كان جهد الاختزال موجباً فإن جهد الأكسدة يكون سالباً لنفس الزوج عند نفس الظروف القياسية. وعند حساب جهد الخلية القياسي، يمكن التعبير عنه بطريقتين مكافئتين تماماً من حيث النتيجة: إما باعتباره مجموع جهد اختزال الكاثود مع جهد أكسدة الأنود، أو باعتباره فرقاً بين جهدي اختزال القطبين حيث يُحسب جهد الخلية بطرح جهد اختزال الأنود من جهد اختزال الكاثود. الصيغ المتكافئة هي:

جهد الخلية = جهد الاختزال لقطب الكاثود + جهد تأكسد قطب الأنود

$$E_{cell}^{\circ} = E_{cathode}^{\circ} + E_{anode}^{\circ}$$

جهد الخلية = جهد اختزال قطب الكاثود - جهد اختزال قطب الأنود

$$E_{cell}^{\circ} = E_{cathode}^{\circ} - E_{anode}^{\circ}$$

وأحياناً تُكتب صياغة التمثيل الاختزالي على صورة يمين/يسار حسب ترتيب الخلية في المخطط، حيث يمثل القطب الأيسر غالباً بالأنود والأيمن بالكاثود:

$$E_{cell}^{\circ} = E_R^{\circ} - E_L^{\circ}$$

في الخلايا الكلفانية يكون جهد الخلية القياسي موجباً للتفاعلات التلقائية، بينما في الخلايا الإلكتروليتية يكون الجهد سالباً لأن التفاعل غير تلقائي ويحتاج إلى مصدر خارجي لجبر على الحدوث. أما تعريف الجهد الكهربائي في هذا السياق فهو قياس لقدرة النظام على دفع الشحنة وانتقال الإلكترونات وفق فرق الطاقة الكهربائية بين موضعين.

مثال رقم (١):

لديك جهود الاختزال القياسية التالية

$$E_{Zn}^{\circ} = -0.7628V . E_{Cd}^{\circ} = -0.4029V$$

أ- حدد أي القطبين هو الأنود وأي القطبين هو الكاثود.

ب- أكتب تفاعل الأكسدة والاختزال، التفاعل الكلي للخلية المؤلفة من القطبين اعلاه.

ت- احسب جهد الخلية القياسي E_{Cd}°

الحل :

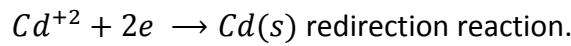
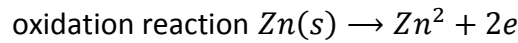
أبمقارنة القيم يتضح أن جهد اختزال الكاديوم أعلى (أقل سلبية) من جهد اختزال الخارصين،

$$E_{Cd}^{\circ} = -0.4029v > E_{Zn}^{\circ} = -0.7628v$$

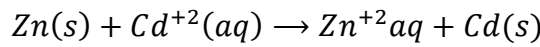
Cathode = reduction anode= oxidation

لذا يكون الكاديوم هو الكاثود حيث يحدث الاختزال، ويكون الخارصين هو الأنود حيث يحدث الأكسدة.

ب-التفاعلات الجزئية تُكتب كما يلي:



التفاعل الكلي للخلية



أما جهد الخلية القياسي فيُحسب وفق فرق جهدي الاختزال:

$$\begin{aligned} E_{cell}^{\circ} &= E_{cathode}^{\circ} - E_{anode}^{\circ} \\ &= -0.4029 - (-0.7620) = 0.3599v \end{aligned}$$

وتشير الإشارة الموجبة إلى أن التفاعل تلقائي على الظروف القياسية.

عند الانتقال إلى الظروف غير القياسية، لا تكفي القيم القياسية وحدها، ويُستخدم حينها تعبير نرنست لحساب جهد الخلية الفعلي باعتبار تراكيز (أو أنشطة) الأنواع ودرجة الحرارة. معادلة نرنست العامة تُكتب:

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{Rt}{zf} \ln Q$$

حيث $R = 8.314J / molk$ ثابت الغاز ويساوي

$t =$ درجة الحرارة المطلقة $(25^{\circ}C + 273k)$

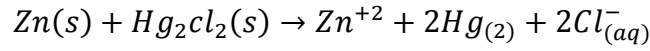
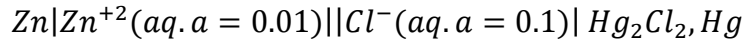
$Z =$ عدد المولات الالكترونيات المشاركة في التفاعل الكلي أو تفاعل القطب.

$f =$ ثابت فرداي ويساوي $96500C$

$Q =$ حاصر ضرب تراكيز النواتج/ حاصل ضرب تراكيز المواد المتفاعلة

مثال رقم (٢): حساب جهد الخلية

مثال أحسب جهد الخلية التالي عند 25°C علما ان جهد الخلية القياسي للخلية هو 1.0606 V



الحل :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{zf} \ln \frac{(a\text{Hg})^2 (a\text{Cl}^{-})^2 (a\text{Zn}^{+2})}{(a\text{Hg}_2\text{Cl}_2)(a\text{Zn})}$$

المواد الصلبة النقية تفاعلها يساوي $= 1$ لذا تصبح المعادلة بهذا الشكل:

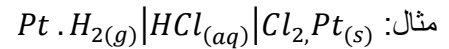
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{zf} \ln (a\text{Cl}^{-})^2 (a\text{Zn}^{+2})$$

$$E_{\text{cell}} = 1.0606 - \frac{2.303RT}{2F} \log (a\text{Cl}^{-})^2 (a\text{Zn}^{+2})$$

$$= 1.0306 - \frac{0.0592}{2} \log (0.1)^2 (0.01)$$

$$E_{\text{cell}} = 1.1488\text{V}$$

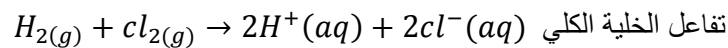
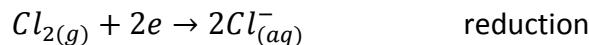
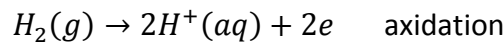
مثال رقم (٣): حساب الخلية بدلالة الفعالية (a) والضغط الجزئي P



١ - أكتب تفاعل الأكسدة والاختزال والتفاعل الكلي للخلية

٢ - اكتب معادلة حساب الخلية بدلالة الفعالية (a) والضغط الجزئي P.

الحل :



$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{(aH^+)^2 (aCl^-)^2}{(aH_2)(aCl^-)}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{(aH^+)^2 (aCl^-)^2}{PH_2 PCl_2}$$

$$\therefore E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log (aH^+)^2 (aH^-)^2$$

كيفية إيجاد معامل الفعالية:

يحسب من القانون التالي إذا كان الالكتروليت من نوع $M_{v+}X_{v-}$

$$(a+)^{v+}(a-)^{v-} = (v+)^{v+}(v-)^{v-} \left(\gamma_i \frac{mi}{mo} \right)^{v_+ + v_-}$$

حيث أن γ_i = معامل الفعالية للالكتروليت، mi المولارية mo المولارية القياسية $1mol/kg$ لذا تكون فعالية $(aCl)(aH^+)$ هكذا

$$(aH^+)(aCl^-) = \gamma^2 \mp \left(\frac{mi}{mo} \right)^2$$

أما فاعلية غاز H_2

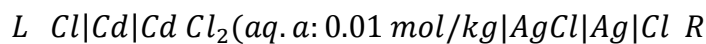
$$a(H_2) = \frac{PH_2}{^{\circ}PH_2}$$

مثال رقم (٤) : حساب معامل الفعالية

كان عامل النشاط لكلوريد الكاديوم (الماء) [٠.١ مول/كجم] عند ٢٥ درجة مئوية وضغط جوي واحد هو ٠.٢٢٢ جم.

احسب E_{cell}° للخلية ؟

Activity factor for cadmium chloride (aq) [0.1mol/kg] at 25c° and 1 atm was. 0.222g. calculate 1- E_{cell}° , for the cell



$$E_{left}^{\circ} = 0.403v \text{ and } E_{right}^{\circ} = 0.222v$$

الحل :

	$Cd_{(s)} \rightarrow Cd_{(aq)}^{+2} + 2e$ oxidation
We multiply the equation by 2	$AgCl + e \rightarrow Ag_{(s)} + Cl_{(aq)}^- \times 2$
The overall reaction of the cell	$cd + 2AgCl \rightarrow 2Ag_{(s)} + Cd^{+2} + 2Cl^-$

$$E_{cell}^{\circ} = E_R^{\circ} - E_L^{\circ} = 0.22 - (-0.405) = 0.625$$

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[aAg(s)]^2 [aCd_{aq}^{+2}] [aCl_{aq}^-]^2}{[aCd_s] [a_s AgCl_s]^2}$$

فعالية المواد الصلبة النقية تساوي 1 عند ضغط 1 atm

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log [aCd^{+2}] [aCl^-]^2$$

نجد معامل الفاعلية من القانون التالي:

$$(a_+)^{v+} (a_-)^{v-} = (v_+)^{v+} (v_-)^{v-} \left(\gamma_i \frac{mi}{mc} \right)$$

$$= 2^2 \cdot 1^2 \left(0.228 \frac{0.1}{1} \right)^{2+1} = 4 \times 1 (0.228 \times 0.1)^3 = 4 \times 1 (0.228 \times 0.1)^3$$

$$= 4(0.0228)^3 = 4.7 \times 10^{-5}$$

$$\therefore E_{cell} = 0.73v$$

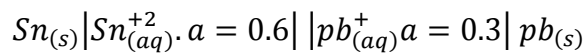
٢.٣.٢ تطبيقات القوة الدافعة الكهربائية (e.m.f) Application of electromotive force

١- تعيين كميات ثرموديناميكية مثل طاقة جيبس ΔG هو مقدار الشغل اللازم من أجل الوصول إلى حالة التوازن، أن التغير في الطاقة الحرة يمكن زيادة في جهد الخلية حسب المعادلة التالية
الطاقة الحرة القياسية:

$$\Delta G = -nfE_{cell} \quad \Delta G^{\circ} = -nfE_{cell}^{\circ}$$

مثال رقم (٥): حساب جهد الخلية

مثال احسب جهد الخلية التالي عند درجة 25°C



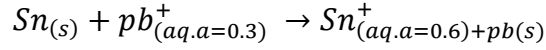
علماً أن جهود الاختزال القياسية

$$E_{Sn}^{\circ} = 0.136v \cdot E_{pb}^{\circ} = -0.126v$$

١- أحسب التغير في الطاقة الحرة لتفاعل الخلية.

احسب التغير في الطاقة الحرة القياسية وقارنها بالتغير في الطاقة الحرة في الظروف الغير قياسية.
الحل :

تفاعل الخلية يكون على النحو التالي:



ولحساب جهد الخلية في التراكيز نضيف معادلة نيرنست كما يلي:

$$[Sn^{+2}] = 0.6 \cdot [pb^{+2}] = 0.3$$

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{2.303(8.314v \cdot mol^{-1}k^{-1}) \times 289k}{2mol e^{-} \times 96500c} \log \frac{[Sn^{+2}]}{[pb^{+2}]}$$

$$E_{cell} = -0.126 - (-0.136) \frac{0.0592v}{2} \log \frac{0.6}{0.3}$$

$$E_{cell} = 0.01 - \frac{0.0592}{2} \log 2$$

$$E_{cell} = 1.089 \times 10^{-3}V$$

ب- حساب التغير في الطاقة الحرة للتفاعل

$$\Delta G = -n f E_{cell}$$

$$= -2 \times 96500 \times (1.089 \times 10^{-3}v)$$

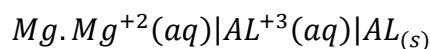
$$\Delta G = -210.177J$$

أ- حساب التغير في الطاقة الحرة عند الظروف القياسية

$$\Delta G^{\circ} = -n f E^{\circ} = -2 \times 96500 \times 0.01 = -1930J$$

مثال رقم (٦): حساب E° و ΔG°

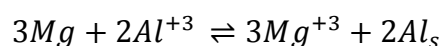
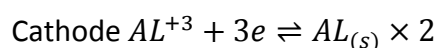
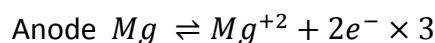
ضع في اعتبارك الخلية التالية Consider the following cell



$$E_{Mg^{+2}/Mg}^{\circ} = -2.37v \quad . E_{AL^{+3}/AL}^{\circ} = -1.66v$$

1) Write the anode and the cathode cell equation	اكتب معادلة خلية الأنود والكاثود.
2) Draw cell diagram and show the electrons flow.	ارسم مخططاً للخلية وأظهر تدفق الإلكترونات.
3) Calculate E° and ΔG°	احسب E° و ΔG°

الحل :



$$E_{cell}^\circ = E_R^\circ - E_L^\circ$$

$$E_{cell}^\circ = -1.66 - (2.37) = 0.71J$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad C/mol$$

$$= 6 \times 96500 \times 0.71 \text{ j/C}$$

$$= j/mol$$

٢.٤. الأقطاب في الخلايا الكهروكيميائية

- قد يكفي وصف أقطاب الخلية الغلفانية ببساطة بأنها أنود وكاثود، لكن الأقطاب في الخلايا الإلكتروليتية تؤدي أدواراً أكثر تخصصاً. وللتفريق بينها، تُصنّف وفقاً لدورها المحدد في الخلية:
- القطب العامل (Working Electrode, WE): عادةً ما يكون الكاثود، وهو المكان الذي يحدث فيه التفاعل محل الاهتمام.

○ أمثلة على الأقطاب العاملة :

- المعادن النبيلة (خصوصاً الذهب والبلاتين)
- الكربون (بما في ذلك الكربون البيرووليتي، الكربون الزجاجي، معجون الكربون، الأنابيب النانوية، والألماس المترسب البخار)
- المعادن السائلة (مثل الزئبق وسبائكها)
- أشباه الموصلات (مثل أكسيد الإنديوم-قصدير، السيليكون)
- يمكن تعديل الأقطاب العاملة كيميائياً لزيادة حساسيتها تجاه أنواع معينة (أي لتصبح حساسات كيميائية) أو لتقليل الجهد المطلوب لدفع تفاعل معين (أي التحفيز).

• القطب المرجعي (Reference Electrode, RE):

- يوجد في جميع الخلايا سواء كانت ثنائية أو ثلاثية الأقطاب.

- عادةً ما يُصنّف كأنود.
- يتكون من نظام أطوار يحافظ على تركيب ثابت تقريبًا، مما يوفر جهدًا مستقرًا يمكن من خلاله مراقبة جهد القطب العامل.
- الأطوار في الأقطاب المرجعية تخضع لعمليات أكسدة-اختزال عكسية بمعدل مرتفع جدًا، مما يمكنها من التكيف بسرعة مع تغيرات النشاط الأيوني في المحلول، لكنها تكون حساسة لمرور كثافات تيار كبيرة.
- في بعض الأنظمة، حيث لا توجد تقلبات كبيرة في النشاط الأيوني، يمكن استبدال القطب المرجعي بقطب من معدن نبيل (مثل سلك بلاتين). في هذه الحالة يُسمى قطب شبه مرجعي (Quasi-reference electrode).

• **القطب المقابل (Counter Electrode, CE) أو القطب المساعد (Auxiliary Electrode):**

- يُستخدم في تكوين ثلاثي الأقطاب لتوفير مسار للتيار الزائد وتحويله بعيدًا عن القطب المرجعي.
- يُختار عادةً أن يكون خاملاً تحت ظروف التفاعل (مثل قطب بلاتين كبير المساحة).
- يمكن وضعه في خلية منفصلة متصلة عبر حاجز زجاجي مسامي (sintered glass frit) في التجارب التي تولّد تيارات كبيرة جدًا.

٢.٥ مقاومة الخلية؛ السعة؛ المقاومة غير المعوّضة

CELL RESISTANCE; CAPACITANCE; UNCOMPENSATED RESISTANCE

يوجد نوعان من التيار يمكن أن يتدفقا في الخلية الكهروكيميائية: تيار فاراداي (Faradaic) و تيار غير فاراداي (Non-faradaic).

- التيارات الفارادائية: هي جميع التيارات الناتجة عن عمليات الاختزال والأكسدة للأنواع الكيميائية داخل الخلية. يمكن وصفها بالمعادلة:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{d}{dt} (nFN) = nF \frac{dN}{dt}$$

حيث: (Q) [كولوم] هو الشحنة، و (t) [ثانية] هو الزمن، و (n) عدد الإلكترونات المنتقلة، و (F) ثابت فاراداي، و (N) عدد المولات المتفاعلة.

- التيارات غير الفارادائية: هي جميع التيارات الأخرى، وترتبط مباشرة بقانون أوم:

$$i = \frac{V}{R} = \frac{V}{Z}$$

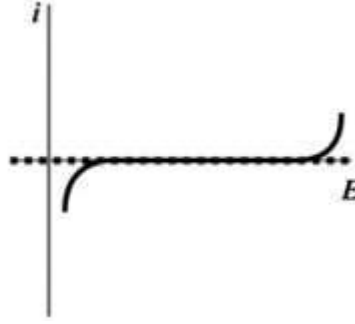
حيث: (i) [أمبير] هو التيار، و (V) [فولت] هو الجهد، و (R) [أوم] هي المقاومة، و (Z) [أوم] هو الممانعة (Impedance).

بينما تُستخدم المقاومة عند تطبيق قانون أوم في الدوائر الكهربائية، فإن تطبيقه على الخلايا الكهروكيميائية يتطلب استخدام الممانعة، التي تشمل عناصر المقاومة والسعة معًا.

القطب المثالي القابل للاستقطاب (Ideal Polarizable Electrode, IPE)

لفهم تأثير المقاومة وسعة الأقطاب في الخلايا الكهروكيميائية، من المفيد إدخال مفهوم القطب المثالي القابل للاستقطاب (IPE).

- القطب المثالي القابل للاستقطاب هو قطب لا يسمح بمرور أي شحنة عبر السطح البيني محلول/معدن عند تغيير الجهد عبره. وسلوك هذا القطب يشبه سلوك المكثف في الدائرة الكهربائية، مع فارق أن سعة القطب المثالي تعتمد على الجهد المطبق عليه، بينما سعة المكثف العادي لا تعتمد على ذلك.
- في الشكل (١٨)، يُظهر الخط المتقطع كيف يمكن لقطب حقيقي أن يقترب من سلوك القطب المثالي ضمن مجال جهد محدود. وخارج هذا المجال، يبدأ القطب الحقيقي بتمرير الشحنة. وبالتالي، ضمن هذا المجال المحدد، يحاكي القطب الحقيقي سلوك القطب المثالي ويعمل كمكثف.



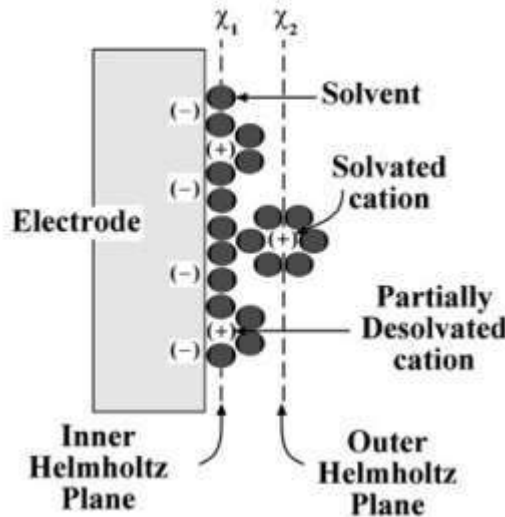
الشكل (١٨): القطب المستقطب المثالي من الناحية النظرية (الخط المتقطع) ومن الناحية العملية (الخط المتصل).

السطح البيني قطب/محلول والطبقة المزدوجة الكهربائية

يُنظر إلى السطح البيني قطب/محلول على أنه طبقة مزدوجة كهربائية تتكون من:

- الشحنة الكهربائية على سطح القطب، وشحنة الأيونات الموزعة في المحلول على مسافة صغيرة من سطح القطب.

تتشكل هذه الطبقة المزدوجة عند تطبيق جهد على القطب، مما يؤدي إلى مرور تيار شحن (تيار غير فاراداي) عبر الخلية. والبنية الطباقية للطبقة المزدوجة (الشكل ١٩):



الشكل (١٩): الطبقة المزدوجة الكهربائية

- الطبقة الأولى: تتكون من جزيئات المذيب وأيونات ممتزة بشكل محدد (منزوعة الإذابة). مركز الشحنات الكهربائية لهذه الطبقة يُسمى المستوى الداخلي لهلمهولتز (IHP) ويقع على مسافة (s1) من سطح القطب.
- الطبقة الثانية: تتكون من أيونات مذابة بالكامل، محاطة بجزيئات المذيب، ولا يمكنها الاقتراب أكثر من مسافة (s²). مركز شحناتها يُعرف بـ المستوى الخارجي لهلمهولتز (OHP).
- الأيونات التي تبقى مذابة تُسمى ممتزة بشكل غير محدد (Non-specifically adsorbed)، ويمكنها الاقتراب فقط حتى OHP. وتفاعلات هذه الأيونات مع سطح القطب تعتمد فقط على القوى الكهروستاتيكية بعيدة المدى، ولا ترتبط بالخواص الكيميائية.
- الأنواع الأيونية في هذه الطبقة أقل كثافة من IHP، وتنتشر في منطقة ثلاثية الأبعاد تُسمى الطبقة المنتشرة (Diffuse layer)، والتي تمتد إلى داخل المحلول الكلي.

المقاومة غير المعوّضة (Uncompensated Resistance)

في معظم التجارب الكهروكيميائية، يكون التفاعل عند قطب واحد (عادةً القطب العامل WE) هو محل الاهتمام. في هذه الحالات، يُقرن القطب المثالي القابل للاستقطاب (IPE) بقطب سلوكه قريب من القطب المثالي غير القابل للاستقطاب (مثل القطب المرجعي RE). وعند قياس الجهد بين (IPE) WE و RE، يُلاحظ انخفاض في الجهد يعادل:

$$V = iR = iR_s$$

وفقاً لقانون أوم، حيث (Rs) هي المقاومة غير المعوّضة في الخلية.

حيث (i) [أمبير] هو التيار المار عبر الخلية و (R_s) [أوم] هي مقاومة المحلول.

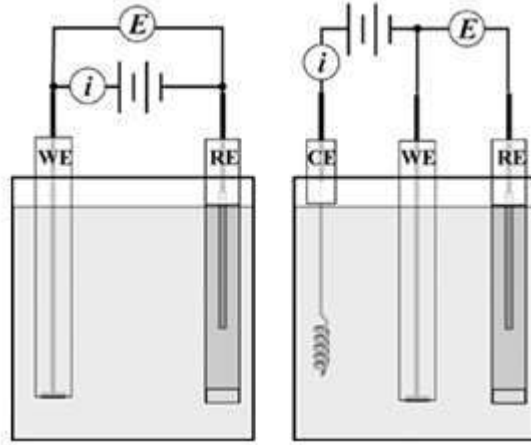
- في الأنظمة التي يكون فيها حاصل (iRs) صغيراً (> 1-2 ميلي فولت)، يمكن استخدام نظام ثنائي الأقطاب.
- إذا كان (iRs) أكبر، يمكن استخدام خلية ثنائية الأقطاب أيضاً، ولكنها ستتطلب تياراً أصغر.
- استخدام قطب فائق الصغر (Ultramicroelectrode, UME) بقطر أقل من ٥٠ ميكرومتر يؤدي إلى انخفاض كبير في التيار.
- التيارات المقاسة في أنظمة تحتوي على UME تكون عادةً في مدى النانو أمبير إلى البيكو أمبير ((١٠^{-٩} - ١٠^{-١٢} أمبير) لذلك، باستخدام UME يمكن حتى استخدام مذيبات غير قطبية دون تجاوز حاجز ٢ ميلي فولت (على سبيل المثال: 2 M) و (i = 1 nA) يعطي انخفاض جهد مقداره ٢ ميلي فولت).
- في الحالات التي لا يمكن فيها إبقاء (iRs) أقل من ٢ ميلي فولت، يجب استخدام خلية ثلاثية الأقطاب.

وعادةً ما تستخدم التطبيقات الجهدية (Potentiometric) خلايا ثنائية الأقطاب، بينما تحسّن الخلايا ثلاثية الأقطاب

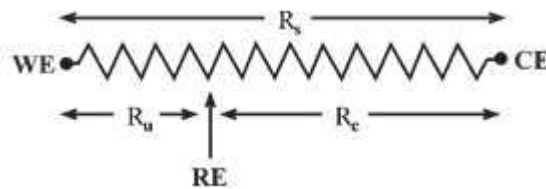
النتائج في الفولتمترية (Voltammetry) و الأمبيرومترية (Amperometry).

- القطب الثالث هو القطب المقابل (CE) ويُستخدم كمصرف للتيار في الخلية (الشكل ٨.١).

- في الخلية ثلاثية الأقطاب، يمر معظم التيار بين القطب العامل (WE) والقطب المقابل (CE)، مما يقلل من انخفاض الجهد الناتج عن (iRs) المقاس بين القطب المرجعي (RE) والقطب العامل (WE)، لكنه لا يزيله تمامًا.
- إذا صُوِّرت الخلية كمقياس جهد (Potentiostat) (الشكل ١.٩)، يمكن تقسيم مقاومة المحلول (Rs) إلى مكونين:
 - المقاومة المعوّضة (Rc)
 - المقاومة غير المعوّضة (Ru)
- أحدهما (Rc) يمكن إلغاؤه من القياس بناءً على موضع القطب المرجعي RE.
- بوضع القطب المرجعي RE بالقرب قدر الإمكان من القطب العامل WE، يمكن التخلص من معظم (Rs).
- في بعض الحالات (مثل استخدام مذيب عضوي)، لا يمكن تقليل مقاومة المحلول الكلية بشكل كافٍ عبر وضع RE، بسبب انخفاض الموصلية (أي ارتفاع (Rs)) للمذيب نفسه.
- في هذه الحالات، تكون الأقطاب فائقة الصغر (UMEs) مطلوبة عادةً، لأن مساحتها الصغيرة جدًا تقلل التيار بشكل كبير، مما يقلل القيمة الكلية لـ (iRs).



الشكل (٢٠): تمثيل تخطيطي لخلايا كهروكيميائية ثنائية الأقطاب (يسار) وثلاثية الأقطاب (يمين).



الشكل (٢١): تمثيل تخطيطي لخلية كهروكيميائية كمقياس جهد (Potentiostat).

Arabic Books (Translated to English)

1. General Organization for Technical and Vocational Training, *Electrochemical Analysis Methods (273Chem) – Theoretical Part*, Saudi Arabia, 1429 Hijri Edition.
2. Jameel Al-Dhabab, *Modern Techniques in Instrumental Chemical Analysis*, College of Science, Al-Mustansiriya University, Iraq, 2013.
3. Mohamed Magdy Wasel, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Al-Fajr Publishing and Distribution.
4. Douglas A. Skoog & Donald M. West, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, translated by Zuhair Matta Qaseer, Edmond Mikhail, and Abdul Latif Abdul Razzaq, University of Basrah, Iraq, 1986.

□ Arabic University Lectures (Translated to English)

1. Ali Rasool Mahmoud Al-Bakkaa, *Instrumental Chemical Analysis Methods*, University of Tripoli (Janzour).
2. Dr. Faiq Fathallah Karam & Dr. Firas Fadel Ali, *Precipitation and Coulometric Measurement*, College of Science, University of Al-Qadisiyah.
3. Ahmed bin Hamid Al-Ghamdi, *Electrochemical Analysis Methods (353Chem)*.
4. Prof. Dr. Ibrahim Al-Zamil, *Analytical Chemistry / Instrumental Analysis*.

□ International Books

1. A.J. Bard & L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 1980.
2. B.H. Vassos & G.W. Ewing, *Electroanalytical Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1983.
3. D.A. Skoog & D.M. West, *Principles of Instrumental Methods of Analysis*, 7th ed., Holt Rinehart & Winston; also cited in: J. Meija et al., *Pure Appl. Chem.*, 2016, 88, 265. DOI: 10.1515/pac-2015-0305.
4. D.A. Skoog, *Principles of Instrumental Analysis*, 3rd ed., Saunders College Publishing, Philadelphia, 1985.
5. F.W. Fifield & D. Kealey, *Principles and Practice of Analytical Chemistry*, 5th ed., Blackwell Science Ltd, 2000.
6. David Harvey, *Modern Analytical Chemistry*, McGraw-Hill, 2000.
7. F. James Holler & Stanley R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 2013.
8. G.H. Jeffery, J. Mendham, J. Bassett & R.C. Denney, *Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, 1989.
9. Daniel C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 2010.
10. G.W. Ewing, *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1975.
11. G.D. Christian & J.E. O'Reilly, *Instrumental Analysis*, 2nd ed., Allyn and Bacon, Boston, 1986.
12. H.H. Willard, L.L. Merritt Jr., J.A. Dean & F.A. Settle Jr., *Instrumental Methods of Analysis*, 6th ed., Van Nostrand, Princeton, 1981.
13. I.M. Kolthoff & P.J. Elving, *Treatise on Analytical Chemistry*, Part I, Vol. 4, Wiley, New York, 1959.
14. J.J. Lingane, *Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed., Interscience, New York, 1958.
15. J.S. Fritz & G.H. Schenk, *Quantitative Chemistry*, 4th ed., Allyn and Bacon, Boston, 1979.

16. Karen C. Timberlake, *General, Organic, and Biological Chemistry*, 5th ed., 2014. ISBN: 978-0-321-96746-6.
17. Darrell D. Ebbing & Steven D. Gammon, *General Chemistry*, 9th ed., 2009. ISBN: 0-618-85748-6.
18. David W. Oxtoby, H.P. Gillis & Alan Campion, *Principles of Modern Chemistry*, 6th ed., 2008. ISBN: 978-0-534-49366-0.
19. OpenStax College, *Chemistry*, 2015. ISBN: 1938168399.
20. R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher & J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, 1985.
21. Wilson & Wilson, *Comprehensive Analytical Chemistry*, Vol. IIA, Elsevier, Amsterdam, 1964.
22. Wilson & Wilson, *Comprehensive Analytical Chemistry*, Vol. XXII, Elsevier Science, Amsterdam, 1983.

□ Scientific Articles and Technical Reports

1. Doménech-Carbó A., Domenéch-Carbó M.T., Gimeno-Adelantado J.V., Moya-Moreno M., Bosch-Reig F., *Electroanalysis*, 2000, 12:120.
 2. USEPA, *Methods for Chemical Analysis of Water and Wastewater*, Cincinnati, Ohio, 1983 (Method 160.2).
 3. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, United Book Press, Maryland, 1995 (Method 254D).
 4. G. Jones & B.C. Bradshaw, *Journal of the American Chemical Society*, 1933, 55, 1780.
 5. J.A. Maxwell & R.P. Graham, *The Mercury Cathode*, *Chemical Reviews*, 1950, 46, 471.
 6. J.J. Lingane & S. Jones, *Analytical Chemistry*, 1951, 23, 1804.
 7. J.D. Mann & P.D. Jamieson, *Laboratory Practice*, 1981, 30, 1229.
 8. A.N. Stroh & D.J. Curran, *Analytical Chemistry*, 1979, 51, 353, 1050.
 9. D.E. Johnson & C.G. Enke, *Analytical Chemistry*, 1970, 42, 329.
 10. E. Pungor, *Oscillometry and Conductometry*, Pergamon Press, Oxford, 1965.
 11. J. Ruzicka & E.H. Hansen, *Flow Injection Analysis*, John Wiley, New York, 1981.
 12. J.S. Fritz, D.T. Gjerde & C. Phlandt, *Ion Chromatography*, Huthig, Heidelberg, 1982.
 13. R.J. Anderson & R.C. Hall, *American Laboratory*, 1980, 12, 108.
 14. R.M. Fuoss & F. Accascina, *Electrolytic Conductance*, Van Nostrand, New York, 1959.
 15. J.E. Harrar, in A.J. Bard (Ed.), *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 8, Marcel Dekker, New York, 1975.
 16. T. Meites & L. Meites, *Analytical Chemistry*, 1955, 27, 1531; 1956, 28, 103.
 17. W.J. Blaedel & D.L. Petitjean, in W.C. Berl (Ed.), *Physical Methods of Chemical Analysis*, Vol. 3, Academic Press, New York, 1956.
 18. L. Szebelledy & Z. Somogyi, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1938, 112: 313–400.
-

CHAPTER (3)



تصميم الخلايا الكهروكيميائية الهندسية
والمختبرية

**ENGINEERING AND
LABORATORY
ELECTROCHEMICAL CELL
DESIGN**

الفصل الثالث (3) CHAPTER

تصميم الخلايا الكهروكيميائية الهندسية والمختبرية

ENGINEERING AND LABORATORY ELECTROCHEMICAL CELL DESIGN

٣.١ اعتبارات المواد في بناء الخلايا (Material Considerations in Cell Construction)
يتطلب بناء خلية كهروكيميائية عملية وفعالة اختيار مواد تتسم بالاستقرار الكيميائي، والسهولة في المعالجة، والحيادية تجاه التفاعلات. تشمل المواد المستخدمة على نطاق واسع في الخلايا البحثية الحديثة^(٧):

المادة (Material)	المزايا الأساسية (Key Advantages)	تطبيقات وملاحظات حديثة Applications & Notes
زجاج البورسلينات (Pyrex Glass)	سهل التصنيع، منخفض التكلفة، استقرار حراري جيد، مثالي لمعظم التجارب المائية.	لا يزال المعيار الذهبي في معظم مختبرات الكيمياء الكهربائية (خاصة القياسات الفولتامترية الدورية).
التيفلون Kel-(PTFE) F	خمول كيميائي استثنائي، مقاومة عالية للأحماض والقواعد القوية مثل (HF) والمذيبات العضوية القطبية وغير القطبية.	يستخدم في الأوساط المسببة للتآكل، وكمواد عازلة للأقطاب فائقة الصغر، وهو ضروري في أبحاث الكيمياء الكهربائية غير المائية (Nonaqueous Electrochemistry).
الكوارتز (Quartz)	شفافية عالية في نطاق واسع من الأطوال الموجية (UV-Vis)، مما يجعله مثالياً للخلايا الكهروضوئية (Spectroelectrochemical Cells).	يستخدم لتجنب امتصاص الزجاج العادي في منطقة UV، وهو أكثر تكلفة.
المواد البلاستيكية الهندسية (مثل PEEK، النايلون)	سهولة التشغيل الآلي والتصنيع بأشكال هندسية معقدة.	PEEK هو الخيار المفضل لتصنيع الأقطاب الدوارة والتركيبات التي تتطلب دقة عالية ومقاومة للمذيبات العضوية (ملاحظة: استقرار النايلون محدود في الأحماض القوية).

⁷ Shaowei Chen, 2007, Handbook of Electrochemistry, chapter 2, Department of Chemistry and Biochemistry, University of California, Santa Cruz, CA 95064, USA.

الاعتبارات العملية (Practical Considerations): يجب على الباحث دائماً التحقق من توافق المادة مع مذيب التشغيل، خاصة في الأوساط العضوية، حيث يمكن أن تؤدي المذيبات إلى تحلل البوليمرات وتلوث المحلول، مما يؤثر على القياسات الحساسة (خاصة في قياسات التأثيرات الحفزية - Catalytic Effects).

٣.٢ التصميم الهندسي للخلايا (General Cell Designs)

يخضع التصميم الأمثل للخلية لعدة عوامل، أهمها: حجم العينة، مدى التيار المتوقع، ومقاومة المحلول (R_s).

٣.٢.١ الخلايا ثنائية الأقطاب (Two-electrode Cells)

تاريخياً، كانت الخلايا ثنائية الأقطاب هي الأساس في التقنيات المبكرة مثل البولاروغرافيا (Polarography).
• المكونات: تتكون الخلية ثنائية الأقطاب من قطبين فقط:

١. القطب العامل (Working Electrode, WE).

٢. القطب المرجعي (Reference Electrode, RE).

- المبدأ: يتم تطبيق الجهد بين القطبين، بينما يُفترض أن جهد القطب المرجعي يظل ثابتاً (يتصرف كقطب غير مستقطب مثالي).
- الاستخدام الكلاسيكي: استُخدمت في البولاروغرافيا حيث يكون القطب العامل هو قطب الزئبق المتساقط (DME)، ويُستخدم بركة زئبق كبيرة كقطب مرجعي. نظراً للفرق الهائل في المساحة بين القطبين، تعتبر بركة الزئبق غير قابلة للاستقطاب بشكل فعال^(٨).

القيود العملية والتحول إلى ثلاثة أقطاب (iR Compensation)

تكمن المشكلة الرئيسية في الخلايا ثنائية الأقطاب في مقاومة المحلول (R_s) وما يتبعها من انخفاض الجهد المقاومي (iR_s) (Ohmic Drop).

- المشكلة: الجهد المُطبق (E_{applied}) يختلف عن الجهد الفعلي على واجهة القطب العامل (E_{actual}) بالعلاقة:

$$E_{\text{applied}} = E_{\text{actual}} + iR_s$$

- التأثير: يؤدي هذا الانخفاض إلى تلطيخ (Smearing) وتشويه البيانات، مما يجعل تحليلها غير دقيق.
- الحل في الأنظمة القديمة: في البولاروغرافيا التقليدية، يكون التيار (i) منخفضاً جداً ($i < 10 \mu\text{A}$) والمقاومة منخفضة ($R_s > 10^3 \Omega$)، وبالتالي يكون ($iR_s < 1 \text{ mV}$) وهو مقدار يمكن إهماله.
- الحل الحديث (الأقطاب فائقة الصغر): في الأنظمة ذات المقاومة العالية (مثل الأوساط غير المائية) أو القياسات الحساسة، تُستخدم الأقطاب فائقة الصغر (UMEs, Ultramicroelectrodes) لتقليل التيار (i) إلى نطاق النانو أمبير (nA). عند هذا المستوى، يمكن قبول مقاومة محلول في مدى $k\Omega$ إلى $M\Omega$.

⁸ F. M. Hawkrigde, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed., P. T. Kissinger, W. R. Heineman, Eds., Marcel Dekker: New York, 1996

٣.٣ الخلايا ثلاثية الأقطاب (Three-electrode Cells): المعيار الحديث (Modern Standard)

في البحث الكهروكيميائي الحديث، أصبحت الخلايا ثلاثية الأقطاب هي المعيار القياسي لضمان دقة قياس الجهد والتحكم فيه.

٣.٣.١ المكونات (The Setup)

تتكون الخلية ثلاثية الأقطاب من:

١. **القطب العامل (Working Electrode, WE):** حيث يحدث التفاعل الكهروكيميائي المراد دراسته (مثل قطب زجاج كربوني، قطب بلاتين).
٢. **القطب المرجعي (Reference Electrode, RE):** يُستخدم لقياس جهد القطب العامل بدقة دون سحب تيار منه. يجب أن يحافظ على جهد ثابت ومعروف (مثل Ag/AgCl أو SHE).
٣. **القطب المساعد / المقابل (Auxiliary/Counter Electrode, CE):** يُستخدم لغلق الدائرة وتزويد التيار اللازم للتفاعل عند القطب العامل.

٣.٣.٢ آلية التحكم في الجهد (Potentiostat Control)

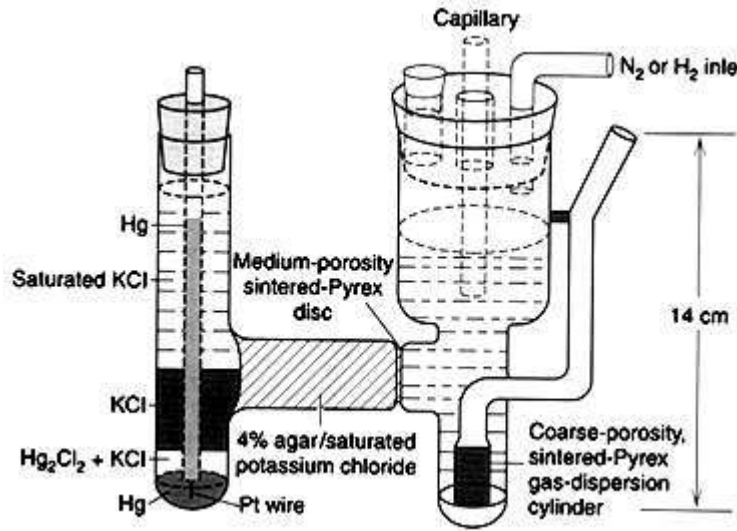
يستخدم جهاز فرق الجهد (Potentiostat) دائرة إلكترونية ذكية للتحكم في الجهد:

- **القياس:** يتم قياس الجهد بين القطب العامل (WE) والقطب المرجعي (RE)، حيث لا يمر تيار بينهما.
- **تطبيق التيار:** يمر التيار بالكامل بين القطب العامل (WE) والقطب المساعد (CE).
- **الميزة:** هذه الآلية تفصل مسار قياس الجهد عن مسار مرور التيار، مما يلغي بشكل فعال انخفاض الجهد المقاومي (iRs) (Ohmic Drop) ويزيد بشكل كبير من دقة القياسات، خاصة في أنظمة التيار العالي أو المقاومة العالية.

٣.٣.٣ الأهمية البحثية (Research Significance)

الخلايا ثلاثية الأقطاب ضرورية في معظم التقنيات المتقدمة:

- **الفولتامترية الدورية (Cyclic Voltammetry, CV):** لدراسة الآلية الحركية والحرارية للتفاعلات.
 - **التحليل الطيفي الكهروكيميائي للمقاومة (EIS):** لدراسة واجهة القطب والمقاومة الداخلية.
 - **التحكم الدقيق (Precise Control):** يسمح للباحث بتحديد الجهد الفعلي الذي يولد التفاعلات بدقة.
- الخلاصة:** بينما لا تزال الخلايا ثنائية الأقطاب تُستخدم في تطبيقات متخصصة جداً (مثل قياس التوصيلية أو الأقطاب فائقة الصغر)، فإن الخلايا ثلاثية الأقطاب هي التصميم المعياري والأكثر مرونة ودقة في الأبحاث الكهروكيميائية الحديثة.



الشكل (١):

خلية ثنائية الأقطاب مستخدمة في البولاروغرافيا (Polarography) (٩).



الشكل (٢):

خلية ثنائية الأقطاب مستخدمة في قياسات التوصيلية للحالة الصلبة.

٣.٣.٤ الاعتبارات الميكانيكية في الخلايا ثنائية الأقطاب المتخصصة

في بعض التطبيقات المتخصصة للخلايا ثنائية الأقطاب، مثل قياسات التوصيلية الإلكترونية للحالة الصلبة (Solid-)

State Electronic Conductivity) للجسيمات النانوية، تتطلب هندسة الخلية تثبيتاً دقيقاً ومحكماً.

• هندسة الأقطاب المترابطة: تستخدم خلايا ذات بنية أنبوبية مترابطة بقطر داخلي صغير (mm)، حيث

يُحصر الإلكترونات بين زوج من الأقطاب القرصية (Disc Electrodes).

• الحاجة إلى الضغط: يتم قياس المسافة بين الأقطاب بدقة عالية بواسطة مقياس ميكرومتر

(Micrometer). يتطلب هذا الترتيب ضغطاً ميكانيكياً مرتفعاً نسبياً لضمان تلامس مثالي

(Satisfactory Contact) بين القطب والمادة الإلكترونية.

• اختيار المادة: تُعد المواد ذات المتانة الميكانيكية الجيدة (Good Mechanical Toughness) مثل

Kel-F خياراً مناسباً، بينما يُعد الزجاج هشاً، والنايلون والتيفلون لينين جداً لا يتحملان الضغط المطلوب.

• آلية التثبيت: للحفاظ على مواضع الأقطاب، يمكن حفر مسننات لولبية (Screw Threads) على

الأقطاب وعلى الجزء الداخلي من الخلية، بحيث يكون الشد اليدوي كافياً لتحقيق التلامس المطلوب.

⁹ A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 2001, p. 26

٣.٣.٥ الخلايا ثلاثية الأقطاب (Three-electrode Cells): المعيار البحثي

تُعد الخلايا ثلاثية الأقطاب هي الترتيب الأكثر شيوعاً والأكثر موثوقية في الدراسات الكهروكيميائية الحديثة، خاصة عندما تكون مقاومة الخلية مرتفعة نسبياً.

- مبدأ الفصل: في هذا التكوين، يتم مراقبة جهد القطب العامل (WE) بالنسبة إلى جهد القطب المرجعي (RE) باستخدام دائرة ذات مقاومة داخلية عالية جداً (High Impedance Circuit)، مما يضمن عدم سحب تيار من القطب المرجعي.
- مسار التيار: يمر التيار اللازم لدفع التفاعلات بالكامل بين القطب العامل (WE) والقطب المساعد (CE) أو (Counter Electrode).
- الموثوقية: بما أن القطب المرجعي لا يمر فيه تيار (أو يمر تيار ضئيل جداً)، فإنه يقترب من السلوك المثالي غير القابل للاستقطاب (Ideal Non-polarizable)، وبالتالي يُعد مرجعاً موثوقاً (Reliable Reference) للتحكم في الجهد.

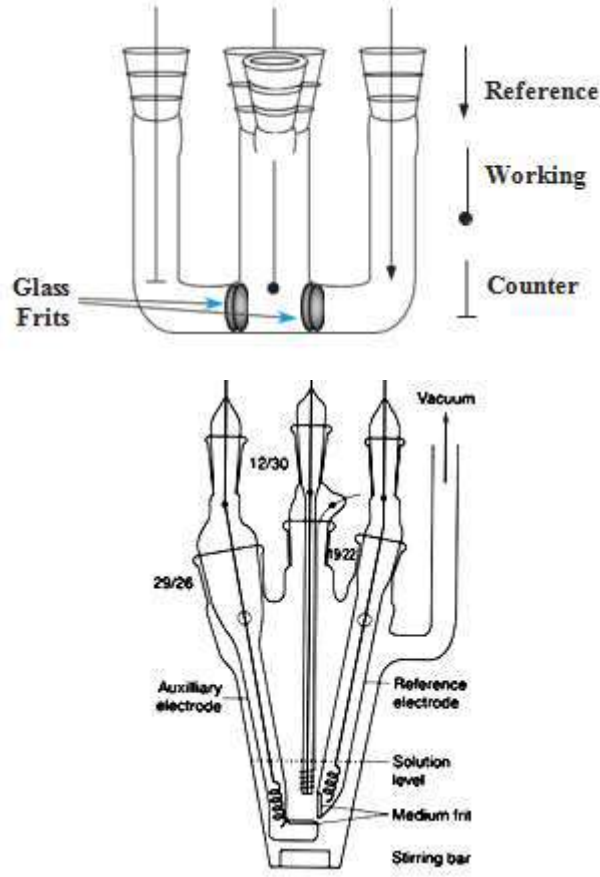
الاعتبارات الهندسية المتقدمة (Advanced Engineering Considerations)

١. تقليل المقاومة غير المعوّضة (iR): يُوضع طرف القطب المرجعي (عادةً داخل أنبوب شعريه Luggin Capillary) بالقرب قدر الإمكان من القطب العامل. هذا التقريب ضروري لتقليل المقاومة غير المعوّضة للمحلول (Ru، Resistance Uncompensated)، والتي يكون التحكم فيها أمراً بالغ الأهمية في تقنيات الفولتامترية (Voltammetry) عالية السرعة.
٢. تجنب تداخل نقل الكتلة: يجب أن يكون موضع طرف القطب المرجعي دقيقاً بحيث لا يتداخل مع انتقال الكتلة (Mass Transport) لأنواع الإلكتروليت على سطح القطب العامل.

التكوينات النموذجية للخلايا ثلاثية الأقطاب

- التكوين ثلاثي الحجرات (Three-Compartment Cell):
 - تتكون الخلية من ثلاثة أقسام يمكن فصلها بواسطة حاجز زجاجي مسامي (Glass Frit) متوسط المسامية.
 - الهدف من الحاجز: تُستخدم هذه الحواجز لتقليل التداخل الناتج عن النواتج الثانوية للتفاعلات الكهروكيميائية عند القطب المقابل، مع السماح في الوقت نفسه بالتوصيل الكهربائي (Electrical Conduction).
 - التوزيع: عادةً يحتوي القسم المركزي على الإلكتروليت الداعم والجزئيات المؤكسدة-المختزلة المراد دراستها، بينما تحتوي الأقسام الجانبية على الإلكتروليت الداعم فقط.
 - ميزات إضافية: يمكن إضافة فتحة إضافية لغرض إزالة الغازات (Degassing) (عادةً عن طريق ضخ غاز خامل مثل النيتروجين أو الأرجون).

- التكوين البسيط (بدون حاجز): في الحالات التي لا يُنتج فيها القطب المقابل أثناء التحليل الكهربائي أي مادة يمكن أن تتداخل مع القطب العامل، لا تكون هناك حاجة إلى حاجز زجاجي مسامي (Frit Separator) للفصل بين القطب العامل والقطب المساعد (اللوحة السفلى في الشكل ٣).



الشكل (٣):

خلايا كهروكيميائية ثلاثية الأقطاب. خلية ثلاثية الحجرات مع (اللوحة العلوية) وبدون (اللوحة السفلية) حبيبات زجاجية (١').

٣.٤ الخلايا الكهروكيميائية للتطبيقات الخاصة (Electrochemical Cells for Specialized Applications)

٣.٤.١ الخلايا الجريانية (Flow-through Cells): للكشف والمراقبة

تعتمد الخلايا الجريانية على تغذية مستمرة (Continuous Feed) لمحلول العينة، وبالتالي يمكن استخدامها للكشف والمراقبة في الزمن الحقيقي (Real-Time Detection and Monitoring)، وتُعد أساساً لتقنيات مثل الفصل الكروماتوغرافي السائل عالي الأداء الكهروكيميائي (HPLC-EC).

- التكوينات النموذجية (Figure 4): يوضح الشكل ٤ بعض الترتيبات الهندسية الشائعة للخلايا الجريانية:

- خلية الطبقة الرقيقة (Thin-Layer Cell, TLC): يتم حصر المحلول في طبقة رقيقة جداً فوق القطب.

¹⁰ H. Gunasingham, B. Fleet, *Electroanal. Chem.* **16**, 89 (1989)

○ **خلية الجدار النفث (Wall-Jet Cell):** يتم توجيه تيار المحلول عمودياً ليصطدم مباشرة بسطح القطب العامل.

● **هندسة الأقطاب المتنوعة:** يوضح الشكل أيضاً هندسة الأقطاب المختلفة التي تضمن التحكم في نقل الكتلة الهيدروديناميكي:

○ الأقطاب الأنبوبية (Tubular Electrodes).

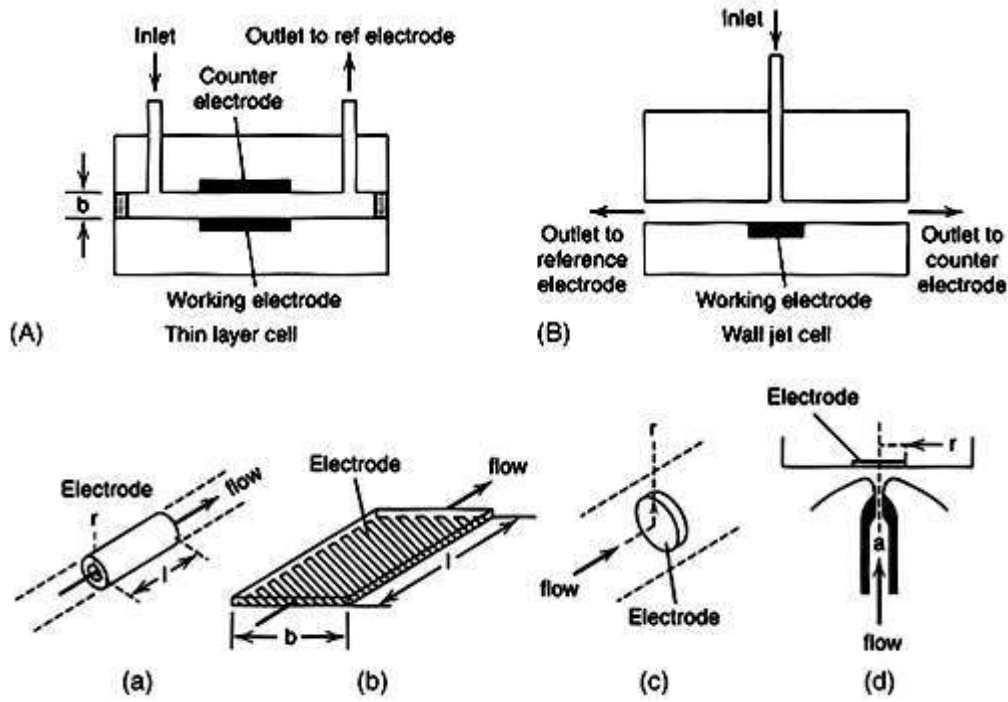
○ الأقطاب المستوية مع تدفق متوازي (Planar Electrodes with Parallel Flow).

○ الأقطاب المستوية مع تدفق عمودي (Planar Electrodes with Perpendicular Flow).

(Flow)

○ أقطاب الجدار النفث (Wall-Jet Electrodes).

يمكن أن تكون الخلايا الجريانية بتكوين ثنائي الأقطاب أو ثلاثي الأقطاب، حسب درجة الدقة المطلوبة في التحكم بالجهد.



الشكل (٤):

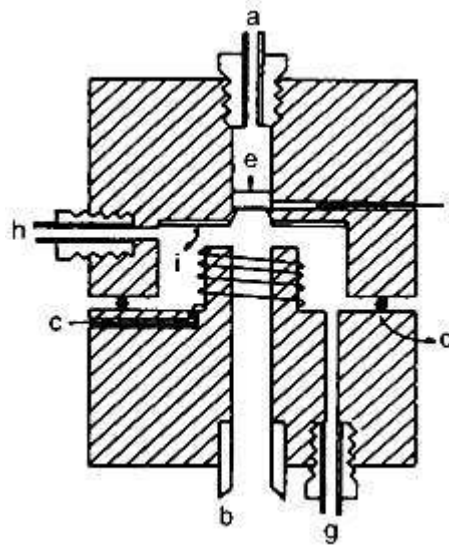
ترتيبات الخلايا النموذجية وهندسة الأقطاب الكهربائية لخلايا التدفق الكهروكيميائي. أعلى: (أ) خلية رقيقة الطبقة، (ب) خلية نفث جداري. أسفل: هندسة أقطاب كهربائية متنوعة: (أ) قطب كهربائي أنبوبي، (ب) قطب كهربائي مستوي بتدفق متوازي، (ج) قطب كهربائي مستوي بتدفق عمودي، (د) قطب كهربائي نفث جداري (١١).

¹¹ A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 2001, p. 448.

٣.٤.٢ الخلايا ثنائية الأقطاب الجريانية (Two-electrode Flow Cells)

في حين أن الخلايا ثلاثية الأقطاب هي المعيار للقياسات الفولتامترية الدقيقة، يمكن استخدام الخلايا ثنائية الأقطاب الجريانية في تطبيقات محددة تتطلب تبسيطاً كبيراً في الأجهزة (Simplified Instrumentation) وقياسات تيار مستقر (Steady-state Current).

- مثال: قطب الكربون الزجاجي الشبكي (RVC): يوضح الشكل ٥ خلية جريانية ثنائية الأقطاب تستخدم كربون زجاجي شبكي مسامي (RVC، Carbon Vitreous Reticulated) كقطب عامل. يُعد الـ RVC مادة قطب مفضلة في الخلايا الجريانية بسبب مساحته السطحية الكبيرة ونقل الكتلة الفعال.
- تكوين متطور: في هذا التكوين، يتم عزل القطب المرجعي عن محلول العينة النشط بواسطة غشاء تبادل كاتيوني (Membrane Cation-exchange). يتم أيضاً استبدال محلول الحشو الداخلي للقطب المرجعي باستمرار.
- ميزة التصميم: يتيح هذا التصميم:
 - تبسيط الأجهزة بشكل كبير.
 - إجراء قياسات دقيقة وموثوقة لتركيزات منخفضة جداً من المواد المحللة (Analytes) بفضل التحكم في معدل التدفق الذي يحقق حالة مستقرة للتيار.
- المواد البديلة للأقطاب: هناك مجموعة واسعة من المواد التي يمكن استخدامها كأقطاب في تطبيقات الخلايا الجريانية لزيادة الكفاءة، مثل: البلاتين المخروطي الدقيق (Platinum Microconical)، وشبكة البلاتين (Grid Platinum)، وشبكة ذهبية دقيقة (Micromesh Gold)، وحزم الجرافيت (Packing Graphite).



الشكل (٥):

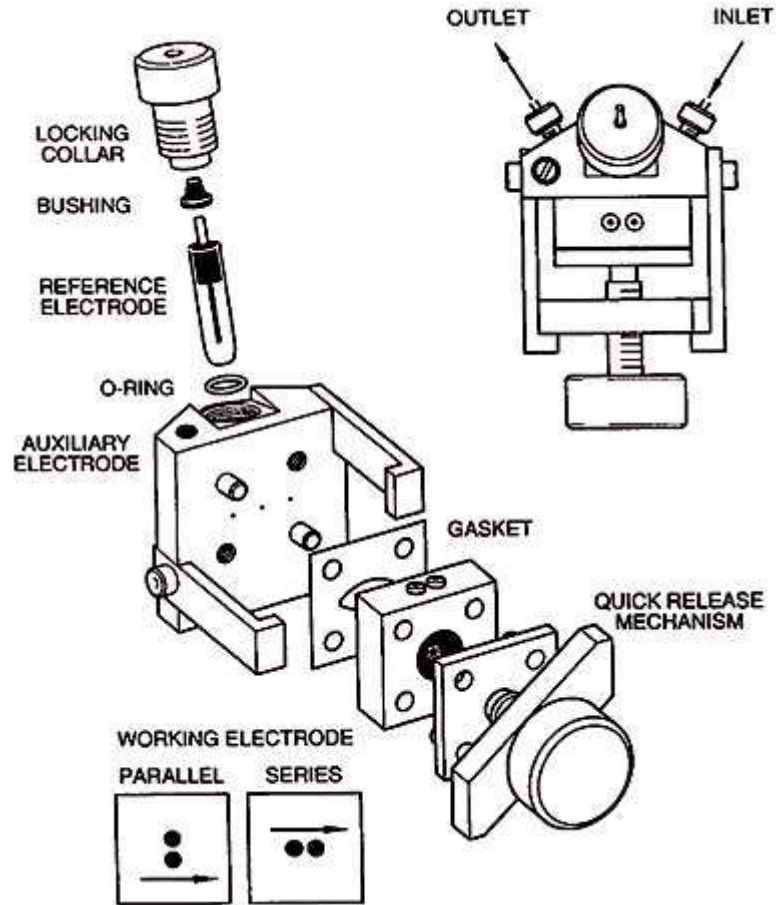
خلية التدفق مع قطب RVC وقطب مرجعي. أ، مدخل محلول العينة؛ ب، مخرج محلول العينة (Tygon)؛ ج، سلك إلى قطب مرجعي؛ د، حلقة O؛ هـ، قطب RVC، قرص واحد موضح؛ و، أغشية تبادل الكاتيون؛ ز، مدخل المحلول المرجعي؛ ح، مخرج المحلول المرجعي؛ ط، سلك إلى قطب العمل (١٢).

¹² W. J. Blaedel, J. Wang, *Anal. Chem.* **51**, 799 (1979).

٣.٤.٣ الخلايا ثلاثية الأقطاب الجريانية (Three-electrode Flow Cells)

لتحقيق أقصى قدر من الدقة في التحكم بالجهد (تقليل انخفاض iR)، تُستخدم الخلايا ثلاثية الأقطاب الجريانية بشكل واسع في تطبيقات التحليل الكهروكيميائي.

- الاتجاه الموازي للتدفق: في التكوين الأكثر شيوعاً، يكون اتجاه التدفق عادةً موازياً لسطح القطب العامل.
 - هندسة الأقطاب المتقابلة: يُوضع القطب العامل مقابل القطب المساعد (Electrode Auxiliary) عبر جدران القناة الجريانية الرقيقة.
 - ميزة هندسة التدفق: بهذه الطريقة، لا تتأثر كثافة التيار (Current Density) عبر القطب بشكل كبير بانخفاض الجهد (iR) بسبب انخفاض الممانعة (Low Impedance) بين الأقطاب في القناة الضيقة.
 - تحسين الأداء: يمكن تحسين أداء وكفاءة الخلية بشكل أكبر باستخدام ترتيبات هندسية متقدمة:
 - أقطاب عاملة متوازية (Electrodes Working Parallel).
 - أقطاب عاملة على التوالي (Electrodes Working Series).
- ٢.٦ ، مما يسمح بتحليل متعدد العينات أو تضخيم الإشارة.



الشكل (٦):

تصميم خلية تدفق متقاطع مع أقطاب عاملة متوازية أو على التوالي^(١٣).

¹³ S. M. Lunte, C. E. Lunte, P. T. Kissinger, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed., P. T. Kissinger, W. R. Heineman, Eds., Marcel Dekker: New York, 1996.

٣.٥ التطبيقات في الكروماتوغرافيا السائلة (Applications in Liquid Chromatography)

تُعد الخلايا الجريانية المدمجة ضرورية كوحدات كشف (Detector Cells) في نظام الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC) (الشكل ٧). يتيح الكشف الكهروكيميائي حساسية عالية جداً للمركبات النشطة كهربائياً. توجد على الأقل تكوينان رئيسيان لخلايا كاشف LC ذات الطبقة الرقيقة:

١. التكوين الأول (أقطاب مساعدة ومرجعية لاحقة):

- يوضع القطب المساعد والقطب المرجعي في اتجاه التدفق (لاحقاً) بعد القطب العامل .

٢. التكوين الثاني (أقطاب عاملة ومساعدة متقابلة):

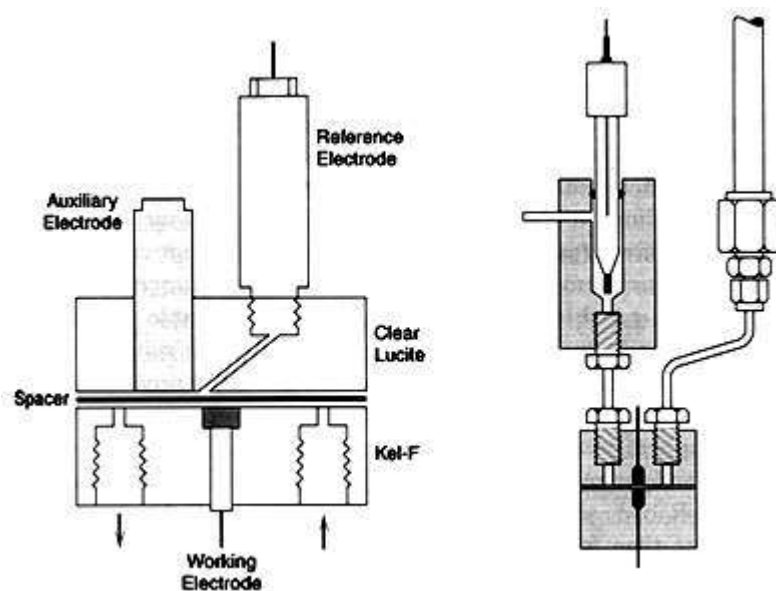
- يوضع القطب العامل والقطب المساعد متقابلين (Opposing) عبر قناة التدفق.

- يوضع القطب المرجعي في اتجاه التدفق بعدهما .

• خلايا التدفق الشعاعي: يُظهر الشكل ٨ مثلاً على خلية كهروكيميائية رقيقة الطبقة ذات تدفق شعاعي

(Flow Radial)، والتي تُستخدم في أنظمة الكروماتوغرافيا الدقيقة (Micro-chromatography)

بسبب كفاءتها العالية في نقل الكتلة على سطح القطب.

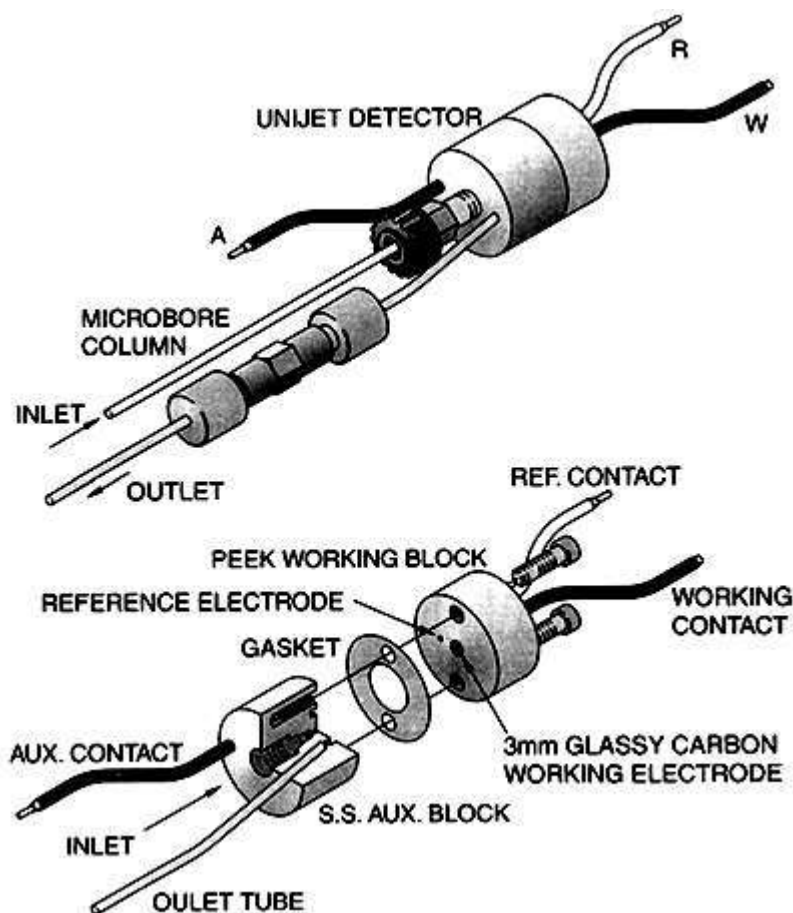


الشكل (٧): خلايا كاشف LC ذات الطبقة الرقيقة. يسار: خلية مع أقطاب مساعدة ومرجعية في الجزء الرقيق أسفل

قطب العمل (١٤). يمين: خلية مع أقطاب عمل ومساعدة متقابلة وقطب مرجعي أسفل قناة التدفق (١٥).

¹⁴ J. A. Wise, W. R. Heineman, P. T. Kissinger, *Anal. Chim. Acta* **172**, 1 (1985)

¹⁵ A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 2001, p. 449.



الشكل (٨):

خلية كهروكيميائية رقيقة الطبقة ذات تدفق شعاعي للكروماتوغرافيا الدقيقة^(١٦).

٣.٥.١ الخلايا الميكروية (Microcells) والأقطاب فائقة الصغر (UMEs)

تُستخدم الخلايا الميكروية عندما تكون كمية العينة محدودة جداً (Quantity Sample Limited)، أو عندما تكون هناك حاجة إلى قياسات دقيقة للغاية في أحجام صغيرة جداً من المحلول (أقل من 1µL).

- **الأقطاب فائقة الصغر (UMEs, Ultramicroelectrodes):** يتطلب العمل بهذه الأحجام استخدام أقطاب تتميز بأقطار صغيرة جداً (عادةً أقل من 50µm).
- **الدقة الهندسية:** يجب أن تُضبط هذه الأقطاب بدقة داخل الخلية لتقليل المقاومة غير المعوّضة للمحلول (Ru, Resistance Uncompensated) وضمان دقة القياسات.

¹⁶ S. M. Lunte, C. E. Lunte, P. T. Kissinger, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed., P. T. Kissinger, W. R. Heineman, Eds., Marcel Dekker: New York, 1996

المزايا الرئيسية للخلايا الميكروية (UMEs)	الاعتبارات العملية
تقليل حجم العينة المطلوبة بشكل كبير.	تصميم الخلية يجب أن يضمن ثبات موضع الأقطاب بدقة عالية.
تقليل التيارات المقاسة إلى مستويات النانو أمبير (nA) أو البيكو أمبير (pA)، مما يسمح باستخدام مذبذبات ذات موصلية منخفضة (مثل المذبذبات العضوية غير القطبية)	يجب أن تكون مواد بناء الخلية خاملة كيميائياً، مثل الزجاج أو التيفلون (PTFE).
إمكانية إجراء دراسات على مواد نادرة أو باهظة الثمن.	يمكن استخدام خلايا ميكروية متدفقة (Micro-flow cells) للمراقبة في الزمن الحقيقي.

٣.٥.٢ الخلايا الغازية (Gas-phase Cells) وتطبيقات خلايا الوقود

يستخدم هذا النوع من الخلايا لدراسة التفاعلات التي تتضمن غازات نشطة كهربائياً مثل الأكسجين (O_2)، الهيدروجين (H_2)، أو ثاني أكسيد الكربون (CO_2).

- هندسة الأقطاب المسامية: يُصمم القطب العامل في هذه الخلايا بحيث يسمح بانتشار الغاز ($Diffusion Gas$) بكفاءة إلى سطحه. يتم ذلك باستخدام الأقطاب المسامية ($Electrodes Porous$) أو الأقطاب المغلفة بطبقة رقيقة نافذة للغاز ($Layer Gas-permeable$).
- التطبيقات الرئيسية: تُستخدم هذه الخلايا بشكل واسع في:
 - أبحاث خلايا الوقود ($Cells Fuel$): مثل خلية وقود الهيدروجين-الأكسجين، حيث يتم تحويل الطاقة الكيميائية للغاز مباشرة إلى طاقة كهربائية.
 - اختزال CO_2 الكهروكيميائي ($Electrochemical Reduction CO_2$): لتحويل ثاني أكسيد الكربون إلى مواد كيميائية مفيدة أو وقود.

٣.٥.٣ الخلايا الجريانية ذات التدفق الشعاعي والعمودي

- في بعض الأنظمة، يكون التدفق عمودياً ومتمركزاً ($Concentric and Perpendicular$) على سطح القطب.
- الميزة: الميزة الرئيسية لهذا التكوين هي تقليل الحجم الميت ($Volume Dead$) وتعزيز انتقال الكتلة ($Transport Mass$) إلى سطح القطب العامل.
- مثال: هذا التكوين (الموضح في الشكل ٨) يستخدم ككاشف في الكروماتوغرافيا الدقيقة ($Chromatography Microbore$).

٣.٦ الخلايا الجريانية ذات الأقطاب المزدوجة والمساحة الكبيرة (Dual and Large-Area Flow Cells)

٣.٦.١ الخلايا الجريانية ثنائية الأقطاب المجهزة بأقطاب مزدوجة (Dual-Electrode Flow Cells)

لزيادة قدرات الكشف والتحليل النوعي، يمكن تجهيز الخلايا الجريانية بزواج من الأقطاب العاملة تعمل ك:

- مولّد (Electrode Generator): يُستخدم لإنتاج نوع كيميائي مستقر.
 - جامع (Electrode Collector): يُستخدم للكشف عن النوع الكيميائي المنتج في خطوة المولد.
- هذا المبدأ مشابه لعمل قطب الحلقة-القرص الدوار (RRDE، Electrode Ring-Disk Rotating)، ولكنه يُطبق في نظام جرياني. هذه التقنية تتيح دراسة حركية التفاعلات الوسيطة قصيرة العمر (Short-lived Intermediates).

٣.٦.٢ خلايا التحليل الكهربائي الكلي الجريانية (Cells Flow Electrolysis Bulk)

بالنسبة لتطبيقات التحليل الكهربائي الكلي (Electrolysis Bulk) (والتي تتطلب تحويل كميات كبيرة من المادة)،

تُستخدم خلايا التدفق العمودي مع أقطاب عاملة ذات مساحة سطح كبيرة

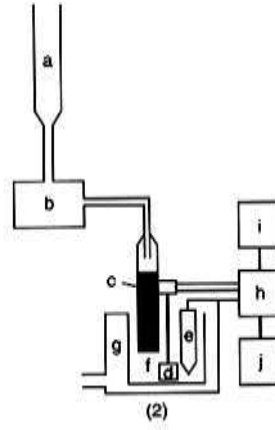
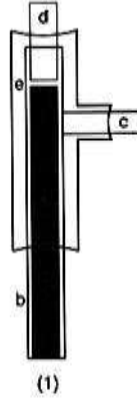
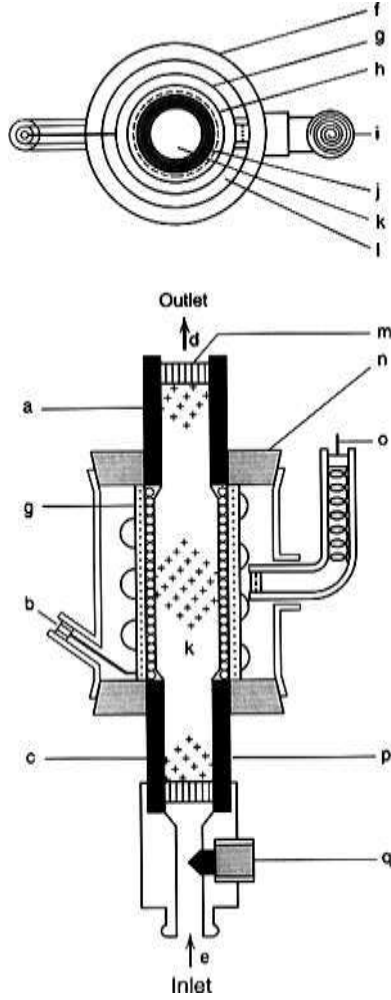
(LSAE، Electrodes Area Surface Large) لتعزيز كفاءة التفاعل.

- أمثلة على الأقطاب ذات المساحة السطحية الكبيرة:

○ كربون زجاجي شبكي (RVC): كما هو موضح في الشكل ٩ (يمين)، حيث يُستخدم RVC على شكل أسطوانة.

○ حبيبات الكربون الزجاجي (Granules Carbon Glassy): تُستخدم كأسرّة كبيرة من الجسيمات (شكل ٩ يسار).

التحسين المستقبلي: على الرغم من أن التصميمات ثنائية الأقطاب (الشكل ١٠) قد تكون أبسط، فإنه من المتوقع أن التصميم ثلاثي الأقطاب يوفر تحكماً أفضل في جهد القطب وكشفاً فولتامترياً أدق في الأوساط التفاعلية ذات المقاومة العالية والتيارات الكبيرة، مما يجعله الاتجاه السائد في الأبحاث المتقدمة.



الشكل (٩):

خلايا التحليل الكهربائي

الجرياني:

يسار: خلية تستخدم قطب

عامل من حبيبات الكربون

الزجاجي (Glassy)

،(carbon granules

قطب مساعد فضي، وقطب

مرجعي $Ag/AgCl$ مع

فاصل زجاجي مسامي.

المكونات

الأخرى: مداخل

ومخارج المحلول،

أنابيب زجاجية أو

بلاستيكية، أنابيب

كربونية مسامية،

محلول KCl

مشبع، وسدادات

من السيليكون.

يمين: خلايا تستخدم كربون

زجاجي شبكي

(Reticulated Vitreous)

.(Carbon, RVC

٣.٦.٣ الخلايا ذات الطبقة الرقيقة (TLCs, Cells Thin-layer)

تُعد الخلايا ذات الطبقة الرقيقة (TLCs) حلاً مثالياً لدراسة التفاعلات ضمن بيئة محصورة ذات نقل كتلة سريع ومتحكم فيه. تتضمن هذه الخلايا طبقة من محلول الإلكتروليت بسماكة ميكرومتريّة (٢-١٠٠ μm) محصورة عند سطح القطب.

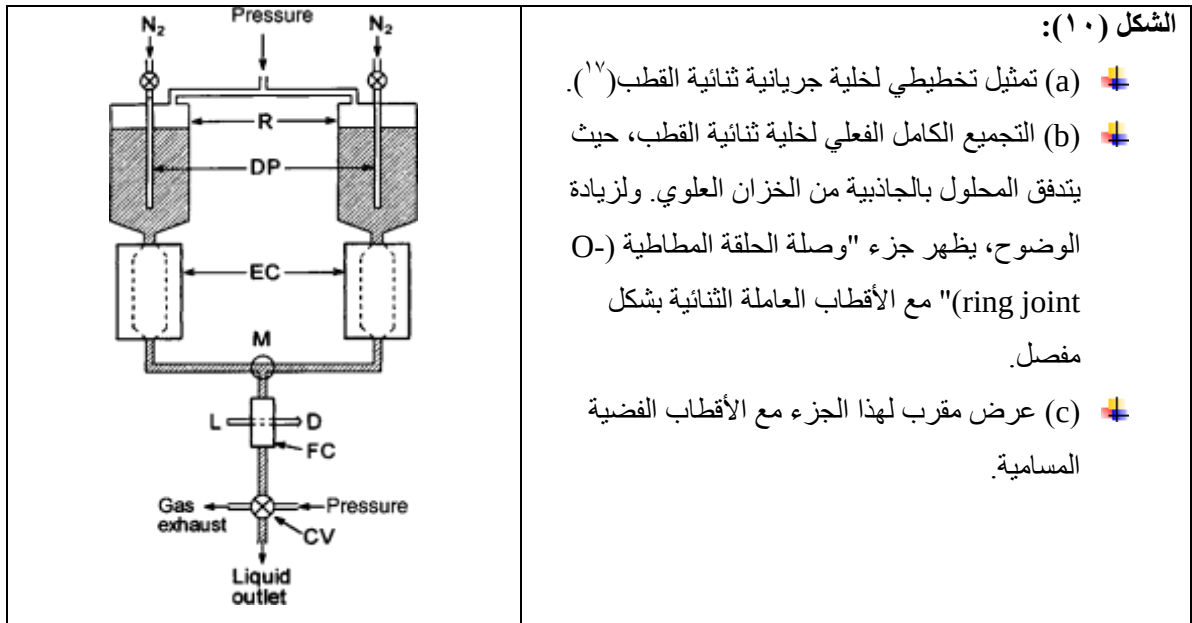
• أنماط الحصر: يمكن تحقيق هذا الحصر الهندسي بطريقتين رئيسيتين (الشكل ١١):

١. نمط القطبين التوأم (mode Twin-electrode): وضع قطبين عاملين متقابلين.

٢. نمط القطب الواحد (mode Single-electrode): وضع قطب عامل مقابل حاجز مستوي (عادةً

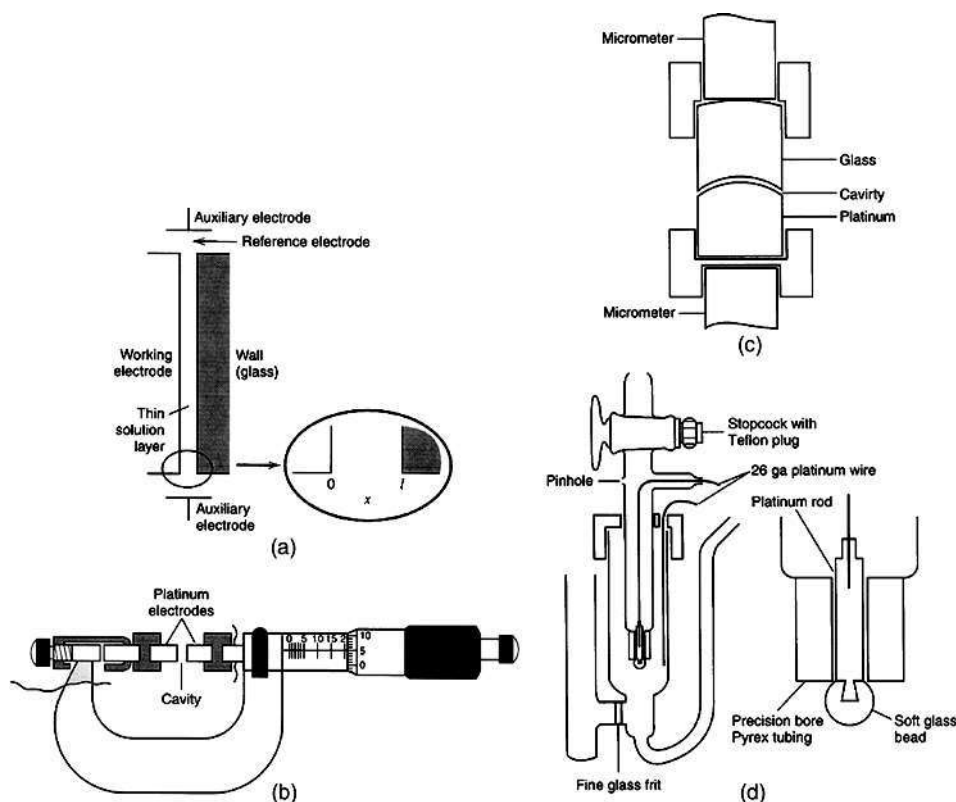
عازل).

- الخصائص الكهروكيميائية:
 - إهمال انتقال الكتلة: بما أن سماكة الخلية عادةً أصغر من سماكة طبقة الانتشار الكهروكيميائي، يمكن تجاهل انتقال الكتلة داخل الطبقة المحصورة.
 - تحليل كهربائي كلي محصور: يشبه التفاعل التحليل الكهربائي الكلي (Electrolysis Bulk)، ولكنه يحدث ضمن بيئة سطحية محصورة جداً.
- التكوين ثنائي القطب (Generator-Collector): يُستخدم هذا التكوين لدراسة الأنواع الوسيطة. يُفضل أن يكون القطبين العاملين بنفس المساحة الهندسية ومتمركزين بشكل متقابل (Opposing).
 - التحكم الدقيق: يمكن ضبط وقياس سماكة طبقة المحلول بدقة باستخدام مقياس ميكرومتر (Micrometer). يُدمج القطب السفلي في الهيكل الثابت، بينما يُثبت القطب العلوي على المكبس المتحرك للمقياس الميكرومتر.
 - العيوب: بما أن القطب المقابل (Counter Electrode) يُوضع عادةً خارج الجزء الخاص بالطبقة الرقيقة، فقد يحدث انخفاض مقاومي (iR) كبير بين القطب العامل والقطب المقابل، مما قد يعقد توزيع جهد القطب وكثافة التيار.



في هذا الإعداد (الشكل)، يتكون القطبين من أسيرة كبيرة من جسيمات الكربون الزجاجي (Glassy carbon particles).
 من المتوقع أنه بالمقارنة مع الخلايا ثنائية الأقطاب، فإن التصميم ثلاثي الأقطاب يوفر تحكماً أفضل في جهد القطب وكشفاً فولتmetرياً أدق في أوساط تفاعلية ذات مقاومة عالية والتيارات كبيرة.

¹⁷ A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 2001, p. 447.



الشكل (١١): (أ) مخطط تخطيطي لخلية ذات طبقة رقيقة أحادية القطب. (ب) ميكرومتر، خلية ذات طبقة رقيقة ثنائية القطب مع سمك طبقة محلول قابل للتعديل. (ج) لقطة مقربة لجزء القطب لتكوين القطب المفرد لـ (ب). (د) قطب كهربائي ذو طبقة رقيقة أحادي القطب ذو سلك شعري^(١٨).

٣.٦.٤ الخلايا الطيفية-الكهروكيميائية (Cells Spectroelectrochemical)

تتيح هذه الخلايا إجراء القياسات الطيفية (Measurements Spectroscopic) بالتزامن (situ in) مع التحكم الكهروكيميائي، مما يوفر معلومات مكملة حول هوية وتركيز الأنواع المتولدة كهروكيميائياً. تتركز هذه الدراسات أساساً على وضعين رئيسيين للتحليل الطيفي:

١. النقل (mode Transmission).

٢. الانعكاس (mode Reflection).

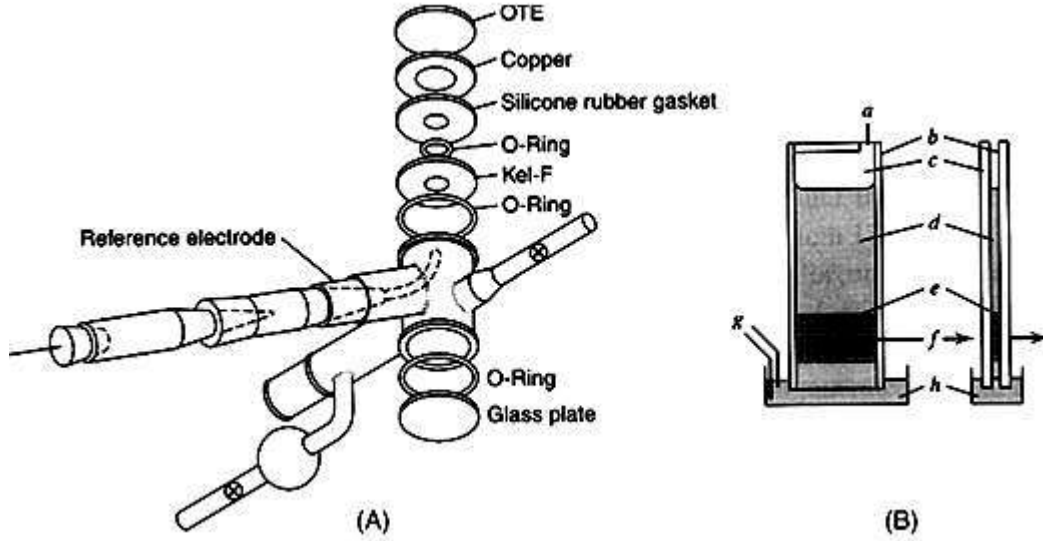
وضع النقل (Mode Transmission):

- الآلية: يمر شعاع ضوئي عبر القطب العامل. يتم قياس الامتصاص البصري (مثلاً UV-Vis) كدالة في الجهد الكهروكيميائي.
- هندسة الخلية: يمكن استخدام كيوفيت كوارتز (Cuvette Quartz) كخلية كهروكيميائية (الشكل ١٢)، حيث توضع الأقطاب الثلاثة داخلها.
 - القطب العامل (WE) الشفاف: يجب أن يكون القطب العامل مصنوعاً من مواد شفافة بصرياً (Transparent Optically) بحيث لا يتداخل مع مسار الضوء.

¹⁸ A. T. Hubbard, F. C. Anson, *Electroanal. Chem.* 4, 129 (1970)

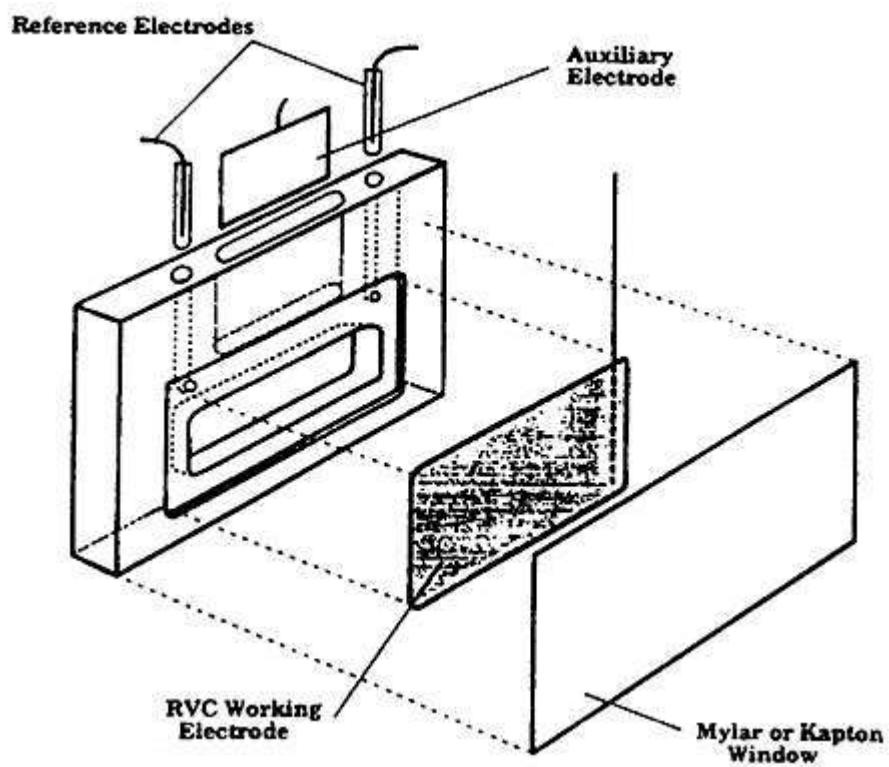
أمثلة على الأقطاب الشفافة بصرياً (OTES):

- أكسيد الإنديوم-القصدير (ITO, Oxide Indium-Tin).
- شبكات دقيقة من الذهب أو البلاتين (Minigrids Gold/Platinum).
- أغشية ذهبية فائقة الرقة ($> 50 \text{ nm}$) مترسبة على ركيزة زجاجية.
- التحديات: قد يُلاحظ وجود تدرج تركيبي (Concentration Gradient) لمنتج التفاعل عند سطح القطب، مما يعقد التقييم الطيفي الكمي.
- خلايا ال-Sandwich-type: يُظهر الشكل ١٣ تجميع خلية شفافة بصرياً من نوع طبقات الساندويتش (Sandwich-type)، المستخدمة في دراسات مثل EXAFS.
- الخلايا الجريانية الطيفية-الكهروكيميائية (Cells Spectroelectrochemical Flow-through): للحد من التدرج التركيزي ومراقبة المحاليل بشكل مستمر، يمكن دمج الخلية الطيفية مع نظام جرياني (مثال خلية Stop-flow في الشكل ١٤). يتم تغذية المحلول عبر قناة رقيقة، حيث يُحافظ على تركيز الأنواع المتولدة كهروكيميائياً بشكل متجانس نسبياً في منطقة الكشف الطيفي.



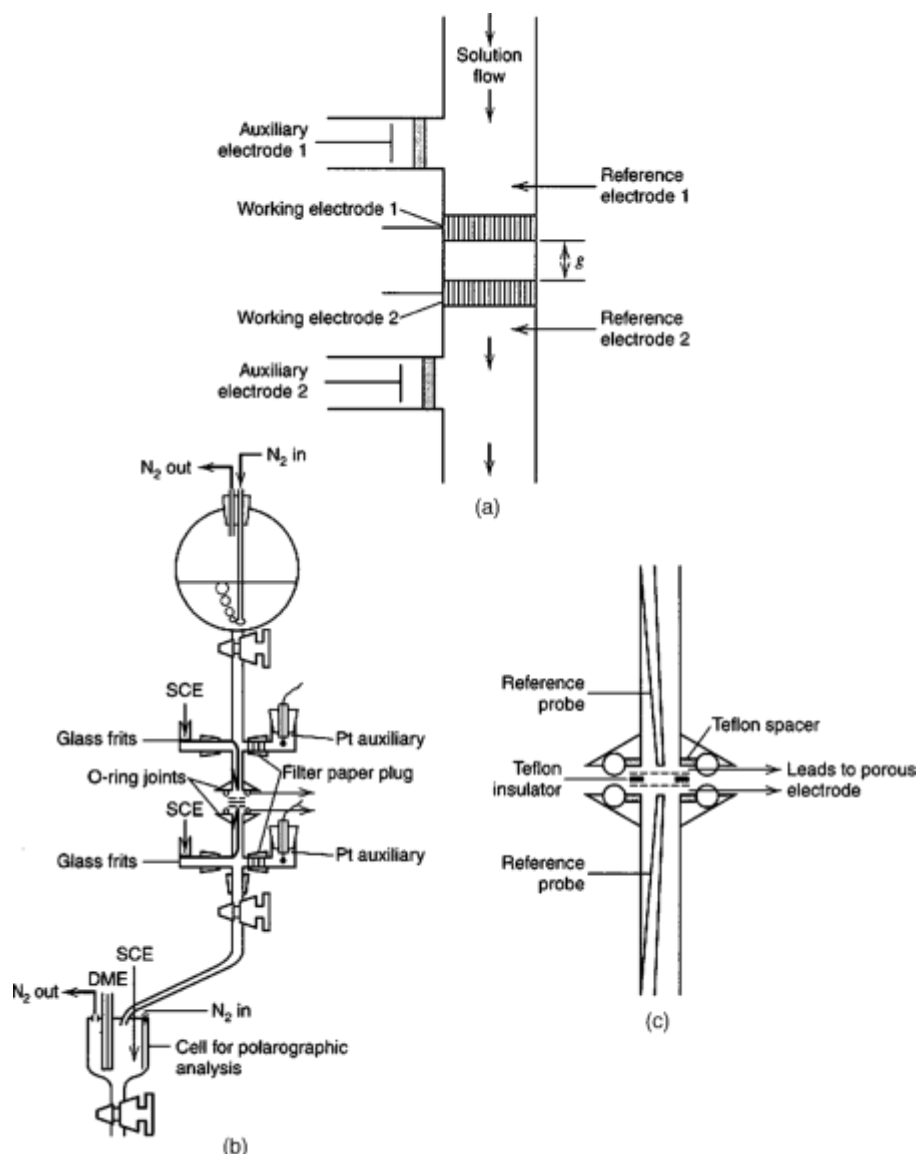
الشكل (١٢): (أ) خلية لتحليل الطيف الكهروكيميائي النفاذ باستخدام انتشار خطي شبه لانهائي. يمر شعاع ضوئي على طول المحور الرأسي (١٩). (ب) نظام طبقة رقيقة شفافة بصرياً: منظران أمامي وجانبي. (أ) نقطة تطبيق الشفط في المحاليل المتغيرة؛ (ب) فواصل شريط تفلون؛ (ج) شرائح مجهر 3×1 بوصات؛ (د) محلول اختبار؛ (هـ) شبكة صغيرة من الذهب، ارتفاع ١ سم؛ (و) محور الشعاع الضوئي؛ (ز) أقطاب مرجعية ومساعدة؛ و(ح) كوب يحتوي على محلول اختبار (١٩).

¹⁹ W. R. Heinman, B. J. Norris, J. F. Goelz, *Anal. Chem.* 47, 79 (1975).



الشكل (١٣) :

يوضح تجميع خلية كهروكيميائية شفافة بصرياً من نوع Sandwich-type مستخدمة في دراسات EXAFS spectroelectrochemistry، حيث يكون جسم الخلية مصنوعاً من MACOR والقطب العامل من RVC.



الشكل (١٤): خلية امتصاص بصري متوقفة التدفق، مزودة بخليتين عموديتين للتحليل الكهربائي السريع. R: خزان المحلول؛ DP: فقاعات غاز النيتروجين؛ EC: خلية كهروكيميائية للتحليل الكهربائي التدفقي؛ M: خلاط؛ FC: خلية امتصاص بصرية تدفقية؛ L: شعاع ضوئي؛ D: كاشف ضوئي، CV، صمام تحكم (τ_1, τ_2).

وضع الانعكاس (Mode Reflection):

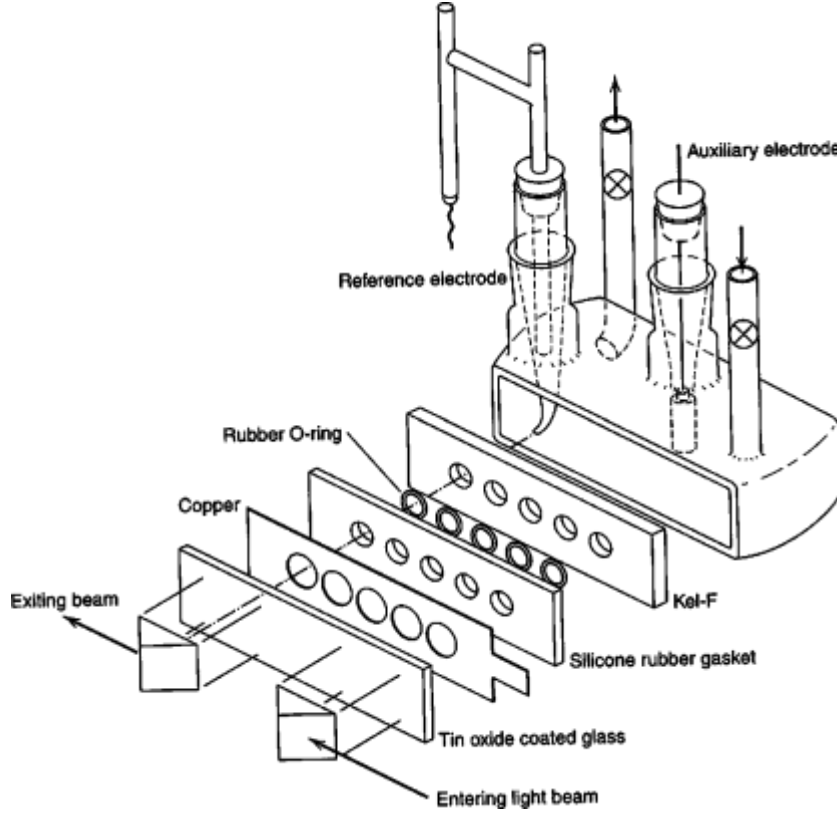
في وضع الانعكاس، تُستخدم الخلية لدراسة الواجهة بين القطب والمحلل والتغيرات في البنية السطحية التي تحدث نتيجة للتحكم الكهروكيميائي.

- قياس الانعكاس المرآوي (Reflectance Specular): يُقاس الانعكاس المرآوي للضوء على سطح القطب.

²⁰ M. Oyama, K. Nozaki, T. Nagaoka, S. Okazaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. **63**, 33 (1990).

²¹ M. Oyama, K. Nozaki, S. Okazaki, Anal. Chem. **63**, 1387 (1991).

- **التطبيق:** من المتوقع أن يؤدي تغير البنية السطحية (مثل الامتزاز السطحي (Adsorption Surface)، أو التحولات الطورية (Transitions Phase)) إلى تغييرات ملحوظة في خصائص الانعكاسية.
- **الاستخلاص المعرفي:** يمكن بذلك ربط الخصائص البنيوية المستخلصة من القياسات الطيفية (مثل تأثير الجزيئات مع السطح) بالنتائج الكهروكيميائية (مثل حركية التفاعل).
- **مثال:** يوضح الشكل ١٥ تجميع خلية للانعكاس الداخلي في الدراسات الطيفية-الكهروكيميائية.



الشكل (١٥): تجميع الخلايا للتحليل الطيفي الانعكاسي الداخلي (٢٢).

٣.٦.٤.١ التقنيات الطيفية المتقدمة المستخدمة Situ In:

للحصول على معلومات دقيقة عن السطح، تُستخدم تقنيات متقدمة تُدمج مع الكيمياء الكهربائية:

- **الأشعة تحت الحمراء (IR, Infrared):** تُستخدم تقنية IR-SEC (الشكل ١٦ A) لدراسة الاهتزازات الجزيئية على سطح القطب.
- **الرنين البلازموني السطحي (SPR, Resonance Plasmon Surface):** تُستخدم لدراسة التغيرات في الكتلة أو معامل الانكسار على سطح القطب، مما يعطي معلومات عن الامتزاز.
- **تقنيات تعتمد على الأشعة السينية (Techniques X-ray):**
 - **الانعكاسية (Reflectivity).**
 - **الموجة الواقفة (Wave Standing).**

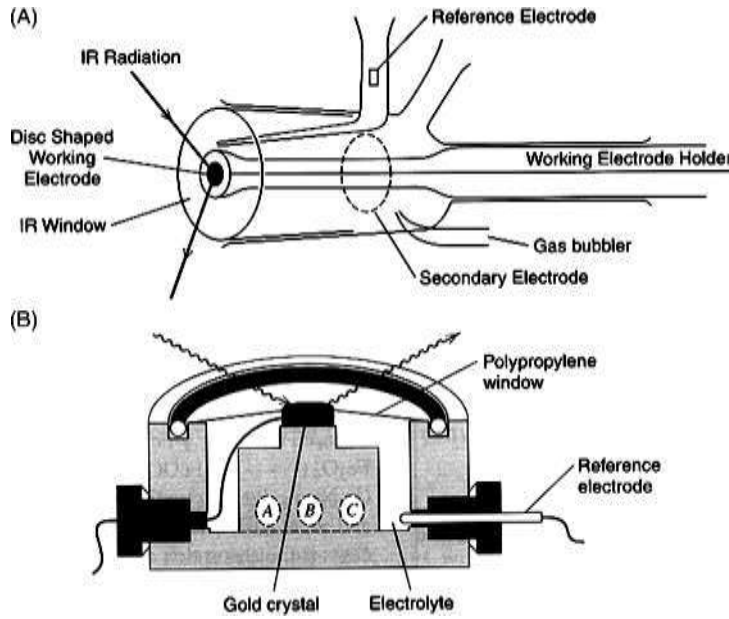
²² N. Winograd, T. Kuwana, J. Electroanal. Chem. 23, 333 (1969).

○ حيود الأشعة السينية السطحي (SXR D, Diffraction X-ray Surface): (الشكل ١٦ B)

لدراسة التركيب البلوري للسطح. في هذا الإعداد، يُستخدم قطب من الذهب أحادي البلورة مع طبقة رقيقة من المحلول بين نافذة بولي بروبيلين (Window Polypropylene) والقطب.

اعتبارات الخلايا الانعكاسية:

- **طبقة المحلول الرقيقة:** في هذه الدراسات، تُستخدم عادةً طبقة رقيقة جداً من المحلول لتغطية سطح القطب لـ: تقليل التأثير الانعكاسي للمذيب، وضمان التلامس الكهربائي.
- **الإغلاق:** يُستخدم غشاء من مادة **Mylar** لإغلاق المحلول ومنع تبخر المذيب في الأوساط العضوية المتطايرة.
- **التصميم العام:** المبدأ مشابه لخلايا الطبقة الرقيقة (TLCs)، مع استثناء أن الغطاء العلوي يجب أن يكون شفافاً طيفياً.



الشكل (١٦):

خلايا طيفية-كهروكيميائية لـ:

(A) الطيفية-الكهروكيميائية بالأشعة

تحت الحمراء (IR-SEC) (٢٣).

(B) تجارب حيود الأشعة السينية (X-

ray diffraction).

في (B) يُستخدم قطب من الذهب أحادي

البلورة مع طبقة رقيقة من المحلول بين

نافذة بولي بروبيلين والقطب.

- تُثبت النافذة بواسطة حلقة

مطاطية (O-ring) مثبتة على

جسم الخلية المصنوع من

Kel-F.

- A و C هما منافذ الإلكترونات،

و B هو القطب المقابل (٢٤).

²³ A. Bewick, K. Kunimatsu, B. S. Pons, J. W. Russel, J. Electroanal. Chem. **160**, 47 (1984).

²⁴ J. McBreen, in Physical Electrochemistry, I. Rubinstein, Ed., Marcel Dekker: New York, 1995, Chap. 8.

٣.٧ الخلايا الطيفية-التحليلية (Cells Electrochemical Analytical)

تُستخدم هذه الخلايا بشكل خاص في التطبيقات التحليلية حيث يُراد الحصول على معلومات كمية دقيقة عن الأنواع الكيميائية في المحلول، وتُدمج غالباً مع تقنيات فصل أخرى مثل الكروماتوغرافيا السائلة (LC) أو الفصل الكهربائي (Electrophoresis).

- الهدف الأساسي: هو الكشف الانتقائي والحساس عن الأنواع الكيميائية، سواء كانت أيونات معدنية، جزيئات عضوية، أو بروتينات.

الخصائص والميزات	أمثلة على الاستخدامات المتقدمة
تحتوي على أقطاب عاملة معدلة كيميائياً (Chemically Modified Electrodes)، مثل أقطاب الكربون المعدلة بالإنزيمات (Enzyme-Modified) أو البوليمرات الموصلة.	الكشف عن المعادن الثقيلة باستخدام فولتمترية التجريد الأنودي (Anodic Stripping Voltammetry, ASV)
تُصمم لتسمح بمرور المحلول بشكل مستمر أو متقطع (مثل خلية Stop-flow في الشكل ١٤)	الكشف عن المركبات العضوية في العينات البيولوجية أو الصيدلانية، باستخدام أقطاب بيولوجية (Biosensors)
يمكن أن تكون بتكوين ثنائي أو ثلاثي الأقطاب، وتُصمم للعمل ككواشف (Detectors) عالية الحساسية في أنظمة الفصل التحليلي.	التحليل الكمي للبروتينات أو الأحماض النووية عند دمج الخلايا مع تقنيات الفصل الكهربائي الشعيري (Capillary Electrophoresis).

٣.٨ تقنيات الاقتران المتقدمة (Advanced Coupling Techniques)

للحصول على فهم شامل لآليات التفاعل المعقدة، يتم في الأبحاث الحديثة دمج التحكم الكهروكيميائي الدقيق مع أدوات تحليلية قوية.

٣.٨.١ اقتران القياسات الكهروكيميائية مع مطيافية الكتلة (MS، Spectrometry Mass)

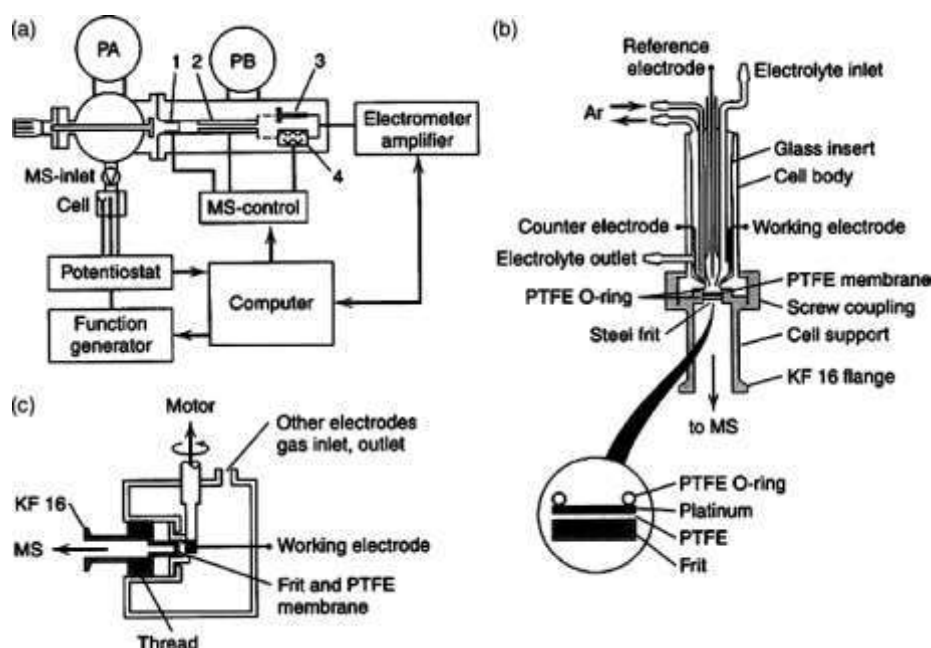
يُعد اقتران الكيمياء الكهربائية مع مطيافية الكتلة (EC-MS) طريقة قوية لتحديد وتأكيد منتجات التفاعل المتطايرة أو الغازية بشكل مباشر (situ in).

- مطيافية الكتلة الكهروكيميائية التفاضلية

:(DEMS، Spectrometry Mass Electrochemical Differential)

- يوضح الشكل ١٧ (أ) مخططاً لجهاز DEMS.
- آلية العمل: تتصل الخلية الكهروكيميائية مباشرة بغرفة مطياف الكتلة عبر حاجز مسامي (Barrier Porous) (عادةً قطب بلاتين معالج بالتفلون كما في الشكل ١٧ ب). يتم تفريغ هذه الغرفة تفريغاً تفاضلياً باستخدام مضخات توربينية (PA و PB).

- **الكشف:** تمر منتجات التحليل الكهربائي الغازية إلى حجرة التأين (i)، ثم تُحلل في مرشح الكتلة الرباعي الأقطاب (filter mass Quadrupole، ii)، وتُكشف بواسطة كأس فاراداي (iii) أو مضاعف إلكتروني (iv).
- **الأهمية:** تُجرى قياسات DEMS لتحديد منتجات التحليل الكهربائي مباشرة في الموقع (situ in)، مما يساعد على:
 - فهم آلية انتقال الإلكترونات بشكل دقيق.
 - تحسين عملية التفاعل من خلال تحديد المسارات الجانبية (Side Reactions).
- **تصاميم بديلة:** يُستخدم أيضاً تصميم القطب الأسطواني الدوّار مع أخذ عينات من الغاز عبر مدخل منفصل (شكل ١٧ ج).



الشكل (١٧) :- أعلى اليسار: (a) مخطط لجهاز مطيافية الكتلة الكهروكيميائية التفاضلية (DEMS).
 - يمين: (b) خلية كهروكيميائية لمطيافية الكتلة المباشرة عبر الإنترنت باستخدام قطب مسامي (Pt مع حاجز زجاجي معالج بالتفلون PTFE) (٢٥). - أسفل اليسار: (c) خلية كهروكيميائية بقطب أسطواني دوّار مع أخذ عينات عبر مدخل منفصل إلى جهاز مطياف الكتلة (٢٦).

٣.٨.٢ اقتران القياسات الكهروكيميائية مع مطيافية الرنين المغناطيسي الإلكتروني (EPR)

يُستخدم اقتران الكيمياء الكهربائية مع مطيافية الرنين المغناطيسي الإلكتروني

(EPR، Resonance Paramagnetic Electron) بشكل خاص عندما تكون الأنواع الجذرية

(Species Radical) (التي تحتوي على إلكترونات غير مزدوجة) متورطة في التفاعلات الكهروكيميائية.

- **التكوينات المترامنة (Situ In):**

²⁵ B. Bittins-Cattaneo, E. Cattaneo, P. Konigshoven, W. Vielstich, *Electroanal. Chem.* **17**, 181 (1991).

²⁶ S. Wasmus, E. Cattaneo, W. Vielstich, *Electrochim. Acta* **35**, 771 (1990).

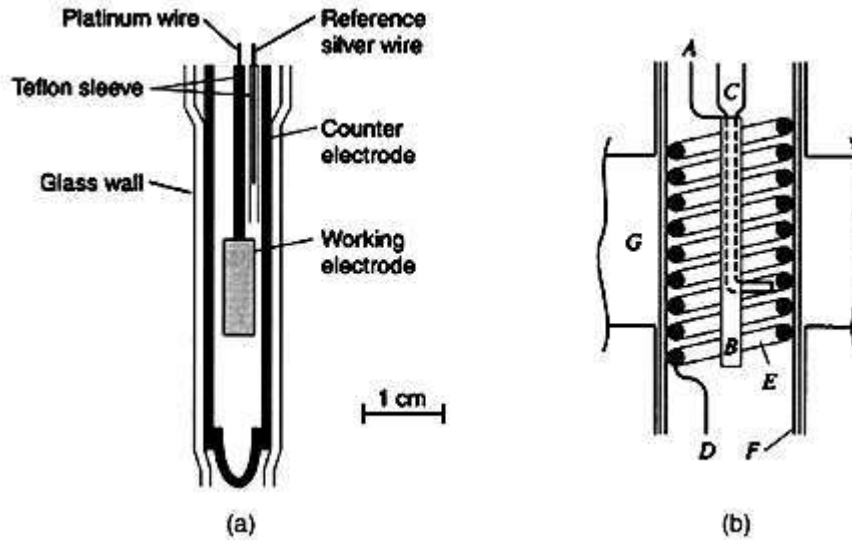
- يوضح الشكل ١٨ (أ) و (ب) خلايا مصممة خصيصاً لدراسات EC-EPR المتزامنة. يتم تصميم الخلية لتكون صغيرة وذات شكل هندسي يتناسب مع تجويف جهاز EPR (مثل الأقطاب الحلزونية Electrode Helical Gold في تجويف ميكروويف أسطواني).

• التكوينات الخارجية (Situ Ex):

- يمكن أن تكون قياسات EPR خارجية (situ ex)، حيث يتم توليد الجذور الكهروكيميائية خارج جهاز المطياف ثم نقلها بسرعة للقياس.

• أنظمة التدفق (Systems Flow):

- بالاقتران مع تصميم الخلايا الجريانية (شكل ٢٠)، يمكن استخدام تقنية Electrochemical-EPR لمراقبة توليد الجذور الحرة في تيار مستمر من المحاليل، مما يسمح بدراسة حركية الجذور في الزمن الحقيقي.



الشكل (١٨):

خلايا لدراسات متزامنة كهروكيميائية-EPR:

- (a) خلية مسطحة بقطب عامل من البلاتين وقطب مساعد من التنغستن للاستخدام في تجويف مستطيل.
- (b) خلية بقطب عامل ذهبي حلزوني (E) بشكل الموصل المركزي لتجويف ميكروويف أسطواني متحد المحور (G).

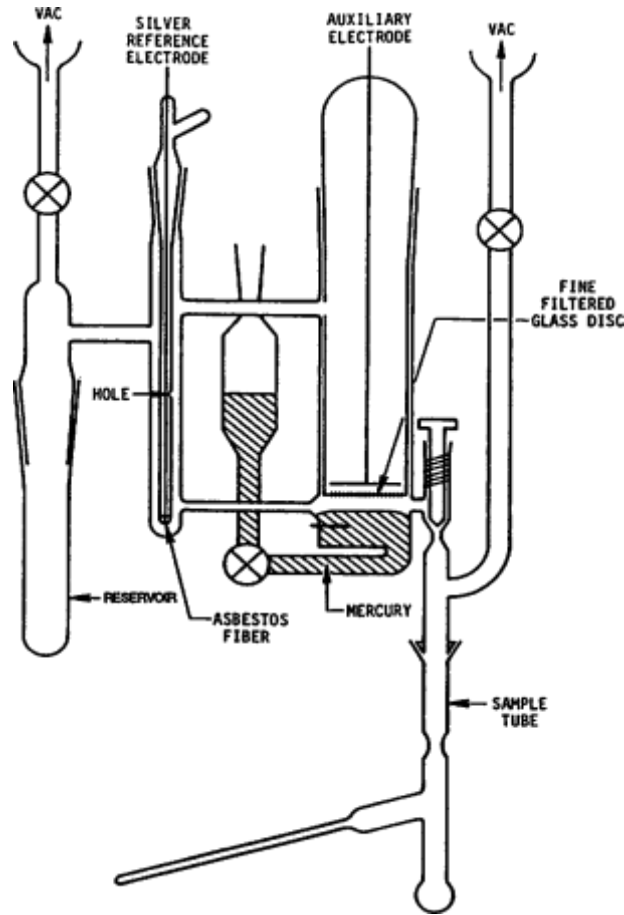
A - سلك القطب المساعد

B - القطب المساعد المركزي من البلاتين

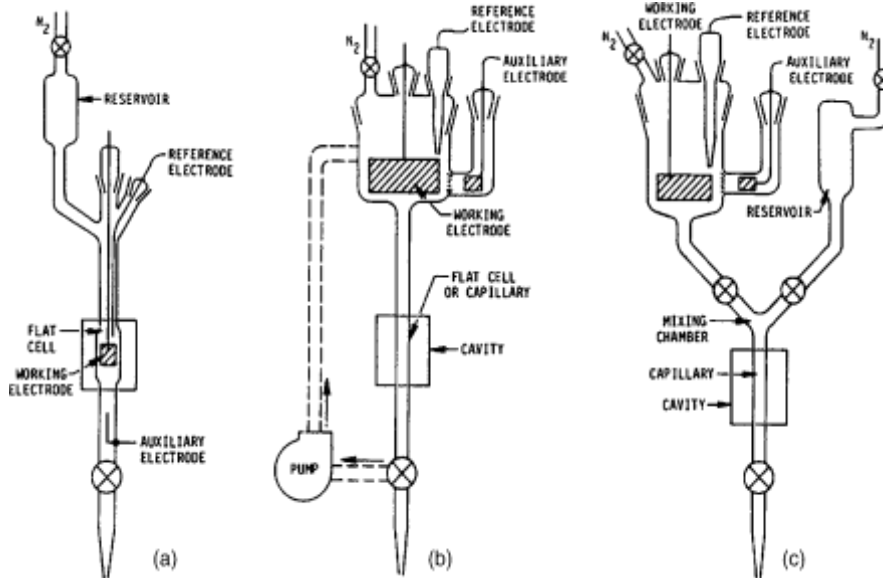
C - شعيرة Luggin للقطب المرجعي

D - سلك القطب العامل

F - أنبوب كوارتز



الشكل (١٩): الخلية المستخدمة لتوليد الجذور الحرة خارج جهاز قياس الطيف للكشف عن (EPR) (٢٧).



الشكل (٢٠): خلايا EPR-الكهروكيميائية للتحليل الكهربائي المتدفق: (أ) نظام تدفق الجاذبية مع توليد داخلي؛ (ب) إعادة تدوير الإلكتروليت مع توليد خارجي؛ (ج) خلية خلط التدفق لدراسة حركية التفاعلات مع الجذور المتولدة كهروكيميائياً (٢٨).

²⁷ I. B. Goldberg, T. M. McKinney, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed., P. T. Kissinger, W. R. Heineman, Eds., Marcel Dekker: New York, 1996.

²⁸ C. L. Hussey, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed., P. T. Kissinger, W. R. Heineman, Eds., Marcel Dekker: New York, 1996.

٣.٨.١ الخلايا الكهروكيميائية للأملاح المنصهرة والسوائل الأيونية (Liquids Ionic and Salts Molten)

تُعد الأملاح المنصهرة (Salts Molten) أو السوائل الأيونية (Liquids Ionic) فئة فريدة من الأنظمة

الكهروكيميائية، وتتطلب تصاميم خلايا خاصة نظراً لخصائصها القاسية:

- التآكل (Corrosiveness).
- الحساسية للرطوبة أو للأكسجين.
- درجات الانصهار العالية جداً.

اعتبارات التصميم الأساسية:

١. التحكم الحراري: يجب توفير وسائل إضافية لقياس درجة الحرارة والتحكم بها بدقة، وذلك باستخدام مزدوج

حراري (Thermocouple) أو مقاوم حراري (Thermistor).

٢. مقاومة المواد: يجب أن تكون مواد الخلية مقاومة للتآكل في درجات الحرارة العالية (غالباً ما يُستخدم زجاج البيركس (Pyrex) للأملاح ذات درجات الانصهار المعتدلة، أو الكوارتز/السيراميك للأملاح عالية الحرارة).

٣. الإغلاق المحكم: يجب أن تكون الخلايا محكمة الإغلاق (Sealed) لمنع التلوث بالرطوبة والأكسجين.

- أمثلة على التصاميم:

- يوضح الشكل ٢١ (أ) خلية كهروكيميائية محكمة الإغلاق من زجاج البيركس مصممة للاستخدام مع أملاح منصهرة معتدلة الانصهار.
- يوضح الشكل ٢١ (ب) خلية مماثلة مزودة بمحرك مقترن مغناطيسياً لقياسات فولتمترية بقطب قرصي دوار (RDV، Voltammetry Disk Rotating) في الأملاح المنصهرة.
- يُستخدم إعداد خاص، كما في الشكل ٢٢، للأملاح المنصهرة ذات درجات الانصهار العالية.

الشكل (٢١):

خلية كهروكيميائية محكمة الإغلاق من زجاج البيركس للاستخدام مع:

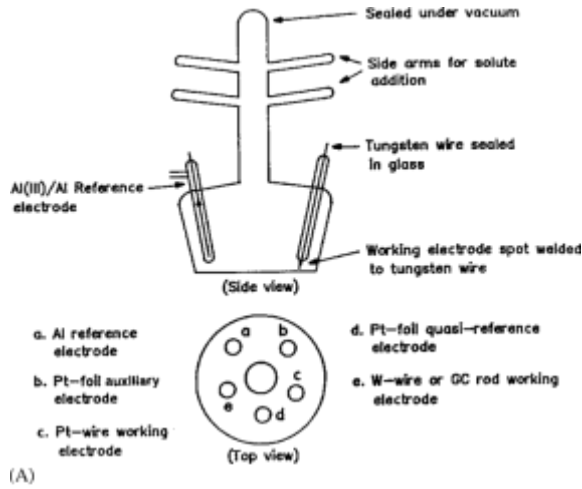
(A) أملاح منصهرة معتدلة الانصهار.

(B) خلية محكمة الإغلاق مزودة

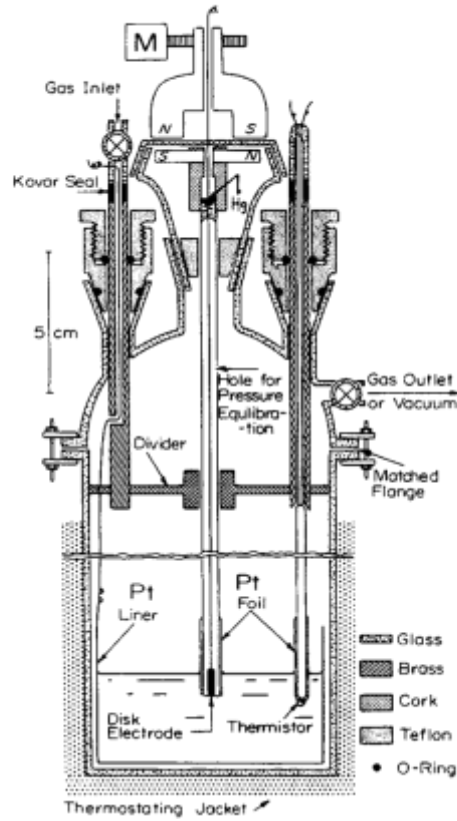
بمحرك مقترن مغناطيسيًا لقياسات

فولتمترية بقطب قرصي دوّار في أملاح

منصهرة معتدلة الانصهار.



(A)



(B)

٣.٨.٢ الربط بخط تفريغ (Attachment to a Vacuum Line) للأنظمة الحساسة

بالنسبة للأنظمة الكهروكيميائية شديدة الحساسية للهواء و/أو للرطوبة (مثل المركبات العضوية الفلزية أو الدراسات

غير المائية)، تُصمم الخلايا ليتم ربطها بخط تفريغ أو للعمل داخل صندوق قفازات (box Glove).

• إزالة الغازات: تُستخدم هذه الخلايا في البداية لإزالة الأكسجين المذاب (Degassing) من المحلول عبر

تمرير غاز خامل جاف وعالي النقاوة (مثل الأرجون (Ar) أو النيتروجين ((N₂)).

• الخطوات العملية: بعد إزالة الغازات، تُربط الخلية بخط تفريغ لإجراء دورات التجميد-التفريغ-الذوبان

(Cycles Freeze-Pump-Thaw) لضمان أقصى درجات النقا قبل القياس.

أمثلة على تصاميم الخلايا التفريغية:

٣.٩ اعتبارات التشغيل والدراسات الكمية (Operational Considerations and) (Quantitative Studies)

٣.٩.١ الدراسات الكمية وضبط التركيز (Studies Quantitative)

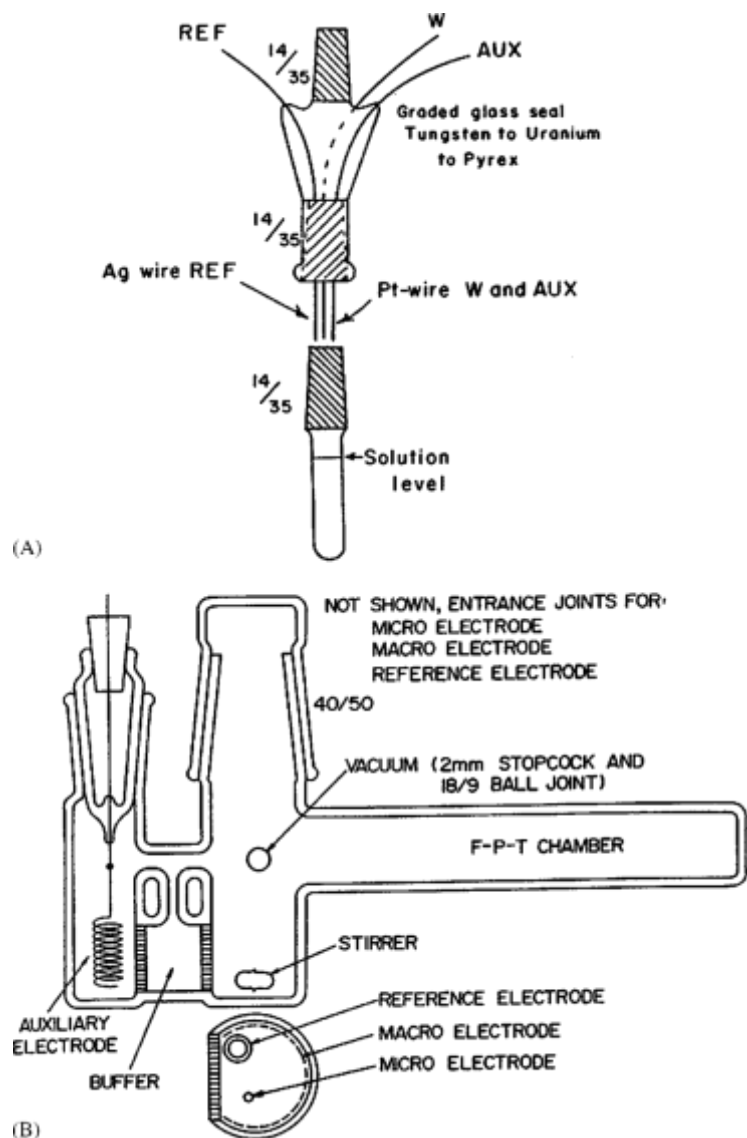
في الدراسات الكهروكيميائية الكمية التي تتطلب تحضير محاليل بتركيزات دقيقة أو إجراء معايرات، من الضروري دمج أدوات قياس الحجم المعيارية مع الخلية الكهروكيميائية.

- **آلية التحكم:** يمكن تحقيق ضبط تركيز المحلول عن طريق ربط الخلية الكهروكيميائية بـ **سحاحة (Buret)** أو **أنبوبة مدرجة (Ampule Graduated)**.
- **التطبيق العملي:** يوضح الشكل ٢٤ خلية كهروكيميائية تفريغية مجهزة بأدوات زجاجية تسمح بدراسات تعتمد على التركيز، حيث يتم إضافة كمية محددة من المحلول المتحكم فيه، وهو أمر مفيد بشكل خاص في تقنيات مثل البولاروغرافيا (**Polarography**) باستخدام قطب الزئبق المتساقط (**DME**).

٣.٩.٢ الاستخدامات الطيفية-الكهروكيميائية تحت التفريغ (Applications Spectroelectrochemical Vacuum)

تُستخدم خلايا التفريغ (الموصوفة سابقاً) أيضاً في الدراسات الطيفية-الكهروكيميائية للأنظمة الحساسة، لضمان أعلى مستويات النقاء الكيميائي.

- **المتطلبات:** في هذه الحالة، يجب استخدام **أقطاب شفافة بصرياً** (**OTEs, Electrodes Transparent Optically**).
- **تصميم الخلية:** يوضح الشكل ٢٥ (A) إعداداً تخطيطياً لخلية تفريغ طيفية-كهروكيميائية تحتوي على **قطب شفاف بصرياً ذو طبقة رقيقة (OTTLE)**، وتستخدم في قياسات UV-Vis على سبيل المثال.
- **التجهيز:** يمكن تزويد الخلية بارتباطات مع خط تفريغ رئيسي ومع أنبوبة لإدخال المحلول، مما يسمح بإجراء دورات Freeze-pump-thaw قبل القياس الطيفي.

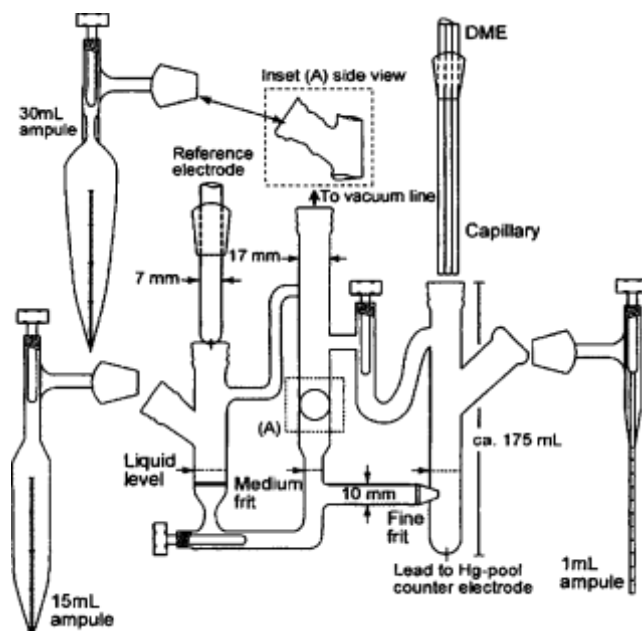


الشكل (٢٣):

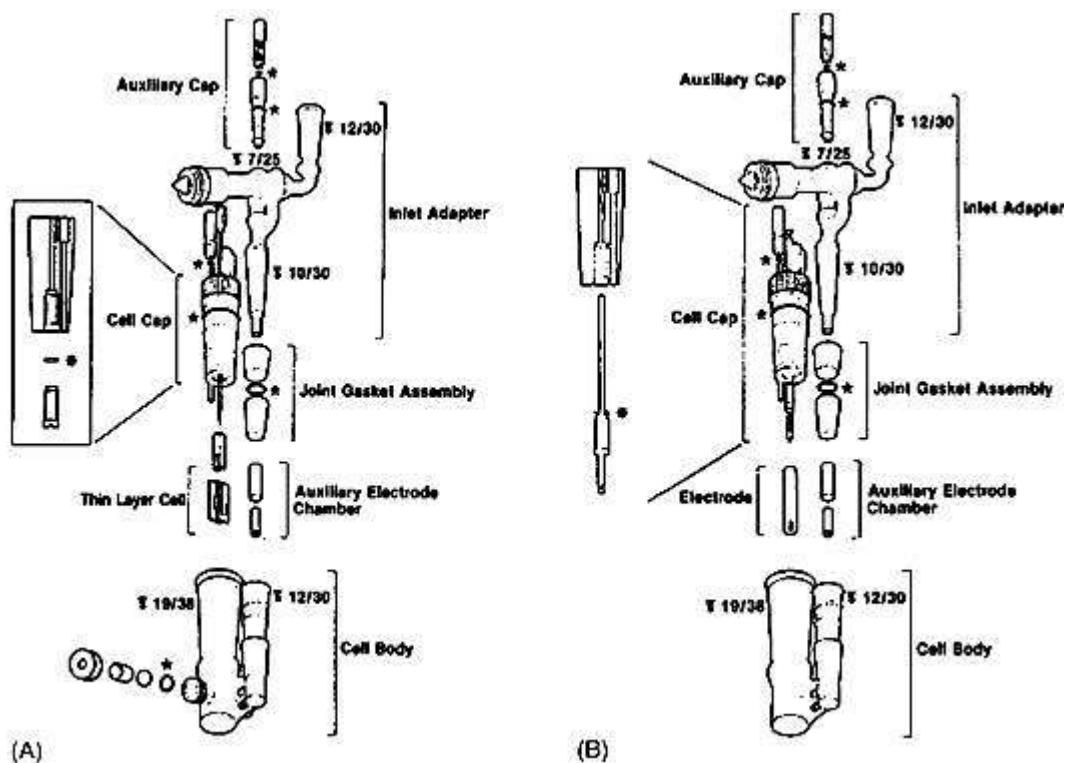
- (A) خلية كهروكيميائية تفريغية بسيطة مناسبة لدورات التجميد-التفريغ-الذوبان مباشرة للمحلول. مفيدة جدًا للتجارب الاستكشافية السريعة تحت التفريغ^(٣٠).
- (B) خلية كهروكيميائية تفريغية مزودة بغرفة خاصة لدورات التجميد-التفريغ-الذوبان^(٣١).

³⁰ N. E. Tokel, C. P. Keszthelyi, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4872 (1972).

³¹ V. Katovic, M. A. May, C. P. Keszthelyi, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed., P. T. Kissinger, W. R. Heineman, Eds., Marcel Dekker: New York, 1996.



الشكل (٢٤): خلية كهروكيميائية تفرغية وأدوات زجاجية متنوعة تسمح بدراسات كهروكيميائية تعتمد على التركيز باستخدام قطب زئبق متساقط (Dropping Mercury Electrode) (٣٢).



الشكل (٢٥): خلايا كهروكيميائية تفرغية:

- (A) خلية طبيفية-كهروكيميائية تفرغية تحتوي على قطب شفاف بصريًا ذو طبقة رقيقة (OTTLE).
 (B) تجميع خلية كهروكيميائية كاملة (٣٣).

³² J. L. Mills, R. Nelson, S. G. Shore, L. B. Anderson, *Anal. Chem.* **43**, 157 (1971).

³³ E. A. Blubaugh, L. M. Doane, *Anal. Chem.* **54**, 329 (1982).

٣.١٠ إنشاء والحفاظ على جو خامل (Management Atmosphere Inert)

في العديد من الدراسات الكهروكيميائية، خاصة تلك التي تتضمن مذيبات عضوية أو أنواع كيميائية حساسة (مثل المركبات الفلزية)، هناك حاجة ماسة إلى جو خامل لمنع تداخل تفاعل الأكسجين المذاب أو الرطوبة عند سطح القطب.

اختيار الغاز والتحضير:

- الغازات الشائعة: يُستخدم عادةً نيتروجين فائق النقاوة (N_2 UHP) أو أرجون فائق النقاوة (Ar UHP).
 - الأرجون (Ar): أفضل من الناحية العملية، حيث أن كثافته أكبر من كثافة الهواء، مما يوفر طبقة حماية أفضل فوق سطح المحلول الكهروكيميائي.
 - النيتروجين (N_2): أقل تكلفة.
 - تشبيع الغاز: يجب أن يكون الغاز الخامل مشبعاً بالمذيب النقي المستخدم في تحضير محلول التفاعل. هذا يقلل من فقدان المذيب أثناء عملية إزالة الغازات (Degassing)، وهو أمر حاسم عند التعامل مع الأوساط العضوية المتطايرة.
- الممارسة العملية لإزالة الغازات:

١. التطهير الأولي (Purging): يُمرر الغاز الخامل عبر المحلول (أي بإدخال الأنبوب داخل المحلول) لمدة لا تقل عن ٢٠ دقيقة لإزالة الأكسجين المذاب.
٢. الحفاظ على الجو الخامل: بعد التطهير، يُسحب الأنبوب من المحلول بحيث يبقى على بعد بضعة ملليمترات فوق سطح المحلول. بهذه الطريقة، يُحافظ على جو خامل مستمر داخل حجرة التفاعل طوال مدة القياس.

تعزيز كفاءة الحماية:

- الإغلاق الميكانيكي: يمكن زيادة كفاءة الحماية عن طريق تقليل تعرض حجرة التفاعل للجو الخارجي عبر إغلاق الفتحات باستخدام شريط بارافيلم (Parafilm) أو أشرطة تفلون (Tapes Teflon).
- تجنب تراكم الضغط: من الضروري ترك تسريب صغير للسماح بتدفق الغاز (Low Flow Rate) وتجنب تراكم الضغط داخل الخلية.

اعتبارات المواد الخاصة بالأنابيب:

- المحاليل المائية: عادةً ما تكون معظم الأنابيب الاصطناعية (النايلون، التيفلون، إلخ) مقبولة.
- المحاليل العضوية: يجب الحرص على أن تكون الأنابيب خاملة في المذيب المستخدم لمنع تحليلها أو تلوثها، مما قد يؤثر على تفاعلات الأقطاب الكهربائية.
- التوصية: من المفيد دائماً إجراء تجربة تحكم (Experiment Control) للتأكد من خمول الأنابيب وأجزاء التركيب قبل أي إعداد جديد وحساس (خاصة في الدراسات الطيفية الموضعية، مثل الفلوريسنت أو الأشعة تحت الحمراء).

(REFERENCES) المراجع

- F. M. Hawkridge, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed., P. T. Kissinger, W. R. Heineman, Eds., Marcel Dekker: New York, 1996.
- L. Meites, *Polarographic Techniques*, 2nd ed., Wiley-Interscience: New York, 1965.
- A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 2001, p. 26.
- A. Demortier, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3495 (1973).
- H. Gunasingham, B. Fleet, *Electroanal. Chem.* 16, 89 (1989).
- A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 2001, p. 448.
- W. J. Blaedel, J. Wang, *Anal. Chem.* 51, 799 (1979).
- S. M. Lunte, C. E. Lunte, P. T. Kissinger, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed., P. T. Kissinger, W. R. Heineman, Eds., Marcel Dekker: New York, 1996.
- J. A. Wise, W. R. Heineman, P. T. Kissinger, *Anal. Chim. Acta* 172, 1 (1985).
- Bioanalytical Systems, Inc.
- A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 2001, p. 449.
- T. Fujinaga, S. Kihara, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* 6, 223 (1977).
- A. N. Strohl, D. J. Curran, *Anal. Chem.* 51, 353 (1979).
- A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 2001, p. 442.
- J. V. Kenkel, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* 54, 47 (1974).
- A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 2001, p. 447.
- A. T. Hubbard, F. C. Anson, *Electroanal. Chem.* 4, 129 (1970).
- A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 2001, p. 453.
- N. Winograd, T. Kuwana, *Electroanal. Chem.* 7, 1 (1974).
- W. R. Heinman, B. J. Norris, J. F. Goelz, *Anal. Chem.* 47, 79 (1975).
- A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 2001, p. 681.
- L. R. Sharp, W. R. Heineman, R. C. Elder, *Chem. Rev.* 19, 705 (1990).
- M. Oyama, K. Nozaki, T. Nagaoka, S. Okazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63, 33 (1990).
- M. Oyama, K. Nozaki, S. Okazaki, *Anal. Chem.* 63, 1387 (1991).
- N. Winograd, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.* 23, 333 (1969).
- A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 2001, p. 694.
- A. Bewick, K. Kunitatsu, B. S. Pons, J. W. Russel, *J. Electroanal. Chem.* 160, 47 (1984).
- J. McBreen, in *Physical Electrochemistry*, I. Rubinstein, Ed., Marcel Dekker: New York, 1995, Chap. 8.
- B. Bittins-Cattaneo, E. Cattaneo, P. Konigshoven, W. Vielstich, *Electroanal. Chem.* 17, 181 (1991).
- S. Wasmus, E. Cattaneo, W. Vielstich, *Electrochim. Acta* 35, 771 (1990).
- J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 2001, p. 721.

- B. Goldberg, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* 75, 3281 (1971).
 - R. D. Allendoerfer, G. A. Martinchek, S. Bruckenstein, *Anal. Chem.* 47, 890 (1975).
 - B. Goldberg, T. M. McKinney, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed., P. T. Kissinger, W. R. Heineman, Eds., Marcel Dekker: New York, 1996.
 - L. Hussey, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed., P. T. Kissinger, W. R. Heineman, Eds., Marcel Dekker: New York, 1996.
 - P. G. Zambonin, *Anal. Chem.* 41, 868 (1969).
 - S. H. White, in *Molten Salt Techniques*, D. G. Lovering, R. J. Gale, Eds., Plenum: New York, 1983, Vol. 1, Chap. 2.
 - F. Lantelme, D. Inman, D. G. Lovering, in *Molten Salt Techniques*, R. J. Gale, D. G. Lovering, Eds., Plenum: New York, 1984, Vol. 2, Chap. 5.
 - P. Keszthelyi, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* 95, 2395 (1973).
 - N. E. Tokel, C. P. Keszthelyi, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 4872 (1972).
 - V. Katovic, M. A. May, C. P. Keszthelyi, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed., P. T. Kissinger, W. R. Heineman, Eds., Marcel Dekker: New York, 1996.
 - J. Bard, *Pure. Appl. Chem.* 25, 379 (1971).
 - J. L. Mills, R. Nelson, S. G. Shore, L. B. Anderson, *Anal. Chem.* 43, 157 (1971).
 - A. Blubaugh, L. M. Doane, *Anal. Chem.* 54, 329 (1982).
-

CHAPTER (4)



المذيبات والإلكتروليتات الداعمة

**SOLVENTS AND
SUPPORTING
ELECTROLYTES**

الفصل الرابع (4) CHAPTER

المذيبات والإلكتروليتات الداعمة

SOLVENTS AND SUPPORTING ELECTROLYTES

٤.١ المقدمة (Introduction)

إن الفصل الذي بين يديك، "المذيبات والإلكتروليتات الداعمة"، ليس مجرد سرد لخصائص كيميائية جافة، بل هو البوابة السرية لفهم روح التفاعلات الكهروكيميائية. لهذا وأنت تقف على أعتاب هذا الفصل، اعلم أنك لا تنظر إلى مجرد سوائل وأملاح، بل تنظر إلى مسرح الوجود الكهروكيميائي. في عالم الكيمياء الكهربائية، القطب ليس سوى شاعر، والتفاعل ليس سوى قصيدة، لكن كليهما لا يمكن أن يولد أو يُسمع صوته إلا في الوسط المناسب. هذا الوسط، مزيج المذيب والإلكتروليت الداعم، هو ذلك الراوي الصامت الذي يحدد مصير كل إلكترون، ومسار كل أيون.

١. الأهمية الفلسفية والأدبية: سيميائية الوسط

في الفلسفة، يُقال إن الوسط هو الرسالة. في الكيمياء الكهربائية، هذا القول يتحول إلى حقيقة مطلقة. المذيب ليس مجرد حوض؛ إنه "الذاكرة" التي تحمل الأيونات، و"المسافة" التي تحدد قوة الجذب بين الشحنات (عبر ثابت العزل الكهربائي)، و"اللزوجة" التي تقيد أو تحرر حركتها. اختيارك للمذيب (بروتوني، أprotوني، أو سائل أيوني) هو في الحقيقة اختيارك لنطاق الوجود الذي تسمح له بالتحقق. متى تختار الماء—ذلك المذيب البسيط والحيوي الذي يقدم أعرق الإذابة ولكنه يحد من نطاق الجهد؟ ومتى تختار النيتريل، البطل الأبروتوني الذي يمنحك صمتاً كهروكيميائياً واسعاً؟ هذا الاختيار هو فعل فلسفي بامتياز، يحدد حدود عالمك التجريبي. الإلكتروليت الداعم هو "الدستور" الذي يحكم حركة الشحنة. فهو يضمن أن التيار يمر بسلاسة (توصيلية عالية)، مقللاً المقاومة (الخسائر الأومية) ومسرّعاً استجابة الخلية (ثابت زمن منخفض). أنت، كعالم، تتعلم كيف تختار الأيونات (الكاتيونات والأنيونات) التي تحافظ على النظام، لا تتفاعل مع الأنواع النشطة، ولا تقترب ببعضها البعض فتشعل حركة المكونات. هذا الفصل يعلمك كيف تحقق "الاتزان الشحني" المثالي.

٢. الأهمية العلمية والكيميائية: التحكم المطلق

هذا الفصل هو أداتك للسيطرة الكاملة على التفاعلات. لكي تفهم:

- لماذا ينهار الجهد: فهمك لظاهرة اقتران الأيونات وطبيعة الأقطاب الصغيرة (التي تزيد المقاومة) هو ما يمنع أبحاثك من الانهيار بسبب الخسائر الأومية التي تشوه النتائج.
- حدود السرعة (ثابت الزمن): دراسة ثوابت زمن الخلية تخبرك بالحدود القصوى لسرعة التفاعلات التي يمكنك دراستها. باستخدام إلكتروليت عالي التوصيلية، فإنك تفتح الباب لدراسة ديناميكيات كيميائية أسرع بكثير (من ثوانٍ إلى ميكروثوانٍ).

- **خلق الظروف المتطرفة:** دراستك للإلكتروليكات "الغريبة" (مثل Nafion والسوائل الأيونية) ليست مجرد فضول، بل هي تذكرة دخول إلى ميادين علمية متقدمة: من تكنولوجيا خلايا الوقود إلى بطاريات الليثيوم عالية الأداء، وحتى الكهروكيمياء منخفضة الحرارة حيث يمكنك تجميد وتوصيف النواتج الوسطية الهشة.

٣. الأهمية الحياتية والتطبيقية: أساس الطاقة النظيفة

إن الأهمية الحقيقية لهذا الفصل تكمن في تأثيره على تحديات القرن الحادي والعشرين:

- **ثورة الطاقة:** معظم أنظمة تحويل وتخزين الطاقة (بطاريات الليثيوم، مكثفات الطاقة الفائقة، خلايا الوقود) تعتمد بالكامل على اختيار مزيج المذيب-الإلكتروليت الأمثل. هذا الفصل هو خارطة طريق لتصميم إلكتروليكات غير متطايرة، مستقرة حرارياً، وذات توصيلية عالية، وهي المتطلبات الأساسية للجيل القادم من بطاريات الحالة الصلبة.
- **الحماية البيئية:** اختيارك لمذيبات أقل سمية (مثل الابتعاد عن المركبات المهلجنة) وأكثر كفاءة (مثل PC أو NMP) لا يحسن تجربتك فحسب، بل يساهم في بناء كيمياء كهربائية مستدامة.
- **وعليه:** لا تتعامل معه كقواعد يجب حفظها، بل كصندوق أدوات يمكنك من تصميم الواقع الكهروكيميائي الخاص بك. إن جودة عملك، ونطاق جهودك، وثبات نتائجك، كلها تكمن في الإتقان التام لـ **الوسط الذي اخترته**.

التفاعلات والظواهر الكهروكيميائية

جميع التفاعلات والظواهر الكهروكيميائية تحدث في وسط، عادةً ما يكون مذيباً (solvent) يحتوي على أيونات مذابة (غالباً ما يُطلق عليها اسم **الإلكتروليت الداعم (electrolyte supporting)** أو ببساطة **الإلكتروليت**) والتي تكون متحركة وقادرة على دعم مرور التيار^(٣٤).
خصائص هذا الوسط (والذي سنسميه مزيج المذيب-الإلكتروليت، أو أحياناً **الإلكتروليت اختصاراً**) تُعد ذات أهمية حاسمة لأي تجربة كهروكيميائية:

- **التحكم في الجهد وقياسه:** يجب أن يوجد وسط يحتوي على أيونات متحركة بين الأقطاب في الخلية الكهروكيميائية للسماح بالتحكم و/أو قياس جهد القطب داخل الخلية، وهو أمر مطلوب في معظم التجارب الكهروكيميائية.
- **قوة الإذابة (power Solvating):** يجب أن يمتلك الوسط قدرة جيدة على الإذابة لإذابة المواد المتفاعلة والنواتج الناتجة عن التفاعل عند الأقطاب.
- **انخفاض اللزوجة (Viscosity):** غالباً ما تكون هناك حاجة إلى وسط منخفض اللزوجة نسبياً للسماح بالنقل السريع للمواد المتفاعلة والنواتج من وإلى الأقطاب (مما يسهل عمليات الانتشار (diffusion)).
- **التفاعلية والتوافق الكيميائي:** أخيراً، يجب أن يكون الوسط منخفض التفاعلية، أو على الأقل ذا تفاعلية محددة مرغوبة، بحيث يكون متوافقاً مع الأقطاب المؤكسدة والمختزلة ومع الأنواع الكيميائية النشطة التي قد تتكون عند الأقطاب، وذلك لأسباب متعددة تشمل: التحليل، التخليق، تحويل الطاقة، أو حتى مجرد إنتاج نوع جديد لأول مرة ودراسة خصائصه.

يركز هذا الفصل على خصائص بعض المذيبات-الإلكتروليكات الشائعة الاستخدام في العلوم الكهروكيميائية. توجد العديد من المراجعات الممتازة حول خصائص المذيبات ومزيج المذيب-الإلكتروليت كأوساط للتجارب

³⁴ Stephen Creager, 2007, Handbook of Electrochemistry, Solvents and Supporting Electrolytes, Department of Chemistry, Clemson University, Clemson, SC 29634, USA.

الكهروكيميائية^(٣٥)، ولن نحاول تقديم مراجعة شاملة هنا. بل سنعرض مناقشة تركز على بعض الجوانب الأساسية لخصائص المذيبات والإلكتروليكات كما ترتبط بالعلوم الكهروكيميائية، إلى جانب بعض البيانات المختارة حول مذيبات-إلكتروليكات شائعة الاستخدام. كما سنضيف بعض الطرق المقترحة لتنقية المذيبات والإلكتروليكات الشائعة. الهدف هو تزويد الطالب بقدر من الحدس العلمي حول العوامل المهمة في اختيار وسط مناسب لتجربة أو تطبيق محدد، مع بعض الإرشادات العملية لتحضير واستخدام المذيبات والإلكتروليكات المختارة.

٤.٢ التوصيلية الكهربائية للإلكتروليت (Conductivity Electrolyte)

إحدى أهم الخصائص التي يجب أن يمتلكها الوسط ليكون مفيداً في العلوم الكهروكيميائية هي قدرته على دعم مرور التيار الكهربائي.

- **التفاعلات الأيونية:** التفاعلات الكهروكيميائية دائماً تنتج أو تستهلك أيونات عند الأقطاب.
- **الاتزان الشحني:** يقوم الإلكترونيت بتوفير المسار لانتقال الأيونات بين الأقطاب داخل الخلية للحفاظ على الاتزان الشحني.

القدرة على دعم مرور التيار عبر حركة الجسيمات المشحونة (الأيونات في الإلكترونيت) عند وجود مجال كهربائي داخل الوسط تُسمى التوصيلية (Conductivity)، وغالباً ما يُرمز لها بـ (κ).

- **وحدات التوصيلية:** $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{ohm}^{-1}$ (وتُسمى أحياناً $\text{cm}^{-1} \cdot \text{Siemens}$).
- **خاصية للمادة:** التوصيلية خاصية للوسط أو المادة.
- **العلاقة الرياضية:** بالنسبة لوسط إلكتروليتي منتظم بمساحة مقطع A وطول L ومقاومة كهربائية R ، فإن التوصيلية الأيونية تُعطى بالعلاقة:

$$n = (1/R)(L/A)$$

- **مقلوب المقاومة النوعية:** التوصيلية هي مقلوب المقاومة النوعية (Resistivity)، والتي يُرمز لها عادةً بـ (ρ)، بوحدة $\text{cm} \cdot \Omega$.

قيم تمثيلية للتوصيلية الأيونية لبعض المذيبات-الإلكتروليكات الشائعة الاستخدام في الكهروكيمياء تُعرض في الجدول ٣.١.

العوامل المؤثرة في التوصيلية الأيونية:

رغم أن دراسة جميع العوامل المؤثرة في التوصيلية الأيونية تتجاوز نطاق هذا الفصل، إلا أنه من المفيد النظر بشكل مبسط إلى هذه العوامل:

١. تركيز حاملي الشحنة (الأيونات):

- عند ارتفاع تركيز الملح المذاب في الوسط، يزداد تركيز الأيونات الحرة.
- بشكل عام، المحاليل الأكثر تركيزاً من الأملاح تُظهر توصيلية أعلى.

³⁵ A. J. Fry, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed., P. T. Kissinger, W. R. Heineman, Eds., Marcel Dekker: New York, 1996.

³⁶ H. Lund, in *Organic Electrochemistry*, 3rd ed., H. Lund, M. M. Baizer, Eds., Marcel Dekker: New York, 1991.

- **ملاحظة استثناء:** هذا صحيح عادةً، لكنه يفشل عند تركيزات عالية جداً قريبة من حد الذوبانية، حيث تتغير خصائص الوسط بشكل كبير بسبب محدودية المذيب المتاح، مما قد يؤدي إلى ظواهر مثل تشكل أزواج أيونية (pairing ion) أو زيادة اللزوجة.

٢. قدرة الأيونات على الحركة في المجال الكهربائي (mobility Ion):

- **اللزوجة وغلاف الإذابة:** تعتمد حركة الأيونات على لزوجة الوسط (viscosity) وعلى حجم غلاف الإذابة (shell solvation) حول الأيون. كلما زادت اللزوجة وكبر غلاف الإذابة، قلت الحركة وبالتالي قلت التوصيلية.

- **التركيزات العالية:** عند تركيزات عالية جداً، تقل قدرة المذيب على تكوين أغلفة إذابة كاملة لكل أيون، كما تزداد التفاعلات بين الأيونات، مما يعيق حركتها.

مثال على تأثير التركيز واللزوجة:

تزداد التوصيلية الأيونية لمحلول كلوريد الليثيوم المائي (solution aqueous chloride Lithium) عند درجة حرارة الغرفة تدريجياً مع التركيز لتصل إلى قيمة قصوى $0.17 \Omega^{-1} cm^{-1}$ عند تركيز ٢٠% وزني (M ٥.٣ ≈). لكنها تنخفض إلى $0.15 \Omega^{-1} cm^{-1}$ عند تركيز ٣٠% وزني (M ٨.٣ ≈) (approximately 5.3). (M ٣٧).

- **السبب:** في محلول ٣٠% وزني، يوجد فقط ٢.٧ جزيء ماء لكل أيون، وهو عدد غير كافٍ لتكوين غلاف إذابة كامل لكل أيون.
- **تأثير اللزوجة:** إضافةً إلى ذلك، فإن لزوجة المحاليل الملحية عالية التركيز تكون كبيرة، مما يحد من حركة الأيونات ويؤدي إلى انخفاض التوصيلية.

تصنيف الإلكتروليتات

يمكن تصنيف الإلكتروليتات بشكل عام إلى مجموعتين رئيسيتين بناءً على مدى تفككها في المذيب:

١. الإلكتروليتات القوية (electrolytes Strong)

- **التعريف:** هي الإلكتروليتات التي تكون عادةً متفككة بالكامل (dissociated) إلى أيونات عند إذابتها.
- **الخاصية:** يؤدي التفكك الكامل إلى توفير عدد كبير من حاملتي الشحنة المتحركة حتى عند التركيزات المنخفضة نسبياً.

- **مثال جيد:** كلوريد الصوديوم (NaCl) في الماء.

٢. الإلكتروليتات الضعيفة (electrolytes Weak)

- **التعريف:** هي الإلكتروليتات التي توجد عادةً في حالة تفكك جزئي (dissociation partial) بحيث يبقى جزء كبير من الإلكتروليت المذاب في صورة غير مشحونة، غالباً جزيئات متعادلة.
- **مثال جيد:** حمض الخليك (acid Acetic) في الماء.
- **التأثير على التوصيلية:**

- محلول بتركيز M ٠.١ من حمض الخليك في الماء يكون متفككاً بنسبة حوالي ١% فقط إلى بروتونات وأيونات أسيتات، بينما حوالي ٩٩% من الحمض يبقى في صورة جزيئات متعادلة.

³⁷ R. C. Weast, Ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 60th ed., CRC Press: Boca Raton, FL, 1980.

○ هذا يجعل التوصيلية لمحلول حمض الخليك أقل بكثير مما قد يُتوقع إذا افترضنا تفككاً كاملاً للحمض إلى بروتونات وأيونات أسيتات.

الاستخدام في الكيمياء الكهربائية: عادةً ما يتم اختيار الإلكتروليتات القوية لتحضير مزيج المذيب-الإلكتروليت المستخدم في التجارب الكهروكيميائية لضمان أعلى توصيلية ممكنة وتقليل المقاومة (والتي تؤثر سلباً على قياس الجهد). جميع الإلكتروليتات الواردة في الجدول ١ هي إلكتروليتات قوية.

الجدول (١): قيم مختارة للتوصيلية الأيونية لمزيج المذيب-الإلكتروليت

Solvent (المذيب)	Electrolyte (الإلكتروليت)	Concentration (M)	Temp (°C)	Conductivity ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
Water	HCl	6.0	25	0.84
Water	HCl	1.0	25	0.33
Water	HCl	0.1	25	0.039
Water	H ₂ SO ₄	0.53	25	0.21
Water	H ₂ SO ₄	0.10	25	0.048
Water	KCl	1.05	25	0.11
Water	KCl	0.1	25	0.013
Water	LiClO ₄	0.1	25	0.0089
Acetonitrile	TEAClO ₄	1.0	25	0.050
Acetonitrile	TEAClO ₄	1.0	22	0.026
Acetonitrile	TEAClO ₄	0.1	22	0.0084
Acetonitrile	TEABF ₄	1.0	25	0.056
Acetonitrile	TEAPF ₆	1.0	25	0.055
Acetonitrile	TEACF ₃ SO ₃	1.0	25	0.042
Acetonitrile	TBAClO ₄	1.0	22	0.023
Acetonitrile	TBAPF ₆	1.0	25	0.031
Acetonitrile	LiPF ₆	1.0	25	0.050
Acetonitrile	LiCF ₃ SO ₃	1.0	25	0.0097
Dimethylformamide	TBABF ₄	1.0	25	0.0145
Propylene carbonate	TBABF ₄	1.0	25	0.0074
Propylene carbonate	TBAPF ₆	1.0	25	0.0061
Dichloromethane	TBAClO ₄	1.0	22	0.0064
Dimethoxyethane	TBABF ₄	1.0	25	0.0044
Tetrahydrofuran	TBABF ₄	1.0	25	0.0027
Butyronitrile	TBAPF ₆	0.3	25	0.0079
Dichloromethane	TBAPF ₆	0.1	Ambient	0.0014
Trifluorotoluene	TBAB(C ₆ F ₅) ₄	0.1	Ambient	0.0013
Tetrahydrofuran	TBAPF ₆	0.1	Ambient	0.0005

اقتران الأيونات (Pairing Ion)

أحد العوامل التي يمكن أن تحد من تركيز الأيونات الحرة في محلول إلكتروليت قوي هو **اقتران الأيونات (pairing Ion)**، حيث ترتبط الأيونات الحرة بأيونات ذات شحنة معاكسة لتكوين أزواج أيونية متعادلة كهربائياً لا تسهم في التوصيلية.

- **الفرق عن الإلكترونات الضعيفة:** يختلف اقتران الأيونات عن عملية الإلكترونات الضعيفة، لأن الترابط في الزوج الأيوني يكون كهربائياً-استاتيكيًا (**electrostatic**) بحتاً، بينما في معظم الإلكترونات الضعيفة يتضمن تكوين روابط جزيئية تساهمية.
- **التنافس الطاقى:** يمكن فهم اقتران الأيونات على أنه تنافس بين:
 - **طاقة التجاذب الكهروستاتيكي:** بين أيونين متعاكسين في الشحنة، والتي تعمل على إبقاء الزوج الأيوني مترابطاً.
 - **الطاقة الحرارية للوسط:** والتي تعمل على تفكيك الزوج الأيوني.

النظرية الكاملة لاقتران الأيونات تتجاوز نطاق هذا الفصل، لكن يمكن الرجوع إلى مراجع متخصصة^(٣٨، ٣٩). ومع ذلك، من المفيد النظر إلى بعض التنبؤات النظرية حول كيفية اعتماد اقتران الأيونات على خصائص المذيب والإلكتروليت.

نظرية بيروم (Theory Bjerrum)

تُعد نظرية بيروم (Theory Bjerrum) أقدم وأبسط النظريات الخاصة باقتران الأيونات. تتنبأ بأن اقتران الأيونات يكون أعظم عندما:

- أ. يكون تركيز الملح مرتفعاً.
- ب. تكون الأيونات صغيرة الحجم وذات شحنة عالية.
- ج. تكون درجة الحرارة منخفضة.
- د. يكون ثابت العزل الكهربائي (**constant Dielectric / Permittivity**) للمذيب منخفضاً.

تأكيد التنبؤات بالتجارب:

تؤكد التجارب هذه التنبؤات، خاصة فيما يتعلق بـ **ثابت العزل الكهربائي للمذيب:**

- في محلول KCl في الماء (ثابت عزل = ٧٨) عند درجة حرارة الغرفة، يكون اقتران الأيونات منخفضاً جداً لدرجة أنه غير قابل للكشف.

³⁸ J. O. M. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum: New York, 1970, Vol. 1, p. 251.

³⁹ J. Koryta, J. Dvorak, L. Kavan, *Principles of Electrochemistry*, 2nd ed., John Wiley & Sons: Chichester, 1993, p. 23.

- في محلول 0.1 M KCl في الميثانول (ثابت عزل = 32.6)، حوالي 32% من KCl يوجد في صورة أزواج أيونية K^+Cl^- .
- في محلول مماثل في حمض الخليك (ثابت عزل = 6.2)، أكثر من 99.9% من KCl يوجد في صورة أزواج أيونية.
- **المذيبات منخفضة العزل:** في مذيبات منخفضة العزل الكهربائي، يكون التأثير قوياً جداً. على سبيل المثال:
 - محلول $M^{-1} \times 10^{-3}$ من نترات رباعي أيزو بنتيل الأمونيوم في الماء لا يظهر أي دليل على اقتران أيوني.
 - بينما في محلول مماثل في ديوكسان (ثابت عزل = 2.2)، ينخفض تركيز أيونات النترات الحرة إلى قيمة منخفضة جداً تبلغ $M^{-1} \times 10^{-8}$.

بشكل عام، يمكن اعتبار اقتران الأيونات ضئيلاً في معظم المحاليل المائية، لكنه قد يكون كبيراً جداً في المحاليل العضوية منخفضة العزل الكهربائي. ويُعتقد أن الأيونات الحرة تكاد تكون غائبة في المحاليل التي يكون ثابت العزل الكهربائي فيها أقل من 5.

حركة الأيونات (Mobility Ion)

قدرة الأيونات الحرة على الحركة في مجال كهربائي تُوصف بمصطلح **الحركية الأيونية (mobility Ion)**، ويرمز لها بـ (u_i) للأيون (i).

- **التعريف:** الحركية الأيونية هي السرعة التي يكتسبها الأيون لكل وحدة مجال كهربائي.
- **علاقة ستوكس-أينشتاين (Stokes-Einstein):** باعتبار الأيون كرة مشحونة والمذيب وسطاً مستمراً، تُعطى العلاقة:

$$u_i = |z_i|e / (6\pi\eta r_i)$$

حيث:

- z_i : شحنة الأيون.
 - e : شحنة الإلكترون.
 - η : لزوجة المذيب.
 - r_i : نصف قطر الأيون (في هذا السياق، يجب أن يشمل نصف قطر غلاف الإذابة).
 - **الاستنتاجات من المعادلة:** من هذه المعادلة نرى أن الحركية الأيونية (وبالتالي التوصيلية) تكون أعلى:
 - للأيونات الصغيرة ذات الشحنة العالية.
 - في المذيبات منخفضة اللزوجة.
- ولهذا السبب، المذيبات ذات اللزوجة العالية جداً (مثل DMSO وبنزونيتريل) لا تُستخدم على نطاق واسع عندما يكون النقل السريع للكتلة (مثل الانتشار أو الهجرة) أمراً مهماً.

المفاضلة بين حجم الأيون والتوصيلية

- **حركة منخفضة:** الأيونات الكبيرة تبدو غير مفضلة بسبب حركيتها المنخفضة (u_i) كما رأينا في معادلة ستوكس-أينشتاين (حيث u_i تتناسب عكسياً مع نصف قطر الأيون r_i).
- **زيادة الذوبانية:** لكن الأيونات الكبيرة يمكن أن تكون أكثر قابلية للإذابة من الأيونات الصغيرة، خصوصاً في المذيبات منخفضة القطبية حيث تكون طاقات الإذابة منخفضة، وغالباً ما تكون أملاح الأيونات الصغيرة عالية الشحنة غير قابلة للذوبان.
- **تقليل الاقتران الأيوني:** أملاح الأيونات الكبيرة أيضاً أقل عرضة للاقتران الأيوني في مثل هذه المذيبات (لأن التجاذب الكهروستاتيكي يقل بزيادة المسافة بين مركزي الشحنة).
- **الاستنتاج:** لذلك، في المذيبات منخفضة القطبية، يكون من الضروري غالباً استخدام أملاح الأيونات الكبيرة جداً رغم حركيتها المنخفضة، وذلك لضمان وجود عدد كافٍ من الأيونات الحرة في المحلول أصلاً.

٤.٣ الخلايا، الأقطاب، والإلكتروليجات (Electrolytes and Electrodes, Cells)

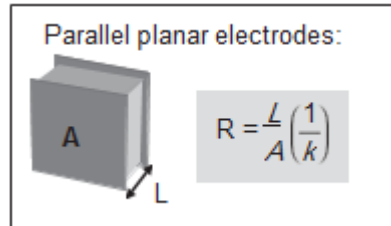
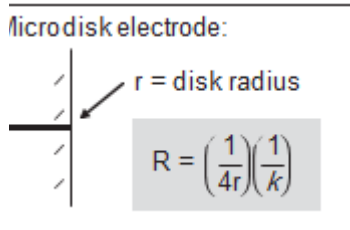
يمر التيار بين الأقطاب في الخلايا الكهروكيميائية عبر طور الإلكتروليت، ويوصف ذلك من حيث **مقاومة المحلول (resistance Solution)** للإلكتروليت بين الأقطاب (R_{sol}).

- **العوامل المؤثرة:** تعتمد قيمة هذه المقاومة على التوصيلية الأيونية (κ) للإلكتروليت كما ذكر سابقاً، وكذلك على الترتيب الهندسي للأقطاب داخل الخلية.
- **الهدف:** هنا ندرس تأثير هندسة القطب والخلية على مقاومة المحلول.

التعقيد الرياضي للمقاومة

الاعتماد الكامل لمقاومة المحلول على هندسة الخلية والأقطاب معقد في الحالة العامة، ويتطلب تكاملاً رياضياً على كامل الهندسة ثلاثية الأبعاد للخلية للحصول على حل دقيق. مثل هذه المعالجات تتجاوز نطاق هذا الفصل، لكن من المفيد النظر إلى بعض الحالات الحدية (cases Limiting).

الشكل (١): يوضح حالتين أساسيتين:



١. **قطب قرصي (electrode Disk)**
مدمج في عازل ومغمور في طور إلكتروليتي.
٢. **زوج من الأقطاب المستوية المتوازية (planar Parallel electrodes)**
مع وجود طور إلكتروليتي بينهما.

يتضمن الشكل معادلات لتقدير مقاومة المحلول باستخدام فقط التوصيلية الأيونية للإلكتروليت ومعلومات تتعلق بحجم القطب والمسافة بين الأقطاب.

الجدول (٢): قيم محسوبة لمقاومة المحلول في تكوينات الأقطاب القرصية الدقيقة والمستوية المتوازية

تكوين المستوي المتوازي (Parallel plane configuration) d_{space} (cm)	R_{sol} (Ω)a	تكوين القرص الميكروي (Microdisk configuration) r_{disk} (cm)
10	5	1
1	50	0.1
0.1	500	0.01
0.01	5000	0.001

ملاحظة: تم حساب مقاومات المحلول بافتراض أن التوصيلية للإلكتروليت $\kappa = 0.05 \Omega^{-1} cm^{-1}$

الملاحظات الرئيسية من الجدول:

- **تكوين القرص الميكروي (Microdisk):** تزداد مقاومة المحلول (R_{sol}) مع انخفاض حجم القطب (نصف القطر r_{disk}). (أي أن الأقطاب الصغيرة جداً تزيد من المقاومة).
- **تكوين الأقطاب المستوية المتوازية:** تنخفض مقاومة المحلول (R_{sol}) مع انخفاض المسافة بين الأقطاب (d_{space}). (وهذا يفضل استخدام الأقطاب القريبة جداً في الخلايا الكهروكيميائية).

الخسائر الأومية (losses Ohmic)

مثل هذه الحسابات مفيدة عند تقييم الخسائر الأومية (**losses Ohmic**) المرتبطة بالمقاومة غير المعوّضة للمحلول في الخلايا التي يمر فيها تيار صافٍ.

- الخسائر الأومية تكون تقريباً بمقدار:

$$\text{Ohmic loss} = I \times R_{sol}$$

حيث I هو تيار الخلية و R_{sol} مقاومة المحلول.

- في الوقت الحالي، نلاحظ فقط أن الخسائر الأومية تمثل عادةً **مصدر خطأ** عند محاولة التحكم و/أو قياس جهد القطب العامل بالنسبة للقطب المرجعي أثناء مرور التيار.
- من المرغوب عادةً تقليل هذه الخسائر قدر الإمكان، وأحد الطرق لتحقيق ذلك هو استخدام إلكتروليتات ذات توصيلية عالية (κ) قدر الإمكان.

٤.٤ ثوابت الزمن في الخلايا (Constants Time Cell)

الخلايا الكهروكيميائية البسيطة لها ثوابت زمنية مميزة مرتبطة بها.

- **تعريف ثابت الزمن:** يمكن التفكير في ثابت زمن الخلية (τ) على أنه الزمن اللازم لشحن أو تفريغ الطبقة المزدوجة الكهربائية (**layer double Electrical**) عند قطب عامل قابل للاستقطاب.
- **النموذج المكافئ:** يمكن اعتبار الخلية البسيطة كمزيج متسلسل من **مقاومة المحلول** (R_{sol}) و **سعة الطبقة المزدوجة** (**capacitance Double-layer**) (C_{dl})، ويكون ثابت الزمن لهذا المزيج ببساطة حاصل ضرب المقاومة في السعة:

$$\tau = R_{sol} \times C_{dl}$$

أمثلة حسابية:

باستخدام قيم المقاومة (R_{sol}) في الجدول ٢ للأقطاب القرصية الدقيقة (electrodes Microdisk)، وافترض معقول أن السعة النوعية للقطب العامل $\approx 20 \mu F \cdot cm^{-2}$ ، نحصل على:

- لقطب قرصي نصف قطره ١ mm في تماس مع إلكتروليت ذي توصيلية $0.05 \Omega \cdot cm^{-1}$ ، يكون ثابت الزمن $\tau \approx 30 \mu sec$.
- لقطب قرصي نصف قطره ١٠ μm ، يكون ثابت الزمن $\tau \approx 0.3 \mu sec$.

تمثل هذه القيم الحدود الدنيا للمقياس الزمني الذي يمكن عنده استخدام طرق تعتمد على مرور التيار عند الأقطاب لدراسة ديناميكيات التفاعلات الكهروكيميائية.

تأثير التوصيلية:

- زيادة ثابت الزمن: استخدام مزيج مذيب-إلكتروليت ذي توصيلية أيونية منخفضة (κ منخفضة) يؤدي إلى زيادة كبيرة في مقاومة المحلول (R_{sol})، وبالتالي زيادة كبيرة في ثابت زمن الخلية (τ).
- التحكم في الجهد: لذلك، سبب آخر لاستخدام إلكتروليات ذات توصيلية عالية هو أنها تسمح بالتحكم السريع في الجهد المطبق عند الأقطاب، مما يتيح دراسة ديناميكيات كيميائية أسرع في التفاعلات داخل الخلية.

٤.٥ المذيبات (Solvents)

تم استخدام العديد من السوائل العضوية (إضافة إلى الماء) كمذيبات في التجارب الكهروكيميائية، وهناك العديد من المراجعات الممتازة حول خصائص المذيبات ومزيج المذيب-الإلكتروليت كأوساط للتجارب الكهروكيميائية.

- لن نحاول هنا تقديم مراجعة شاملة، بل سنعرض مناقشة موجزة لخصائص المذيبات ذات الصلة المباشرة باستخدامها في التجارب الكهروكيميائية، يليها نقاش يركز على بعض المذيبات الشائعة الاستخدام في الكهروكيمياء.

لا يوجد "مذيب عالمي"

لا يوجد ما يسمى "مذيب عالمي" في الكهروكيمياء، تماماً كما لا يوجد مذيب عالمي في أي فرع آخر من الكيمياء. الخصائص المهمة للمذيب تُحدد حسب التطبيق، وقد تختلف بشكل واسع.

الخصائص الأساسية للمذيبات في الكهروكيمياء:

١. القدرة على إذابة وتفكيك الأملاح:

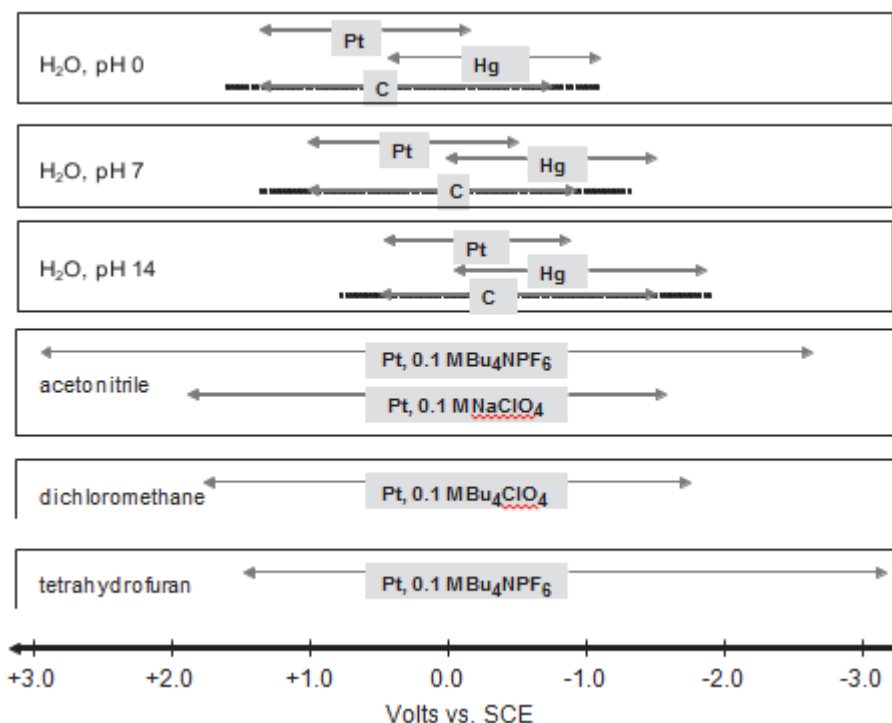
- القدرة على إذابة وتفكيك الأملاح لتحقيق توصيلية أيونية عالية نسبياً هي حالة خاصة من خاصية عامة للمذيب وهي قوة الإذابة ($power\ Solvating$).
- باستثناء حالات خاصة مثل الترسيب الكهربائي أو الترسيب المحفز كهروكيميائياً، يُفضل عادةً أن تذيب المذيبات المواد المتفاعلة والنواتج في التفاعلات الكهروكيميائية.

٢. التفاعلية الكيميائية (Reactivity):

- تشمل: الحموضة/القاعدية، النوكليوفيلية/الإلكتروفيلية، الأكسدة-الاختزال، القطبية، وأنواع أخرى من التفاعلية التي يحددها نوع الكيمياء المراد إجراؤها في المذيب.

- نطاق الجهد الكهروكيميائي: القابلية للأكسدة أو الاختزال مهمة جداً في الكهروكيمياء، لأن المذيب غالباً يكون على تماس مع أقطاب عند جهود مؤكسدة أو مختزلة جداً، حيث تتكون أنواع مؤكسدة أو مختزلة بشدة. عوامل إضافية مهمة:

- نطاق السائل (range Liquid) ، والخواص البصرية (Optical properties)
- التطاير (Volatility) ، والسُممية (Toxicity) ، والكلفة (Cost)

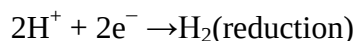


الشكل (٢):
حدود الجهد
لبعض توليفات
مختارة من
المذيب
والإلكتروليت
والقطب العامل.

٤.٥.١ المذيبات البروتونية (Solvents Protic)

المذيبات البروتونية (Solvents Protic) الشائعة الاستخدام في الكهروكيمياء هي الماء (Water) والكحولات الخفيفة مثل الميثانول (Methanol) والإيثانول (Ethanol). تتميز المذيبات البروتونية بوجود ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة ذات كهروسلبية عالية (مثل الأكسجين أو النيتروجين)، مما يجعلها قادرة على منح البروتونات (H^+) والمشاركة في الترابط الهيدروجيني القوي.

- الاختزال: جميع المذيبات البروتونية عرضة لاختزال البروتون لإنتاج غاز الهيدروجين (H_2). التفاعل الأساسي هو:

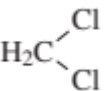
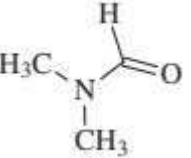
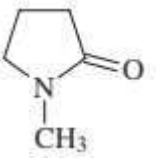
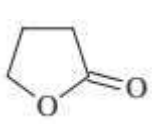


- القيود في الكهروكيمياء الاختزالية: لذلك، تُستخدم هذه المذيبات في الكهروكيمياء الاختزالية (electrochemistry reductive) فقط مع أقطاب مثل الزئبق أو الكربون، حيث يكون اختزال البروتون بطيئاً من الناحية الحركية (slow kinetically).
- الاستثناءات: أو تُستخدم في ظروف يُضاف فيها نوع كيميائي معين بهدف أن يتعرض للبروتنة (protonation) أو أن يتفاعل مع المذيب بطريقة مرغوبة.
- الأهمية: بطبيعة الحال، يُجرى الكثير من التجارب الكهروكيميائية في الماء نظراً لانتشاره في الطبيعة وكونه مذيباً ممتازاً للأملاح.

الجدول (٣): خصائص بعض المذيبات الشائعة الاستخدام في الكهروكيمياء (٤٠)

Common name (الاسم الشائع)	Molecular weight (g/mol)	Freezing point (°C)	Boiling point (°C)	Density (g/cm ³)	Viscosity (cP)	Dielectric constant (DC)	Dipole moment
Water	18.02	0.0	100.0	0.997	0.890	80.1	1.85
Methanol (MeOH)	32.04	-97.5	64.6	0.791 ²⁰	0.544	33.0	1.70
Acetone	58.08	-94.7	56.1	0.785 ²⁵	0.306	21.0	2.88
Acetonitrile (AN)	41.05	-43.8	81.7	0.786 ²⁰	0.369	36.6	3.92
Butyronitrile	69.11	-111.9	117.6	0.794 ²⁰	0.553	24.8	3.90
Benzonitrile	103.12	-14.0	191.1	1.009 ¹⁵	1.267	25.9	4.18
Dichloromethane	84.93	-97.2	40.0	1.327 ²⁰	0.413	8.93	1.60
N,N'-Dimethylformamide (DMF)	73.09	-60.5	153	0.945 ²⁵	0.794	38.3	3.82
N-Methylpyrrolidinone (NMP)	99.13	-23.1	202	1.023 ²⁵	—	32.6	4.10
γ-Butyrolactone	86.09	-43.6	204	1.130 ²⁰	—	39.0	4.27
1,2-Dimethoxyethane (Glyme)	90.12	-69.2	84.5	0.864 ²⁵	0.455	7.3	—
Sulfolane	120.17	27.6	287.3	1.272 ¹⁸	—	43.3	4.80
Propylene carbonate (PC)	102.09	-48.8	242	1.205 ²⁰	—	66.14	4.90
Trifluorotoluene	146.11	-29.0	102.1	1.188 ²⁰	—	9.22	2.86

ملاحظة: الأرقام العلوية (Superscript) بجانب قيم الكثافة تشير إلى درجة الحرارة (°C) التي تم عندها قياس الكثافة.

$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$		
Acetonitrile (AN)	Butyronitrile	Benzonitrile	Dichloro- methane
			
N,N'-Dimethyl- formamide (DMF)	N-Methylpyrrol- idinone (NMP)	γ-butyro- lactone	Tetrahydro- furan (THF)

الشكل (٣): هياكل بعض المذيبات العضوية المستخدمة عادة في الكيمياء الكهربائية.

٤.٥.٢ النيتريلات (Nitriles)

تُستخدم النيتريلات العضوية مثل أسيتونتريل (Acetonitrile, CH_3CN)، بيوترونتريل (Butyronitrile)، وبنزونتريل (Benzonitrile) على نطاق واسع في الكهروكيمياء.

⁴⁰ D. R. Lide, Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85th ed., CRC Press: Boca Raton, FL, 2004.

- **مزيج الخصائص:** تقدم هذه المذيبات مزيجاً ملائماً من قوة الإذابة العضوية الجيدة الناتجة عن طبيعتها الهيدروكربونية، و **القطبية العالية** الناتجة عن مجموعة النيتريل القطبية ($N\equiv C-$).
- **الثبات الكهروكيميائي:** مجموعة النيتريل ليست سهلة الأكسدة أو الاختزال، كما أن النيتريلات ليست حامضية أو قاعدية بشدة، مما يمنحها **ثباتاً ممتازاً** تحت ظروف مؤكسدة ومختزلة في الخلايا الكهروكيميائية.
- **تصنيفها:** تُعد مذيبات **أبروتونية (Aprotic)** عامة جيدة لأغراض الكهروكيمياء.
- **الأسيتونتريل (ACN):** يتميز الأسيتونتريل أيضاً بأنه **يمتزج تماماً مع الماء** (water with miscible)، مما يجعله مفيداً في الدراسات التي يُراد فيها استخدام نظام مذيب مختلط لأسباب تتعلق بالذوبانية أو التفاعلية.

٤.٥.٣ المركبات العضوية المهلجنة (Organics Halogenated)

تشمل المذيبات العضوية المهلجنة المستخدمة في الكهروكيمياء:

- ثنائي كلورو ميثان (CH_2Cl_2 , Dichloromethane)
- ثنائي كلورو إيثان (Dichloroethane)
- وفي بعض الحالات أورثو-ثنائي كلورو بنزين (o-Dichlorobenzene) (مثلاً في دراسات الفوليرينات)
- تريفلورو تولوين (Trifluorotoluene)
- **قوة الإذابة:** هذه المذيبات تمتلك قدرة إذابة ممتازة لمجموعة واسعة من المركبات العضوية والمعادن العضوية-الفلزية، ولذلك استُخدمت على نطاق واسع كمذيبات كهروكيميائية.
- **مخاوف الاستخدام:** انخفض استخدامها في السنوات الأخيرة بسبب المخاوف المتعلقة بـ **سُميتها وصعوبة التخلص** من المذيبات المهلجنة، مما يحد من استخدامها في التطبيقات واسعة النطاق.
- **التطبيق البحثي:** مع ذلك، لا تزال تُستخدم على نطاق واسع في التطبيقات البحثية، حيث تقدم توازناً جيداً بين القطبية وقوة الإذابة العضوية.
- **الحد الكهروكيميائي:** بشكل عام، تكون المذيبات المهلجنة عرضة لـ **الاختزال الكهربائي (Electroreduction)**، مما يحد من استخدامها في الحالات التي تتضمن توليد عوامل مختزلة قوية أو تطبيق جهود مختزلة عالية. ولكنها تُعد خيارات جيدة **للكهروكيمياء المؤكسدة**.

٤.٥.٤ الأميدات (Amides)

تشمل المذيبات الأميدية العضوية:

- ثنائي ميثيل فورماميد ($(CH_3)_2NCH_2CONH_2$, DMF, Dimethylformamide)
- إن-ميثيل بيروليدينون (NMP , N-Methylpyrrolidinone)
- **خصائص الذوبان:** تُعد هذه المذيبات خيارات جيدة عندما يُراد **مذيب قطبي ذو درجة غليان عالية**.
- **الاستخدام:** غالباً ما تكون مفيدة لإذابة الجزيئات العضوية القطبية التي لا تذوب في الماء أو في المذيبات العضوية التقليدية. تُستخدم أيضاً لإذابة البوليمرات القطبية، جزئياً لأنها يمكن أن تُسخن إلى درجات حرارة عالية قبل الغليان.

- **تحدي التنقية (DMF):** قد يكون DMF من الصعب تنقيته لأنه يتحلل قليلاً عند درجة غليانه الطبيعية منتجاً كميات صغيرة من ثنائي ميثيل أمين.
- **NMP:** هو نظير حلقي لـ DMF ويُعد مذيباً قطبياً عاماً جيداً.

٤.٥.٥ السلفوكسيدات والسلفونات (Sulfones and Sulfoxides)

- ثنائي ميثيل سلفوكسيد (Dimethylsulfoxide, DMSO, $(CH_3)_2SO$)
- سولفولان (Sulfolane)
- هما أيضاً خيارات جيدة عندما يُراد مذيب قطبي ذو درجة غليان عالية.
- **DMSO:** يتميز DMSO بلزوجة عالية تحد من معدلات النقل والتوصيلية الأيونية، لكنه شديد القطبية ويذيب العديد من الأملاح والمركبات العضوية بسهولة.
- **السولفولان (Sulfolane):** يُعد Sulfolane من بين أعلى المذيبات العضوية غلياناً التي يمكن استخدامها في الدراسات الكهروكيميائية، ولذلك فهو مفيد في الدراسات الكهروكيميائية عند درجات حرارة عالية.

٤.٥.٦ الإيثرات، الكربونات، واللاكتونات (Lactones، Carbonates، Ethers)

أ. الإيثرات (Ethers)

- تتراهدرو فيوران (THF، Tetrahydrofuran)
- ١,٢-ثنائي ميثوكسي إيثان (Glyme)
- هما أكثر المذيبات الإيثرية استخداماً في الكهروكيمياء.
- **الخمول:** يتميزان بخمول كبير، خاصةً تجاه الظروف المختزلة.
- **التوصيلية:** لكنهما غير قطبيين نسبياً (ثابت عزل منخفض)، مما يجعل إذابة الإلكتروليتات وتحقيق توصيلية عالية في محاليل الأملاح بهما أمراً صعباً.

ب. الكربونات واللاكتونات (Lactones and Carbonates)

- **الكربونات العضوية:** كربونات البروبيلين (PC، carbonate Propylene)، كربونات الإيثيلين (EC، carbonate Ethylene)
- **اللاكتونات:** جاما-بيوتيرولاكتون (γ -Butyrolactone)
- **تطبيقات بطاريات الليثيوم:** هذه المذيبات تُعد خيارات ممتازة لأملاح الليثيوم مثل:
 - $LiPF_6$
 - LiTriflate
 - LiTFSI والتي تُستخدم على نطاق واسع في تقنية بطاريات الليثيوم.
- **الاستخدامات الأخرى:** لم تُستخدم هذه المذيبات على نطاق واسع في تطبيقات كهروكيميائية أخرى، لكنها يُتوقع أن تكون مناسبة جيداً لمثل هذه التطبيقات.

٤.٦ الأملاح (Salts)

عدد الأملاح المستخدمة على نطاق واسع كإلكتروليتات داعمة في التجارب الكهروكيميائية صغير بشكل مدهش، بالنظر إلى العدد الكبير من الأملاح المعروفة.

- **الذوبانية في المذيبات العضوية:** هذا الأمر صحيح بشكل خاص بالنسبة للمذيبات العضوية، والتي لا تُعتبر عادةً مذيبات جيدة للأملاح، حيث يجب أن تمتلك الأملاح **خصائص عضوية كبيرة** لتكون قابلة للذوبان فيها.
- **المرونة (Mix and Match):** إلى حد ما، يمكن اعتبار الأنيونات (Anions) والكتيونات (Cations) في هذه الأملاح بشكل منفصل، حيث إن كلا النوعين عادةً مستقر، وفي معظم الحالات يمكن "مزج ومطابقة" الأنيونات والكتيونات لإنتاج الملح المطلوب.

A. الكتيونات (Cations)

- **أيونات رباعي الكيل الأمونيوم (Tetra-alkylammonium ions):** أكثر الكتيونات استخداماً على الإطلاق هي هذه الأيونات.
- **الملاءمة: شخصيتها العضوية** (التي تزيد الذوبانية في المذيبات العضوية)، إلى جانب انخفاض نشاطها في الاختزال الكهربائي (Electroreduction)، يجعلها مناسبة جداً للاستخدام في التجارب الكهروكيميائية.
- **الأكثر شيوعاً:**

- رباعي إيثيل الأمونيوم (Tetraethylammonium, TEA)
- رباعي بيوتيل الأمونيوم (Tetrabutylammonium, TBA)

B. الأنيونات (Anions)

- هناك تنوع أكبر بين الأنيونات، لكنها يجب أن تكون مستقرة كهروكيميائياً:
- **الكلورات (Perchlorates, ClO_4^-):** استُخدمت على نطاق واسع في الماضي، لكن استخدامها اليوم غير مشجع بسبب مخاطر الانفجار، خاصة في الحالة الجافة.
 - **البدائل الآمنة والشائعة:**
 - تترافلورو بورات (BF_4^- , Tetrafluoroborate)
 - هكسافلورو فوسفات (PF_6^- , Hexafluorophosphate) هذان الأنيونان بدائل ممتازة للكلورات وتُستخدمان على نطاق واسع نظراً لاستقرارهما.
 - **أنيونات أخرى:**
 - تترافينيل بورات (Tetraphenylborate)
 - أنيون tetrakis-(Pentafluorophenyl)borate: أنيون غير تفاعلي للغاية، غير منسق، ذو ذوبانية جيدة في المذيبات منخفضة التفاعلية مثل تريفلورو تولوين.

C. أملاح الليثيوم (Lithium salts)

يتم تطوير هذه الأملاح بشكل خاص للاستخدام في تقنية بطاريات الليثيوم، وتشمل:

- فلوروسلفونات الليثيوم (LiSO_3CF_3 , Lithium triflate)
- فلوروسلفونيميدات الليثيوم مثل (Bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide, LiTFSI)
- بورات الليثيوم مثل (Bis-oxaloborate, LiBOB)

جاذبية هذه الأنيونات:

- **المقاومة الكهروكيميائية:** مقاومة للأكسدة والاختزال الكهربائي.
- **الذوبانية:** قابلة للذوبان في المذيبات العضوية.

- **التوصيلية:** تنتج إلكتروليات ذات توصيلية عالية، مما يجعلها مفيدة في مجموعة واسعة من التجارب الكهروكيميائية، خاصة تلك التي تتطلب كاتيون الليثيوم (Li).

Cations				
Tetraethyl-ammonium	Tetrabutyl-ammonium	Tetraphenyl-phosphonium	1-methyl-3-ethyl-imidazolium	
Anions				
Perchlorate	Tetrafluoro-borate	Hexafluoro-phosphate	Tetraphenyl-borate	Tetrakis(pentafluoro-phenyl)borate
Trifluoromethane-sulfonate (triflate)	bis((trifluoromethyl)-sulfonyl)imide (TFSI)	bis-oxalato-borate (BOB)		

الشكل (٤): يوضح تراكيب بعض الأنيونات والكاتيونات التي تُستخدم عادةً في الأملاح لتحضير إلكتروليات عضوية في الكهروكيمياء.

٤.٧ الإلكتروليتات "الغريبة" (Electrolytes Exotic)

من المفيد مقارنة خصائص أنظمة المذيب-الإلكتروليت التي تناولناها حتى الآن مع بعض الإلكتروليتات "الغريبة"، أي تلك التي تمتلك خصائص غير مألوفة لا توجد في الإلكتروليتات التقليدية.

يقدم **الجدول ٤** تجميعاً لقيم التوصيلية الأيونية لبعض الإلكتروليتات التي تُعد متطرفة من بعض النواحي.

تُظهر الإدخالات الأربعة الأولى أن إلكتروليتاً تقليدياً مثل TBAPF_6 في بيوتيرونتريل (Butyronitrile) يمكن استخدامه عند درجات حرارة منخفضة جداً. لقد استُخدمت تركيبات بيوتيرونتريل مع مذيبات عضوية مهجنة مختلفة لإنتاج إلكتروليتات سائلة يمكن استخدامها عند درجات حرارة منخفضة تصل إلى -160°C (113K).

أهمية الكهروكيمياء منخفضة الحرارة (Electrochemistry Low-Temperature):

يمكن أن تكون الكيمياء الكهربائية عند درجات الحرارة المنخفضة مفيدة لأغراض متعددة، منها:

- **إبطاء التفاعلات السريعة:** إبطاء التفاعلات السريعة جداً لالتقاط نواتج وسطية نشطة

(intermediates Reactive) وتوصيفها قبل أن تتفاعل أو تتحلل.

- قياس طاقات التنشيط: قياس طاقات التنشيط (energies Activation) كجزء من دراسة آلية التفاعل، حيث يساعد تغيير درجة الحرارة في تحليل الاعتماد الحركي للتفاعل.
- دراسة الظواهر الفيزيائية: دراسة ظواهر مثل المغناطيسية (Magnetism) أو التحول إلى الموصلية الفائقة (Superconductivity) التي تظهر فقط عند درجات حرارة منخفضة جداً.

الجدول (٤): قيم التوصيلية الأيونية لبعض الإلكتروليتات "الغريبة"

Medium (المذيب)	Electrolyte (الإلكتروليت)	Concentration (M)	Temp (°C)	Conductivity ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Ref
Butyronitrile	TBAPF ₆	0.2	0	0.0033	(15)
Butyronitrile	TBAPF ₆	0.2	-40	0.0016	(15)
Butyronitrile	TBAPF ₆	0.2	-80	0.0004	(15)
Butyronitrile	TBAPF ₆	0.2	-120	0.00002	(15)
Nafion 1100 EW	Fluorosulfonate	~1	25	0.06–0.08	(16,17)
PC/EC/polyacrylonitrile gel + PEG-dimethylether (350 MW) + silica	LiTFSI, LiTriflate, LiPF ₆	5–15 wt. %	30	0.001–0.005	(18,19)
Polyethylene oxide	LiTFSI, LiTriflate, LiClO ₄	8–15 wt. %	50	0.0001–0.0002	(20)
Imidazolium ionic liquids (BF ₄ ⁻ , PF ₆ ⁻ , TFSI ⁻)	—	3–6	Ambient	0.010–0.001	(21)

١. Nafion

Nafion هي مادة أيونية فلوروسلفونية موصلة للبروتون، تُستخدم على نطاق واسع في صورة غشاء ضمن تقنية خلايا الوقود الغشائية (fuel-cell PEM).

- التوصيلية: قيمة التوصيلية المذكورة تخص غشاءً مشبعاً بالكامل بالماء عند درجة حرارة الغرفة.
- المقارنة: التوصيلية أقل من محلول حمضي مائي مماثل (مثل ٠.٥ N من حمض الكبريتيك)، ولكن بفارق لا يتجاوز ٣–٤ مرات.
- السلوك: الأغشية المشبعة بشدة من Nafion تحتوي على الكثير من الماء، وبالتالي تتصرف بشكل مشابه جداً للمحاليل الحمضية المائية، حيث تكون التوصيلية فيها مدعومة بآلية نقل البروتونات.

٢. الإلكتروليتات الجليّة والبوليمرية الصلبة المحتوية على أملاح الليثيوم

- الشكل: جميع هذه المواد عبارة عن أغشية؛ بعضها يحتوي على مذيبات متطايرة محتملة، بينما البعض الآخر لا يحتوي عليها (مثل الإلكتروليتات البوليمرية الصلبة).
- التوصيلية: التوصيلية لهذه المواد منخفضة مقارنة بالمذيبات السائلة الحقيقية، لكنها لا تزال ضمن نطاق القيم القابلة للاستخدام في التجارب الكهروكيميائية.

- **المزايا:** الطبيعة شبه الصلبة لهذه المواد، إلى جانب انخفاض تطايرها إلى الصفر تقريباً (في الإلكتروليتات البوليمرية الصلبة الخالية من المذيبات المتطايرة)، يجعلها مناسبة للاستخدام تحت **ظروف الفراغ العالي (vacuum high)**، وبالتالي مفيدة في تصنيع أجهزة كهروكيميائية موجهة للعمل في الفراغ أو في ظروف قد تؤدي إلى فقدان المذيب بالتبخر.

٣. السوائل الأيونية عند درجة حرارة الغرفة (RTILs 'liquids ionic Room-temperature)

تعتمد على كتيونات الإيميدازوليوم (Imidazolium cations) مع أنيونات مثل:

▪ Hexafluorophosphate (PF_6^-)

▪ Tetrafluoroborate (BF_4^-)

▪ Trifluoromethanesulfonimide (TFSI⁻)

- **التركيب:** هذه المواد مثيرة للاهتمام لأنها تحتوي فقط على أيونات (أي لا تحتوي على مكونات متطايرة أو غير مشحونة).

- **أمثلة أخرى:** كما وُصفت سوائل أيونية عند درجة حرارة الغرفة تعتمد على أنيونات Chloroaluminate مع كتيونات عضوية مختلفة^(٤١).

- **التوصيلية اللزجة:** قيم التوصيلية لهذه المواد منخفضة نسبياً بشكل مفاجئ، رغم أنها تحتوي فقط على أيونات بتركيزات عالية. يُعزى ذلك غالباً إلى:

○ الحجم الكبير نسبياً للأيونات.

○ اللزوجة العالية نسبياً لهذه السوائل الأيونية.

○ وجود درجة من الاقتران الأيوني (pairing Ion).

- **الميزة التطبيقية:** مع ذلك، فإن انخفاض تطايرها (**volatility low**)، وانخفاض تفاعليتها، وضعف ذوبانها في الماء، إلى جانب توصيليتها الأيونية المرتفعة نسبياً، يجعلها جذابة للاستخدام في الدراسات الكهروكيميائية التي يُراد فيها غياب مذيب متطاير و/أو تفاعلي تماماً.

٤.٨ إجراءات تنقية بعض المذيبات الشائعة الاستخدام في الكهروكيمياء

in Solvents Used Commonly Some for Procedures Purification)

(Electrochemistry)

من الصعب التعميم بشأن الحاجة إلى تنقية المذيبات والإلكتروليتات أو أفضل الإجراءات الواجب اتباعها في تطبيق معين، حيث يعتمد ذلك على حساسية التجربة.

الشوائب وأهمية التنقية:

- **الشوائب الشائعة:** الماء والأكسجين، وهما موجودان تقريباً في جميع المذيبات والإلكتروليتات العضوية التجارية. يمكن أن تتراوح تراكيزهما من الصفر إلى عدة ملي مول/لتر.
- **الحاجة للتنقية:**

- يجب الحرص على أن تكون المذيبات والإلكتروليتات خالية من الشوائب عند استخدام أو توليد أنواع شديدة التفاعلية عند الأقطاب، والتي يمكن أن تتفاعل مع الشوائب.

⁴¹ T. A. Zawodzinski, R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.* 27, 4383 (1988).

- تزداد المشكلة حدة عندما تكون تراكيز الأنواع الكهروفعالة **منخفضة** (أقل من mM)، حيث يمكن أن تكون تراكيز الشوائب أعلى من تركيز المادة المدروسة.

• السياسة المثلى:

- استخدام المذيبات والإلكتروليكات من المصادر التجارية بأعلى درجة نقاء متاحة.
- اعتماد إجراءات تنقية إضافية إذا أشارت التجارب الأولية إلى عدم كفاية نقاء المواد.
- **المراجع الموصى بها:** وُصفت العديد من إجراءات التنقية في الأدبيات، وأبرز تجميع لها هو كتاب (Chemicals Laboratory of Purification) (الطبعة الخامسة) لـ Armarego و Chai^(٤٢) (وهو تحديث لنسخة سابقة ألفها Perrin و Armarego^(٤٣)).

٤.٨.١ الأسيتونتريل (ACN، Acetonitrile)

يتوفر ACN تجارياً بدرجة نقاء عالية تكفي للتطبيقات الروتينية.

الشوائب الشائعة	الإجراءات الموصى بها للتنقية	إجراءات غير موصى بها
الماء، الأسيتاميد، الأمونيا، أسيتات الأمونيوم.	إزالة الماء (التجفيف الأولي): بالرج مع هلام السيليكا (Silica gel) أو منخل جزيئي ٤ A°، أو باستخدام ألومينا منشّطة (بعد تسخينها عند ٢٥٠ Co لمدة ٤ ساعات).	التقطير باستخدام أكسيد الفوسفور (P ₂ O ₅) كعامل تجفيف، لأن استخدام كمية زائدة منه قد يؤدي إلى تكوين بوليمر برتقالي.
	المعالجة اللاحقة والتقطير: باستخدام هيدريد الكالسيوم (CaH ₂) حتى يتوقف تطور غاز الهيدروجين، يليها تقطير تجزيئي فوق CaH ₂ .	
	عوامل تجفيف غير فعالة: CaSO ₄ و CaCl ₂ لا تُعد فعالة لإزالة الماء من ACN.	
	التخزين: يُوصى بالتخزين فوق منخل جزيئي 3 A° منشّط للحفاظ على مستويات منخفضة من الماء بعد التنقية.	

٤.٨.٢ بيوترونتريل (Butyronitrile)

- **المعالجة الأولية:** يُوصى بالمعالجة باستخدام حمض الهيدروكلوريك المركز (HCl) لإزالة الأيزونيتريلات.
- **التجفيف والتقطير:** يلي ذلك التجفيف فوق كربونات البوتاسيوم (K₂CO₃) والتقطير التجزيئي.
- **تجفيف إضافي:** يمكن إجراء تجفيف إضافي باستخدام ألومينا منشّطة لإزالة الماء.

٤.٨.٣ بنزونتريل (Benzonitrile)

⁴² W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5th ed., Butterworth Heinemann: Amsterdam, 2003.

⁴³ D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed., Pergamon Press: Oxford, UK, 1988.

- **التنقية:** نفس المعالجة الموصوفة أعلاه للبيوتيرونتريل فعالة أيضاً للبنزونتريل.
- **التقطير:** الفرق الوحيد هو أن التقطير التجزيئي يُوصى أن يُجرى تحت **ضغط منخفض** (نقطة غليان Co عند 10 Torr).

٤.٨.٤ كربونات البروبيلين (PC، Carbonate Propylene)

- **الشوائب الشائعة:** أكسيد البروبيلين، ثاني أكسيد الكربون (CO_2)، بروباندولولات، كحول أليل، كربونات الإيثيلين، والماء.
- **التنقية:**
 - تمرير المذيب عبر **منخل جزيئي ٥ A° منشط** (بالمعالجة عند Co ٣٥٠ لمدة ١٤ ساعة تحت الأرجون).
 - يلي ذلك **تقطير تحت الفراغ**.
 - **التخزين:** تحت المناخل الجزيئية للحفاظ على النقاء.

٤.٨.٥ ثنائي كلورو ميثان (DCM، Dichloromethane)

الطريقة	الإجراءات
طريقة سريعة	غليان راجعي (refluxing) فوق CaH_2 صلب، يليه تقطير تجزيئي وتخزين فوق منخل جزيئي $4 A^\circ$.
طريقة شاملة (أكثر فعالية)	أ. المعالجة بحمض الكبريتيك المركز (H_2SO_4) حتى تبقى الطبقة الحمضية عديمة اللون.
	ب. الغسل بالماء، ثم بمحلول قاعدة مائية (كربونات، بيكربونات، أو هيدروكسيد)، ثم بالماء مرة أخرى.
	ج. التجفيف فوق $CaCl_2$.
	د. التقطير فوق $CaSO_4$ أو CaH_2 أو P_2O_5 للحصول على مادة نقية.
التخزين	يُخزن فوق منخل جزيئي $4 A^\circ$ للحفاظ على مستويات منخفضة من الماء. يجب تخزين DCM في زجاجات بنية اللون لمنع التحلل الضوئي بفعل الضوء المحيط.

٤.٨.٦ ثنائي ميثيل فورماميد (DMF، Dimethylformamide)

- يتميز DMF بأنه يتحلل قليلاً عبر عملية تُحفَّز بالأحماض أو القواعد القوية، لذا يجب تجنب هذه المواد أثناء التنقية.
- **التحلل:**

derivatives acid Formic+BaseDimethylamine or DMFAcid

- **الإجراء الموصى به:**
 ١. **التجفيف الأولي:** خطوة تجفيف أولية باستخدام $CaSO_4$ أو $MgSO_4$ أو هلام السيليكا أو منخل جزيئي $4 A^\circ$.

٢. التقطير: يليها تقطير تحت الفراغ (distillation vacuum) لتقليل درجة الحرارة وتجنب التحلل.

٣. التخزين: التخزين فوق منخل جزيئي ٣ A أو ٤ A للحفاظ على النقاء.

٤.٩ إجراءات تنقية بعض الأملاح الشائعة الاستخدام في الكهروكيمياء

in Salts Used Commonly Some for Procedures Purification)

(Electrochemistry)

معظم الأملاح التالية متوفرة تجارياً بدرجة نقاء عالية، لكن عند الحاجة إلى مواد عالية النقاوة وخالية من جميع الشوائب غير المرغوبة بما في ذلك الماء، يُوصى باتباع إجراءات التنقية التالية التي تعتمد أساساً على إعادة التبلور (Recrystallization) والتجفيف الحراري تحت الفراغ.

الملاح	الإجراء الموصى به للتنقية	ظروف التجفيف اللاحقة
Tetraethylammonium tetrafluoroborate (TEABF ₄)	إعادة التبلور من خليط بنسبة 5:1 من أسيتات الإيثيل/الهكسان، أو من الميثانول/إيثر ثنائي الإيثيل.	التخزين تحت الفراغ عند ٩٥ °C لمدة 48 ساعة.
Tetraethylammonium tetraphenylborate	إعادة التبلور من أسيتون مائي.	التجفيف عند ٦٠ °C تحت الفراغ لعدة أيام.
Tetraethylammonium hexafluorophosphate (TEAPF ₆)	إعادة التبلور من ماء ساخن.	-
Tetrabutylammonium tetrafluoroborate (TBABF ₄)	إعادة التبلور من water: أو إيثانول مائي، أو خليط أسيتات الإيثيل/بنزان، أو أسيتات الإيثيل النقي (مع التبريد بالتلج الجاف لتحفيز الترسيب)	التجفيف عند ٨٠ °C تحت الفراغ.
Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF ₆)	إعادة التبلور من إيثانول مائي أو من إيثانول مطلق.	التجفيف تحت الفراغ عند ٧٠ °C لمدة 10 ساعات.
Lithium perchlorate (LiClO ₄)	إعادة التبلور من ماء أو ميثانول مائي. أو إعادة التبلور من أسيتونتريل (لتحسين النقاوة)	التسخين عند 170-180 °C في فرن هوائي (أو تحت الفراغ) لإزالة مياه التبلور.

المراجع: (REFERENCES)

1. A. J. Fry, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed., P. T. Kissinger, W. R. Heineman, Eds., Marcel Dekker: New York, 1996.
 2. D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. L. Roberts, in *Electrochemistry for Chemists*, 2nd ed., Wiley: New York, 1995.
 3. C. J. Janz, R. P. T. Tompkins, *Nonaqueous Electrolytes*, Academic Press: New York, 1972 and 1974, Vols. I and II.
 4. C. K. Mann, in *Electroanalytical Chemistry*, A. J. Bard, Ed., Marcel Dekker: New York, 1969, Vol. 3, p. 57.
 5. H. Lund, in *Organic Electrochemistry*, 3rd ed., H. Lund, M. M. Baizer, Eds., Marcel Dekker: New York, 1991.
 6. D. R. Lide, Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85th ed., CRC Press: Boca Raton, FL, 2004.
 7. R. C. Weast, Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 60th ed., CRC Press: Boca Raton, FL, 1980.
 8. M. Ue, K. Ida, S. Mori, *J. Electrochem. Soc.* 141, 2989 (1994).
 9. K. M. Kadish, J. Q. Ding, T. Malinski, *Anal. Chem.* 56, 1741 (1984).
 10. H. O. House, E. Feng, N. P. Peet, *J. Org. Chem.* 36, 2371 (1971).
 11. L. K. Safford, M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.* 331, 857 (1992).
 12. R. J. Lesuer, C. Buttolph, W. E. Geiger, *Anal. Chem.* 76, 6395 (2004).
 13. J. O. M. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum: New York, 1970, Vol. 1, p. 251.
 14. J. Koryta, J. Dvorak, L. Kavan, *Principles of Electrochemistry*, 2nd ed., John Wiley & Sons: Chichester, 1993, p. 23.
 15. S. Ching, J. T. Mcdevitt, S. P. Peck, R. W. Murray, *J. Electrochem. Soc.* 138, 2308 (1991).
 16. G. Pourcelly, C. Gavach, in *Proton Conductors. Solids, Membranes, and Gels—materials and Devices*, P. Colomban, Ed., Cambridge University Press: Cambridge, UK, 1992.
 17. Y. Stone, P. Ekdunge, K. Simonsson, *J. Electrochem. Soc.* 143, 1254 (1996).
 18. H. S. Choe, B. G. Carrol, D. M. Pasquariello, K. M. Abraham, *Chem. Mater.* 9, 369 (1997).
 19. H. J. Walls, P. S. Fedkiw, T. A. Zawodzinski, S. A. Khan, *J. Electrochem. Soc.* 150, E165 (2003).
 20. A. Vallee, S. Besner, J. Prud'homme, *Electrochim. Acta* 37, 1579 (1992).
 21. A. B. McEwen, H. L. Ngo, K. Lecompte, J. L. Goldman, *J. Electrochem. Soc.* 146, 1687 (1999).
 22. T. A. Zawodzinski, R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.* 27, 4383 (1988).
 23. W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5th ed., Butterworth Heinemann: Amsterdam, 2003.
 24. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed., Pergamon Press: Oxford, UK, 1988.
-

CHAPTER (5)



قياس الجهد

POTENTIOMETRY

الفصل الخامس (5) CHAPTER

قياس الجهد

POTENTIOMETRY

١. مقدمة (INTRODUCTION)

الجانب العلمي (الفيزيائي-الكيميائي)

يتناول هذا الفصل مفهوم **جهد القطب (Potential Electrode)**، وهو حجر الزاوية الذي تبنى عليه الكيمياء الكهربائية بأكملها. لا يمثل جهد القطب مجرد قياس للجهد الكهربائي، بل هو مقياس للطاقة الحرة الكامنة (ΔG , Energy Free Gibbs) المتاحة لنظام كيميائي لإجراء تفاعل أكسدة-اختزال. إن نصف الخلية، سواء كان قطب أيون المعدن-المعدن (M/Mn^+)، أو قطب مملغم، أو قطباً مرجعياً كالـ SCE و $Ag/AgCl$ ، يعمل كنظام يتواجد فيه الاتزان بين الأطوار المختلفة (الصلب، السائل، الأيونات). يُعتبر جهد القطب -الذي تحكمه معادلة نيرنست (Equation Nernst)- بمثابة لغة رياضية تصف العلاقة الدقيقة بين الطاقة (الجهد) وتركيز الأنواع الكيميائية (النشاط). تتيح هذه اللغة إمكانية:

١. التحكم: في سير التفاعلات عبر ضبط جهد خارجي.

٢. التحليل: قياس تراكيز المواد المجهولة بدقة عالية (مثلما يحدث في الأقطاب الانتقائية للأيونات ISEs،

خاصة قطب الزجاج لقياس pH).

بفضل هذه الأدوات، تحولت القياسات الكهروكيميائية إلى تقنيات تحليلية روتينية، قادرة على كشف التغيرات الطفيفة في نشاط الأيونات في بيئات معقدة (طبية، بيئية، صناعية).

الجانب الفلسفي (المعرفي والتطبيقي)

يمكن النظر إلى جهد القطب كألية طبيعية لمعالجة المعلومات الكيميائية. فكل أيون في المحلول يحمل "هويته" (النشاط)، ويقوم الغشاء أو سطح القطب بترجمة هذه الهوية إلى إشارة كهربائية قابلة للقياس.

- أهمية الأقطاب المرجعية: إن وجود أقطاب مرجعية مستقرة مثل قطب الكالوميل وقطب الفضة-كلوريد الفضة يمثل ضرورة فلسفية وعملية. فكما نحتاج إلى خط استواء ثابت على الخريطة لتحديد المواقع، نحتاج إلى **جهد مرجعي ثابت** (مثل SHE أو مشتقاته) لقياس الجهود المجهولة بشكل موثوق وقابل للمقارنة دولياً.
- الأقطاب الانتقائية كحساسات ذكية: الأقطاب الانتقائية للأيونات (مثل قطب الزجاج للكشف عن H^+) تُجسّد مفهوم **الانتقائية (Selectivity)** في القياس. وهي تمثل تقدماً علمياً هائلاً، حيث سمحت لنا بالخروج من عالم قياس التركيز الشامل، والدخول إلى عالم قياس التركيز المستهدف، مما يفتح الباب أمام:
 - فهم أعمق لآليات النقل الأيوني في الأنظمة الحيوية.

○ تطوير حساسات قادرة على العمل ضمن ظروف بيولوجية دقيقة.

أهمية الفصل في إيجاز:

يلخص هذا الفصل الأدوات والتقنيات التي تمكننا من ربط الكهرباء بالكيمياء بشكل كمي. إن إتقان مفهوم جهد القطب وتطبيقاته يمنحنا القدرة ليس فقط على تحديد تراكيز المواد المجهولة، بل أيضاً على فهم وقياس الدوافع الأساسية للتفاعلات الكيميائية (مثل ΔG و K_{eq}) من خلال قياس الجهد، مما يجعله فصلاً حيوياً لكل من التحليل الكيميائي والفيزياء الكيميائية.

١. ما هو قياس الجهد؟ (What is Potentiometry?)

قياس الجهد (Potentiometry) هو تقنية قياس كهروكيميائية يتم فيها قياس الجهد الكهربائي (Electric Potential)، أو فرق الجهد (Voltage)، بين قطبين:

١. القطب الدال/الاستشعار (Electrode Indicator/Sensing): الذي يستجيب بشكل انتقائي للنوع الكيميائي المستهدف.

٢. القطب المرجعي (Electrode Reference): الذي يوفر جهداً ثابتاً ومستقراً للمقارنة.

يتم هذا القياس في ظروف قريبة من انعدام التيار (Near-Zero Current Conditions). يتم ربط الجهد المقاس كميًا بنشاط (Activity) (أو تركيز) النوع الأيوني المستهدف في المحلول، وذلك عبر القوانين الكهروكيميائية، وعلى رأسها معادلة نيرنست (Equation Nernst).

يستخدم قياس الجهد على نطاق واسع في:

- قياس الأس الهيدروجيني (pH).
- التحديدات الانتقائية للأيونات (Determinations Ion-Selective)، مثل F^- , Cl^- , Na^+ , K^+ .
- الكشف عن نقطة نهاية المعايرة (Detection End-Point Titration).

١.١.٥ الأسس التاريخية والتشغيلية لقياس الجهد

مبدأ بوجندورف للتعويض والمقياس التقليدي للجهد (The Poggendorff Compensation Principle and the Classical Potentiometer)

تعود أصول قياس الجهد، الذي يعد أحد التقنيات التأسيسية في التحليل الكهروكيميائي، إلى المبدأ الأنيق لتعويض بوجندورف (Compensation Poggendorff). تم تطبيق هذا المبدأ تاريخياً من خلال جهاز مقياس الجهد ذو النقطة الصفرية (Potentiometer Null-Point).

- الهدف الفلسفي: الهدف الأساسي من هذه الطريقة الكلاسيكية هو قياس القوة الدافعة الكهربائية (emf, Force Electromotive) لخلية كهروكيميائية دون سحب أي تيار، مما يضمن الحفاظ على اتزان (Equilibrium) النظام الكهروكيميائي.

المفهوم التشغيلي (Operational Concept)

تدور الفكرة الأساسية وراء طريقة بوجندورف حول موازنة الجهد المجهول بجهد مرجعي معروف:

١. **مصدر مرجعي مستقر:** يتم توليد جهد مرجعي متغير بدقة، عادةً ما يتم توزيعه على طول سلك مُعاير أو مقسم جهد (divider potentiometric).
 ٢. **وصل الخلية:** يتم توصيل الخلية المجهولة (التي تحتوي على قطبي العينة) بهذا النظام.
 ٣. **نقطة التعويض (Null Point):** يتم تعديل الإعداد (ضبط موضع على طول السلك أو مقسم الجهد) حتى يتم العثور على نقطة يكون فيها فرق الجهد (Potential Difference) بين الخلية المجهولة والجهد المرجعي صفراً.
 ٤. **القياس عند الاتزان:** عند هذه النقطة الصفرية (Point Null)، لا يتدفق أي تيار عبر الخلية. هذا يلغي الاستقطاب (Polarization) ويضمن أن الجهد المقاس (emf) يعكس الجهد الحقيقي للاتزان (True Equilibrium Potential).
 ٥. **قراءة النتيجة:** يشير إعداد الضبط المقابل مباشرة إلى قيمة القوة الدافعة الكهربية المجهولة على مقياس مُعَيَّر.
- ملاحظة التطور:** على الرغم من أن قياس الجهد الحديث يستخدم الآن أجهزة قياس الفولتية ذات مقاومة الدخل العالية (Voltmeters High-Input-Impedance) أو مضخمات مقياس الكهرباء (Amplifiers Electrometer) لقياس الجهد مباشرة، إلا أن المبدأ الأساسي لا يزال ثابتاً: القياس تحت تيار لا يُذكر للحفاظ على اتزان القطب.
- الأساس العلمي والتطور (Scientific Basis and Evolution)**
- يُعرَّف قياس الجهد على أنه قياس جهد القطب في ظروف ثابتة/ساكنة (Conditions Static)، مما يعني أن النظام لا يمر فيه تيار كبير أثناء التحليل. هذا يضمن بقاء التركيب الكيميائي للخلية الكهروكيميائية مستقرًا (Stable)، مما يجعل قياس الجهد أداة قوية للتقدير الكمي للأنواع الأيونية.

الإنجازات التاريخية (Historical Milestones)

التاريخ	الإنجاز	الأهمية
1889	معادلة نيرنست (Nernst Equation)	وضع الأساس النظري لقياس الجهد، حيث ربط الجهد (Potential) بكمية الأيونات في المحلول.
التطبيقات المبكرة	اقتصرت على تفاعلات الأكسدة والاختزال (Redox Reactions) عند الأقطاب المعدنية.	حصر النطاق التحليلي في مجموعة ضيقة من الأيونات.
1906	اكتشاف كريمير (Cremer's Discovery)	اكتشف أن الجهد عبر غشاء زجاجي رقيق يتغير مع الأس الهيدروجيني (pH)، بشرط أن يفصل الغشاء محاليل ذات تراكيز مختلفة لأيونات الهيدرونيوم (H_3O^+).
1909	قطب الزجاج لـ pH (Glass pH Electrode)	بناءً على عمل كريمير، تم تطوير قطب pH الزجاجي، مما أحدث ثورة في القياسات الكهروكيميائية.
1937	كولثوف وساندرز (Kolthoff and Sanders)	أثبتوا أن قرصاً من كلوريد الفضة (AgCl) يمكن استخدامه لتحديد تركيز أيونات الفضة (Ag^+)، مما مهد الطريق للأقطاب الانتقائية للأيونات (Ion-Selective Electrodes, ISEs).

التأثير الحديث (Modern Impact)

لقد أدت الأقطاب الانتقائية للأيونات، المعتمدة على مبادئ **جهد الغشاء (Potential Membrane)**، إلى توسيع إمكانيات قياس الجهد بشكل كبير. اليوم، يمكن لمستشعرات قياس الجهد الكشف عن مجموعة واسعة من المواد التحليلية (Analytes) - بما في ذلك الكاتيونات، والأنيونات، وحتى الأنواع المحايدة - **بنوعية وحساسية عالية (High Specificity and Sensitivity)**.

يظل قياس الجهد شاهداً على القوة الدائمة للمبادئ الكهروكيميائية، وقد تطور من أدوات تعويض سلكية إلى أجهزة استشعار رقمية متطورة، مع الحفاظ على فلسفته الأساسية: **القياس دون إحداث اضطراب (Measuring Without Disturbing)**.

5.1.2 قياسات قياس الجهد (Potentiometric Measurements)

كما هو موضح في الشكل (١):

، تتضمن قياسات قياس الجهد تحديد فرق الجهد (**Potential Difference**) بين قطبين:

١. **القطب العامل (Working Electrode):** أو **القطب الدال (Indicator Electrode)**، وهو الذي

يستجيب لـ **نشاط (Activity)** المادة التحليلية (Analyte).

٢. **القطب المرجعي (Electrode Reference):** الذي يحافظ على جهد ثابت ومعروف (Stable and

Known Potential).

يقدم هذا القسم الأعراف والاصطلاحات المستخدمة لوصف الخلايا الكهروكيميائية في قياس الجهد، ويوضح كيفية ارتباط الجهد المقاس بنشاط المادة التحليلية.

5.1.2.1 الخلايا الكهروكيميائية في قياس الجهد (Potentiometric Electrochemical Cells)

تتكون الخلية النموذجية في قياس الجهد من **نصفى خلية (Half-Cells Two)**، يحتوي كل منهما على قطب مغمور في محلول من الأيونات. يتم تحديد **جهد القطب (Potential Electrode)** في كل نصف خلية بواسطة نشاط الأيونات في المحلول.

جسر الملح (Salt Bridge)

يرتبط نصف الخلية بواسطة **جسر الملح (Bridge Salt)**، الذي يحتوي على إلكتروليت خامل (Inert

Electrolyte) مثل **كلوريد البوتاسيوم (KCl)**.

• **وظيفته:** يتم إغلاق نهايات جسر الملح بـ **فُرَش مسامية (Frits Porous)** تسمح للأيونات بالتحرك بحرية

بين نصفى الخلية والجسر. هذا التحرك الأيوني **يكمل الدائرة الكهربائية (Completes the Electrical**

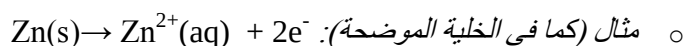
Circuit) دون إحداث تداخل كبير في التفاعلات الكهروكيميائية الجارية، ويقلل من **جهد الوصل السائل**

(Potential Junction Liquid).

اصطلاحات وصف الخلية (Cell Notation Conventions)

للتعبير عن الخلية الكهروكيميائية، يتم استخدام اصطلاحات دولية لوصف مكونات الخلية وتفاعلاتها. تنص هذه الاصطلاحات على:

١. **المصدر (Anode):** يوضع على اليسار، ويحدث فيه تفاعل الأكسدة (Reaction Oxidation).



٢. **المهبط (Cathode):** يوضع على اليمين، ويحدث فيه تفاعل الاختزال (Reaction Reduction).

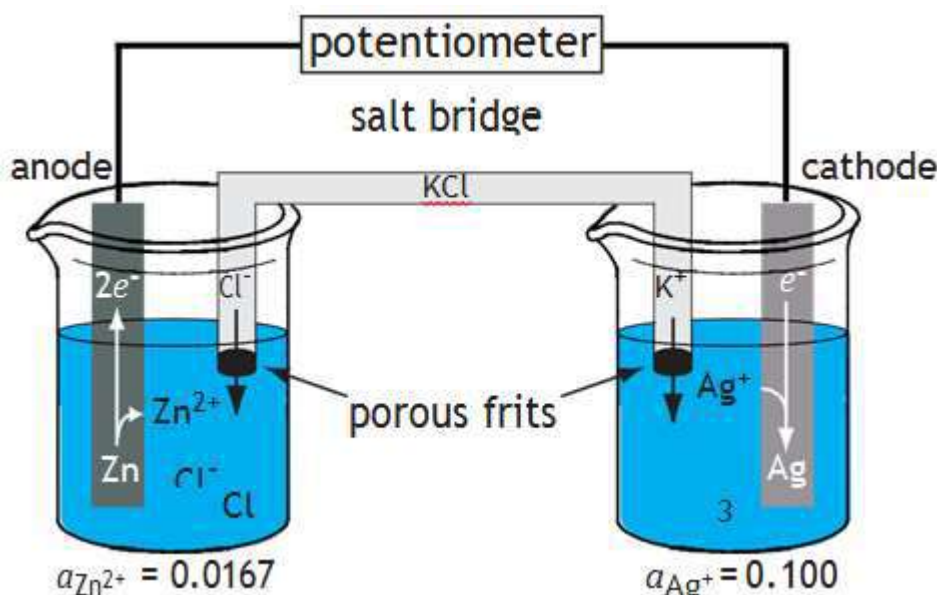
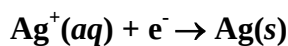
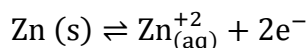


Figure 5.1: Potentiometric Electrochemical Cell

الشكل (١): الخلية الكهروكيميائية الجهدية

تمثيل الخلية (Cell Diagram): في الخلية الموضحة بالشكل، يتم تمثيل الخلية كالتالي:



حيث:

• الخط المفرد (|) يمثل الحد الفاصل بين الأطوار (مثل القطب والمحلول).

• الخط المزدوج (||) يمثل جسر الملح، الذي يفصل نصفي الخلية ويقلل من جهد الوصل السائل.

يشرح الشكل ١ خلية تتكون من أقطاب الزنك (Zinc) والفضة (Silver)، مع الإشارة إلى أن جهود الأقطاب

(Potentials Electrode) تنشأ بناءً على نشاط أيونات Zn^{2+} و Ag^+ في المحلول، ويوضح دور جسر الملح في

تسهيل الاستمرارية الأيونية (Continuity Ionic) بين الوعاءين.

٥.١.٢.٢ جهود الخلية والجهود القياسية (Cell Potentials and Standard Potentials)

في الخلية الغلفانية (الكهروكيميائية) (Cell Galvanic/Electrochemical)، يتم حساب الجهد القياسي للخلية (Potential Cell Standard، E^0_{cell}) باستخدام المعادلة التالية:

$$E^0_{\text{cell}} = E^0_{\text{cathode}} + E^0_{\text{anode}}$$

حيث:

- E^0_{cell} : القوة الدافعة الكهربائية القياسية (E.M.F، Force Electromotive Standard) للخلية.
- E^0_{cathode} : جهد الاختزال القياسي (Potential Reduction Standard) للمهبط (تفاعل نصف الاختزال).
- E^0_{anode} : جهد الأكسدة القياسي (Potential Oxidation Standard) للمصعد (تفاعل نصف الأكسدة).

ملاحظة الاصطلاح: بما أن المصعد (Anode) يخضع لتفاعل الأكسدة، فإن جهد الاختزال القياسي له يُستخدم بعكس إشارته عند التعبير عن جهد الأكسدة القياسي. ولذلك، تُكتب المعادلة أحياناً على شكل الفرق بين جهدي الاختزال القياسيين للقطبين:

الصيغة البديلة (باستخدام جهود الاختزال فقط):

$$E^0_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{Right}} - E^{\circ}_{\text{Left}}$$

$$E^0_{\text{cell}} = E^0_{\text{cathode}} + E^0_{\text{anode}}$$

حيث تشير "اليمين" (Right) و"اليسار" (Left) إلى مواضع الأقطاب في اصطلاح كتابة الخلية القياسي (المهبط على اليمين، والمصعد على اليسار).

أهمية الإشارة (Significance of the Sign)

تحدد إشارة الجهد القياسي للخلية ما إذا كان التفاعل كهروكيميائي سيحدث بشكل تلقائي أم لا:

- إذا كانت $E^0_{\text{cell}} > 0$: يكون التفاعل تلقائياً (Spontaneous). في هذه الحالة، تعمل الخلية كخلية غلفانية/فولتية (Cell Galvanic/Voltaic)، حيث يتم توليد طاقة كهربائية.
- إذا كانت $E^0_{\text{cell}} < 0$: يكون التفاعل غير تلقائي (Non-Spontaneous). في هذه الحالة، يتطلب التفاعل تطبيق طاقة خارجية لحدوثه، وتُسمى الخلية بالخلية التحليلية (Cell Electrolytic).

ملاحظة هامة: جهد الأكسدة والاختزال

من الضروري التذكر أن جهود الأكسدة والاختزال مرتبطة ببعضها البعض بعلاقة بسيطة:

$$E^{\circ}_{\text{oxidation}} = - E^{\circ}_{\text{reduction}}$$

أي أن جهد الأكسدة القياسي يساوي سالب جهد الاختزال القياسي للتفاعل نفسه. عند استخدام الجداول التي تسرد جهود الاختزال القياسية فقط (وهو الاصطلاح الأكثر شيوعاً)، يجب عكس إشارة جهد الاختزال للقطب الذي تحدث عليه عملية الأكسدة (المصعد) ليعكس جهد الأكسدة القياسي.

العلاقة بين الجهد والتركيز - معادلة نيرنست

يربط قياس الجهد بين الجهد المرصود (Observed Potential) وأنشطة أو تراكيز الأنواع الكيميائية المشاركة في التفاعل من خلال معادلة نيرنست (Equation Nernst):

$$E = E^{\circ} - (RT / nF) \times \ln(Q)$$

حيث:

E: جهد القطب (Potential Electrode) في الظروف غير القياسية.

E° : جهد القطب القياسي (Potential Electrode Standard).

R: ثابت الغازات العام (Constant Gas Universal) $(8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$.

T: درجة الحرارة المطلقة (Temperature Absolute) بالكلفن (K).

n: عدد الإلكترونات المتبادلة (Transferred Electrons of Number) في نصف التفاعل.

F: ثابت فاراداي (Constant Faraday) $(96,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1})$.

Q: خارج قسمة التفاعل (Quotient Reaction) (نسبة أنشطة أو تراكيز النواتج إلى المتفاعلات).

الصيغة المبسطة (عند 25 °C)

عند درجة حرارة 25 °C (298.15 K)، يتم دمج الثوابت (F·T·R) وتحويل اللوغاريتم الطبيعي (ln) إلى اللوغاريتم العشري (log10)، لتصبح المعادلة أبسط للاستخدام العملي:

$$E = E^{\circ} - (0.05916 / n) \times \log_{10}(Q)$$

الأهمية العلمية للمعادلة

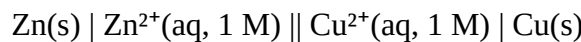
تُعد معادلة نيرنست حجر الزاوية في قياس الجهد لأنها:

كمية: توفر أساساً رياضياً دقيقاً لربط الجهد الكهربائي (وهو ظاهرة كهربائية) بـ التركيز أو النشاط الكيميائي (وهو ظاهرة كيميائية).

ديناميكية حرارية: تصف الجهد الذي تصل إليه الخلية عند حالة الاتزان (Equilibrium State) عندما تكون الظروف غير قياسية (أي عندما لا يكون التركيز 1M أو الضغط 1atm).

مثال على حساب جهد الخلية (Example of Cell Potential Calculation)

لحساب الجهد القياسي لـ خلية دانيال (Cell Daniell)، المكونة من قطبي الزنك (Zn) والنحاس (Cu)، والتي تمثلها اصطلاحاً:



الجهود القياسية المعطاة:

جهد الاختزال القياسي للنحاس (المهبط): $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34 \text{ V}$

جهد الاختزال القياسي للزنك (المصعد): $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$

حساب الجهد القياسي للخلية E°_{cell} :

نستخدم قاعدة طرح جهود الاختزال القياسية (المهبط - المصعد):

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E^{\circ}_{\text{anode}} = (+0.34) - (-0.76) = +1.10 \text{ V}$$

الاستنتاج: بما أن نتيجة الجهد القياسي للخلية موجبة (+1.10 V)، فإن التفاعل الكهروكيميائي في الخلية تلقائي (Spontaneous)، مما يعني أن الخلية قادرة على توليد تيار كهربائي (خلية غلفانية).

5.1.2.3 المكونات العملية للقياس في قياس الجهد (Components Practical)

يعتمد قياس الجهد العملي على ثلاثة مكونات أساسية تضمن دقة القياس وعدم إزعاج اتران الخلية.

أ) الأقطاب (Electrodes)

القطب المرجعي (Electrode Reference):

- الوظيفة: يوفر جهداً مستقراً وقابلاً للتكرار (Potential Reproducible, Stable) لا يتأثر بتغير تركيز المادة التحليلية في العينة.
- أمثلة: قطب الهيدروجين القياسي (SHE, Electrode Hydrogen Standard)، قطب الكالوميل المشبع (SCE, Electrode Calomel Saturated)، قطب الفضة/كلوريد الفضة (Electrode Ag/AgCl).

القطب الدال/العامل (Electrode Indicator/Working):

- الوظيفة: يستجيب بشكل انتقائي لنشاط المادة التحليلية (Activity Analyte's) عن طريق تغيير جهده وفقاً لمعادلة نيرنست.
- أمثلة: قطب الزجاج لـ H^+ ، الأقطاب الانتقائية لأيونات (ISEs) مثل تلك المستخدمة لـ F^- , NO_3^- , K^+ ، والأقطاب المعدنية للأنواع القابلة للأكسدة والاختزال (species redox).

القطب المساعد/المقابل (Electrode Auxiliary/Counter):

- الوظيفة: يستخدم بشكل أساسي في الطرق التي تتطلب تياراً (مثل طرق الجهد المتحكم به)، ولكنه غير مطلوب في قياس الجهد النقي (Potentiometry Pure)، حيث يكون التيار قريباً من الصفر.

ب) القياس بمقاومة دخل عالية (Measurement Impedance Input High)

الوصف: للحفاظ على اتران الأقطاب وتجنب تدفق أي تيار (الشرط الأساسي لقياس الجهد)، يجب أن يكون جهاز قياس الفولتية أو مقياس الجهد المستعمل ذا مقاومة دخل عالية جداً (Impedance Input High Very) (من الناحية المثالية، أكبر من $10^9 \Omega$).

الأهمية: إذا كانت مقاومة الدخل منخفضة، فإنها تسحب تياراً صغيراً من الخلية، مما يؤدي إلى استقطاب الأقطاب (Polarization) وتغيير تراكيز الأيونات على سطح القطب، وبالتالي تحيز القياس. توفر أجهزة قياس الكهرباء (Electrometers) الحديثة المقاومة العالية المطلوبة.

ج) الوصل السائل وجهود الوصل (Potentials Junction and Junction Liquid)

الوصف: عندما يتلامس محلول العينة مع القطب المرجعي (غالباً من خلال جسر ملح)، قد يتطور جهد وصل سائل (Potential Junction Liquid). ينشأ هذا الجهد بسبب اختلاف معدلات انتشار الأيونات بين المحلولين المتصلين.

الأهمية: يمكن أن يتسبب هذا الجهد في انحياز القياسات (Measurements Bias). لذلك، يجب العمل على تقليله أو تصحيحه. يتم ذلك عادةً باستخدام جسور الملح التي تحتوي على إلكتروليونات ذات أيونات متناظرة في سرعة الحركة (مثل KCl)، أو باستخدام محاليل منظمة ذات قوة أيونية ثابتة (Buffers Strength Ionic Constant)، أو بتطبيق تصحيحات رياضية.

5.1.2.4 أنماط التحليل في قياس الجهد (Analysis Potentiometric of Modes)

يُستخدم قياس الجهد بثلاثة أساليب تحليلية رئيسية:

١. قياس الجهد المباشر (Potentiometry Direct)

▶ **الآلية:** يتم قياس الجهد بين القطب الدال والقطب المرجعي مباشرة (Directly)، ثم يتم تحويل هذا الجهد إلى تركيز أو نشاط باستخدام منحنيات المعايرة (Curves Calibration) أو عن طريق تطبيق علاقة نيرنست (Relation Nernst).

▶ **الاستخدام:** شائع في القياسات الروتينية لـ pH وتحديد تراكيز الأيونات في المختبرات الصناعية والبيئية.

٢. المعايرة بقياس الجهد (Titration Potentiometric)

▶ **الآلية:** يتم تسجيل جهد القطب الدال (E) باستمرار أثناء إضافة محلول المُعاير (Titrant).

▶ **تحليل البيانات:** يُستخدم منحنى المعايرة (Curve Titration) (الجهد مقابل حجم المُعاير) لتحديد نقاط

التكافؤ (Points Equivalence) ومن ثم حساب تركيز النوع المجهول في العينة.

▶ **المزايا:** توفير حجم العينة، دقة عالية جداً، وإمكانية الكشف الآلي عن نقطة النهاية

(Detection Endpoint Automatic) حتى في المحاليل المعتمدة أو الملونة التي تفشل فيها المؤشرات البصرية.

٣. تحليل الدفعات والتدفق (Analysis Flow and Batch)

▶ **الآلية:** يتم دمج مستشعرات قياس الجهد في أنظمة تحليل مؤتمتة.

▶ **الاستخدام:** يمكن دمجها في أنظمة تحليل الحقن بالتدفق (FIA، Analysis Injection Flow) أو في

أنظمة المختبرات الآلية لتحقيق مراقبة عالية الإنتاجية (Monitoring High-Throughput) للعديد من العينات بسرعة وكفاءة.

٥.١.٢.٥ مصادر الخطأ والاعتبارات العملية (Considerations Practical and Error of Sources)

لضمان دقة قياس الجهد، يجب الانتباه إلى عدة مصادر محتملة للخطأ والتعامل معها بفعالية:

جهود الوصل وعدم استقرار القطب المرجعي (Instability Reference and Potentials Junction):

يجب اختيار الأقطاب المرجعية وصيانتها بشكل صحيح لضمان جهد مرجعي ثابت

(Potential Reference Stable) وتقليل جهد الوصل السائل.

الاعتماد على درجة الحرارة (Dependence Temperature): يتغير ميل نيرنست (Slope Nernst) بتغير

درجة الحرارة (T في معادلة نيرنست). لذلك، من الضروري استخدام تعويض درجة الحرارة

(Compensation Temperature) أو التحكم الصارم في درجة الحرارة.

القوة الأيونية ومعاملات النشاط (Coefficients Activity and Strength Ionic): تستخدم معادلة نيرنست

الأنشطة (Activities) وليس التراكيز. تتغير معاملات النشاط بتغير القوة الأيونية للمحلول. للعمل الدقيق، يجب

استخدام منظمات القوة الأيونية (Adjustment Strength Ionic، Buffers .I.S) أو إجراء تصحيحات النشاط (مثل تصحيحات ديبي-هوكل ckel"Debye–Hu).

الأيونات المتداخلة والانتقائية (Selectivity and Ions Interfering): تتمتع أقطاب ال-ISEs بانتقائية محدودة. يمكن للأيونات المتداخلة (Ions Interfering) أن تحرف النتائج. يجب أن يكون المستخدم على دراية بمعاملات الانتقائية للقطب المستخدم.

انحراف المعايرة (Drift Calibration): من الضروري إجراء معايرات متكررة (Calibrations Frequent) باستخدام محاليل قياسية للحفاظ على دقة القياس.

تلوث أو تسمم القطب (Poisoning or Fouling Electrode): يجب تنظيف وتجديد الأقطاب حسب الحاجة للحفاظ على استجابة سطح القطب.

تسرب التيار (Leakage Current): يجب التأكد من أن الأجهزة تحتوي على مقاومة دخل كافية (عالية) ووصلات صحيحة لمنع تسرب التيارات الضالة (Currents Stray).

مزايا طرق قياس الجهد (Methods Potentiometric of Advantages) يتميز قياس الجهد بعدة مزايا عملية هامة:

- أ- قياس غير إتلافي ويحافظ على الاتزان (Equilibrium-Preserving and Non-Destructive): يتم القياس في تيار لا يذكر، مما يضمن عدم تغيير التركيب الكيميائي للعينة.
- ب- انتقائية عالية: عند استخدام الأقطاب الانتقائية للأيونات، يمكن تحقيق انتقائية ممتازة لأيونات محددة.
- ج- سرعة وبساطة: تتميز بأجهزة سريعة وبسيطة التكوين وتكلفة تشغيل منخفضة.
- د- سهولة الأتمتة (Automation Easy): مناسبة للمراقبة المستمرة وفي خط الإنتاج (In-line/Real-time Monitoring time).
- هـ- حساسية جيدة: يوفر حساسية جيدة للعديد من الأنواع الأيونية.

التطبيقات المخبرية النموذجية (Applications Laboratory Typical)

- أ- قياس وضبط pH: في عمليات التخليق، ومراقبة العمليات الصناعية، والرصد البيئي.
- ب- تحليل الأيونات باستخدام ال-ISEs: مثل F^- في مياه الشرب، NO_3^- في الأسمدة، و Na^+/K^+ في العينات السريية.
- ج- المعايرات بقياس الجهد (Titrations Potentiometric): لتحليل الأحماض والقواعد، والمعايرات المعقدة، وتحليلات الأكسدة والاختزال.
- د- المراقبة: مراقبة جهود التآكل (Potentials Corrosion) وحالات الأكسدة والاختزال في علم المواد.
- هـ- ضبط الجودة الصيدلانية: (مثل معايرة المواد الصيدلانية الفعالة APIs باستخدام نقاط نهاية بقياس الجهد).

المخلص - النقاط الرئيسية (Takeaways Key — Summary)

القياس: يقيس قياس الجهد الجهد (Voltage) عند تيار (قريب من) الصفر لتحديد نشاط المادة التحليلية (Activity Analyte).

الرابطة الكمي: معادلة نيرنست (Equation Nernst) هي الرابطة الكمي الذي يربط الجهد بالنشاط/التركيز. الدقة: الإعداد الآلي الدقيق (قطب مرجعي مستقر، مقاومة دخل عالية، التحكم في جهود الوصل ودرجة الحرارة) ضروري للحصول على نتائج دقيقة. التطبيق: قياس الجهد مرن، ودقيق، ويُطبق على نطاق واسع في الكيمياء التحليلية—من المختبرات البيئية والمائية إلى الأوساط السريرية والصناعية.

5.2 المعايرة بقياس الجهد (Potentiometric Titration)

المعايرة بقياس الجهد (Titration Potentiometric) هي تقنية تحليلية تقيس جهد القطب (Potential Electrode) لمحلول أثناء عملية المعايرة، بدلاً من الاعتماد على المؤشرات البصرية (Indicators Visual). تعتبر هذه التقنية مفيدة بشكل خاص عندما يحدث تغير حاد (Change Sharp) في تركيز أيونات الهيدروجين (H^+) بالقرب من نقطة التكافؤ، مما يجعلها مثالية لتفاعلات الحمض والقاعدة (Acid–Base Reactions).

A. المبدأ الأساسي (Principle Basic)

في المعايرات الحجمية التقليدية (Titrations Volumetric Traditional)، يحدث تفاعل كيميائي بين المُعاير (Titrant) (مثل NaOH) والمادة التحليلية (Analyte) (مثل HCl)، ويتم الكشف عن نقطة التكافؤ (Point Equivalence) باستخدام مؤشرات بصرية (مثل الميثيل البرتقالي). في المقابل، تستخدم المعايرة بقياس الجهد نظام أقطاب (System Electrode) للكشف عن التغيرات في الجهد (Changes Potential)، والتي تتوافق بشكل مباشر مع التغيرات في تركيز الأيونات: يُستخدم بشكل شائع قطب زجاجي (Electrode Glass) (حساس لـ H^+). يكمل قطب مرجعي (Electrode Reference) (مثل قطب Ag/AgCl أو قطب الكالوميل المشبع SCE) الخلية الكهروكيميائية. تتم مراقبة فرق الجهد (Ecell) باستمرار أثناء إضافة المُعاير.

B. الإعداد والإجراء (Procedure and Setup)

لإجراء معايرة بقياس الجهد: تحضير العينة: توضع عينة المحلول في دورق مُعاير (flask graduated). إضافة المكونات: تُضاف المكونات الضرورية، بما في ذلك إلكتروليت داعم (Electrolyte Supporting) أو محلول مُنظم (buffer) (مثل TISAB). تجهيز المُعاير: تملأ السحاحة (burette) بمحلول المُعاير. الإضافة والتحريك: يُضاف المُعاير قطرة قطرة بينما يتم تحريك المحلول باستخدام خلاط مغناطيسي (stirrer magnetic). قياس الجهد: يُقاس جهد القطب (Ecell) بعد كل إضافة للمُعاير.

رسم منحنى المعايرة (Curve Titration a Plot):

المحور Y: جهد القطب (E).

المحور X: حجم المُعايير المُضاف (V).

يتم تحديد نقطة التكافؤ (Point Equivalence) من خلال الملاحظة البيانية للتغير الحاد في الجهد (potential in change sharp)، دون الحاجة إلى مؤشرات بصرية.

C. أنواع المعايرات بقياس الجهد (Titrations Potentiometric of Types)

معايرة الحمض والقاعدة (Titration Acid–Base)

تعتبر معايرات الحمض والقاعدة هي النوع الأكثر شيوعاً:

الأقطاب المستخدمة: قطب زجاجي وقطب مرجعي (Ag/AgCl أو SCE).

التحويل إلى pH: يتم حساب قيمة pH من جهد الخلية المقاس (E_{Cell}) باستخدام علاقة خطية مشتقة من معادلة نيرنست، والتي تختلف بناءً على نوع القطب المرجعي المستخدم.

عند استخدام قطب (Saturated Calomel Electrode) SCE:

$$pH = \{ (E_{Cell} - 0.244) / 0.05916 \} \dots \dots \dots \text{ at S.C.E. use}$$

عند استخدام قطب Ag,AgCl/Cl⁻:

$$pH = \{ (E_{Cell} - 0.222) / 0.05916 \} \dots \dots \dots \text{ at Ag,AgCl/Cl}^- \text{ use}$$

مثال رقم (١)

مسألة: تحديد نقطة التكافؤ وتركيز حمض HCl

أوجد نقطة نهاية المعايرة، ثم تركيز حمض الهيدروكلوريك عند معايرة (١٠٠ مل) منه بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (٠.١ مول) باستخدام قطب كالوميل كقطب مرجعي، مع العلم أن:
البيانات التجريبية المُقاسة:

V.(mL) of NaOH	0.0	15	35	55	75	95	100	105	110	115
E _{Cell} Volte	0.301	0.309	0.32	0.333	0.351	0.395	0.657	0.916	0.934	0.94

الحل :

الحل: طريقة المشتق الأول (First Derivative Method)

يتم تحديد نقطة التكافؤ (Point Equivalence) من خلال حساب المشتق الأول ($\Delta V / \Delta E$) (التغير في الجهد لكل وحدة حجم مضافة)، حيث تمثل القيمة العظمى للمشتق الأول نقطة التكافؤ.

١. حساب المشتق الأول ($\Delta V / \Delta E$)

VNaOH (mL)	E _{Cell} (Volts)	$\Delta V = V_2 - V_1$ (mL)	$\Delta E = E_2 - E_1$ (Volts)	(V/mL) $\Delta E / \Delta V$	V _{mid} = (V ₁ + V ₂ / 2) (mL)
0.0	0.301	-	-	-	-
15	0.309	15	0.008	0.000533	7.5

35	0.320	20	0.011	0.000550	25
55	0.333	20	0.013	0.000650	45
75	0.351	20	0.018	0.000900	65
95	0.395	20	0.044	0 0.0022	85
100	0.657	5	0.262	0.052400	97.5
105	6 0.9	5	59 0.	0.051800	102.5
110	0.934	5	0.018	0.003600	107.5
115	0.940	5	0.006	0.001200	112.5

نرسم بيانياً بين نسبة DE/DV وحجم NaOH. تمثل القمة نقطة النهاية، والتي تساوي ٩٧.٥ مل.

باستخدام قانون المعايرة: $N_a V_a = N_b V_b$

نوجد تركيز الحمض:

$$N_{HCl}(100) = 0.1 \times 97.5 \text{ mL } N_{HCl} = 0.0975 \text{ eq. L}^{-1}$$

$$N_{HCl} = \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{HCl}} = \frac{0.1 \cdot 97.5}{100} = 0.0975 \text{ eq/L}$$

يحدث الحد الأقصى لـ $\Delta E/\Delta V$ عند ٩٧.٥ مل، مما يشير إلى نقطة التكافؤ.

5.2.1 معايرة الترسيب (Titration Precipitation)

تعتبر معايرة الترسيب نوعاً من المعايرات بقياس الجهد تعتمد على تكوين راسب شحيح الذوبان

(Precipitate Soluble Sparingly) في نقطة التكافؤ.

القطب الدال (Electrode Indicator): غالباً ما يُستخدم قطب من الرتبة الأولى (-First)

(Electrode Order)، والذي يستجيب مباشرة لتركيز الأيون الذي يشكل جزءاً من قطبه (مثل $Ag \rightarrow Ag^+$). في

بعض الحالات، يمكن استخدام قطب البلاتين (Electrode Platinum).

استخدامات قطب الفضة (Ag/Ag^+)

يُستخدم قطب الفضة/أيون الفضة (Ag/Ag^+) بشكل شائع لتحديد الأنيونات (Anions) التي تُكوّن راسب مع

أيونات الفضة (Ag^+)، مثل:

أ- الأوكسالات ($C_2O_4^{2-}$) Oxalate

ب- الفوسفات (PO_4^{3-}) Phosphate

ج- الثيول (RSH، Thiol)

د- الكبريتات (SO_4^{2-}) Sulfate

هـ- الهاليدات (X^- ، مثل I^- ، Br^- ، Cl^-) Halides

القطب المرجعي واعتباراته

يُستخدم قطب الكالوميل المشبع (SCE، Electrode Calomel Saturated) كقطب مرجعي.
ملاحظة هامة: يتم غمر SCE عادةً في محلول مركز من KNO_3 (نترات البوتاسيوم) وربطه بقطب الفضة عبر جسر ملح من NH_4NO_3 (نترات الأمونيوم) بدلاً من جسر ملح KCl التقليدي.
 سبب الاستبدال: يتم هذا الاستبدال لتجنب تداخل أيونات الكلوريد (Cl^-)، حيث يمكن أن تتسبب أيونات Cl^- مع أيونات Ag^+ وتؤثر على دقة القياس.
جهد الخلية (Potential Cell)
 يُعطى جهد الخلية بالمعادلات التالية:

$$E_{Cell} = 0.799 + 0.05916 \log [Ag^+] - E_{SCE}$$

$$E_{Cell} = 0.555 + 0.05916 \log [Ag^+]$$

مثال رقم (٢)

معايرة نترات الفضة ($AgNO_3$)

في خلية مكونة من قطب فضي كدليل و SCE كمرجع، تُعاير ٥ مل من محلول $AgNO_3$ مقابل ٠.١ مولار من كلوريد الصوديوم. تُحقق نقطة التكافؤ عند ٢ مل من كلوريد الصوديوم.
 المطلوب:

إيجاد جهد الخلية (E_{cell}) عند نقطة التكافؤ.

إيجاد تركيز ($AgNO_3$ Concentration).

الحل :

١. إيجاد جهد الخلية عند نقطة التكافؤ

عند نقطة التكافؤ (Point Equivalence)، يكون لدينا: $[Ag^+] = [Cl^-]$

$$[Ag^+] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1.82 \times 10^{-10}} = 1.32 \times 10^{-5} M$$

$$E_{Cell} = E_{Ag/Ag} - E_{SCE}$$

$$E_{cell} = E_{Ag/Ag}^0 - 0.05916 \log(1/[Ag^+]) - E_{SCE}$$

$$E_{cell} = 0.799 + 0.05916 \log(1.32 \times 10^{-5}) - 0.244$$

$$E_{cell} = 0.271 V$$

٢. إيجاد تركيز $AgNO_3$

نستخدم قانون المعايرة عند نقطة التكافؤ (حيث يكون عدد مكافئات الحمض يساوي عدد مكافئات القاعدة):

$$N_{AgNO_3} V_{AgNO_3} = N_{NaCl} V_{NaCl}$$

$$N_{AgNO_3} = 0.04 N$$

٥.٢.٢ معايرة التكوين المعقد (Complexometric Titration)

تُستخدم هذه الطريقة في التفاعلات التي تنطوي على تكوين معقدات ذائبة (Complexes Soluble)، وعادةً ما تحدث بين أيونات معدنية (Ions Metal) وأحماض أمينية متعددة الكربوكسيل مثل EDTA (حمض إيثيلين ثنائي الأمين رباعي الخليك). يتبع التفاعل بشكل نموذجي قياساً كيميائياً بنسبة ١:١ (Stoichiometry ١:١) بين الأيون المعدني ومركب التكوين المعقد:



حيث M^{+n} هو الأيون المعدني، و H_4Y هو EDTA (يُكتب بهذا الشكل للدلالة على الصيغة غير المتأينة).

جهد القطب الدال (Indicator Electrode Potential)

يمكن التعبير عن جهد القطب الدال (E_{Ind}) باستخدام معادلة نيرنست، حيث يتم ربطه بتركيز الأيون المعدني الحر (M^+) الذي لم يرتبط بعد بالمعقد، لكن يتم تعقيد العلاقة من الناحية العملية بعامل التكوين.

$$E_{Ind} = E^0_{Ind} - \frac{0.05916}{z} \log \frac{1}{[M]}$$

٥.٢.٣ معايرة الأكسدة والاختزال (Titration Redox)

في معايرات الأكسدة والاختزال (Titrations Redox)، يتم استخدام قطب البلاتين (Electrode Pt) كقطب دال (Electrode Indicator) للعديد من أنظمة الأكسدة والاختزال (Systems Oxidation–Reduction). القطب المرجعي (Electrode Reference): يمكن أن يكون قطب $Cl^-/AgCl/Ag$ أو قطب الكالوميل المشبع (SCE).

جهد الخلية (Potential Cell): يُعبّر عن جهد الخلية الكلي على النحو التالي:

$$E_{cell} = E_{Red/Ox} - E_{SCE}$$

حيث $E_{Red/Ox}$ هو الجهد اللحظي لنظام الأكسدة والاختزال في المحلول. يمكن حساب جهد الخلية نظرياً في مراحل مختلفة من المعايرة عن طريق تحديد زوج الأكسدة والاختزال المشارك ورسم منحنى المعايرة (Curve Titration).

مثال رقم (٣) حساب pH
ما هو الرقم الهيدروجيني للمحلول عند ٢٥ درجة مئوية إذا كان جهد الخلية المقاس ٠.٧٠٣ فولت باستخدام قطب مرجعي SCE؟
الحل :
نستخدم العلاقة المشتقة لحساب pH عند استخدام قطب SCE مرجعي (بما أن $E_{SCE} = ٠.٢٤٤$ V عند $٢٥^\circ C$):
$pH = \frac{E_{Cell} + E_{Ref.}}{0.05916} ; pH = \frac{0.703 + 0.244}{0.05916} ; pH = 7.8$

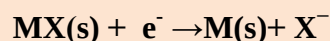
إيجاد ثابت حاصل الإذابة (Ksp)

السؤال: أوجد ثابت حاصل الإذابة (Ksp ،Product Solubility) لملح MX شحيح الذوبان إذا كان جهد الخلية عند نقطة التكافؤ ٠.١٤٩ فولت باستخدام قطب مرجعي SCE ؟

المعطى: $E^0_{M,MX/X}=0.621V$

الحل :

التفاعل الذي يتم قياسه هو تفاعل اختزال للمعدن في وجود الراسب:



الذي يتبع معادلة نيرنست:

$$E_{Cell} = E_{M,MX/X} - E_{SCE}$$

جهد الخلية (E_{Cell}) عند نقطة التكافؤ هو:

$$E_{Cell} = E^0_{M,MX/X} - 0.05916 \log(1/[M^+]) - E_{SCE}$$

نعوض معادلة نيرنست في جهد الخلية:

$$0.149 = 0.621 - 0.05916 \log(1/[M^+]) - 0.244 ; 0.149 = 0.621 + 0.05916 \log([M^+]) - 0.244$$

$$0.393 - 0.621 = 0.05916 \log [M^+] ; -0.228 = 0.05916 \log [M^+]$$

$$\text{Log}[M^+] = -3.854 ; [M^+] = 1.4 \times 10^{-4}$$

عند نقطة التكافؤ:

$$[X^-] = [M^+]$$

حساب ثابت حاصل الإذابة (Ksp):

$$K_{SP} = [X^-] [M^+]$$

$$K_{SP} = (1.4 \times 10^{-4})(1.4 \times 10^{-4})$$

$$K_{SP} = 1.96 \times 10^{-8}$$

5.3 المواد والمعدات الأساسية لمختبرات الكيمياء التحليلية

(Equipment and Materials Essential)

تعتمد مختبرات الكيمياء التحليلية (Laboratories Chemistry Analytical) على مجموعة واسعة من المواد والأجهزة لأداء قياسات دقيقة وقابلة للتكرار (measurements reproducible and precise). يوضح ما يلي المكونات الأساسية المطلوبة لتحليلات قياس الجهد والأقطاب الانتقائية للأيونات (ISEs)، بالإضافة إلى الإجراءات العامة للمعايرة.

١. الكواشف الكيميائية (Reagents Chemical)

المادة الكيميائية	الوصف والأهمية

المادة الكيميائية	الوصف والأهمية
المحاليل القياسية (Standard Solutions)	تستخدم لمعايرة (Calibrating) أجهزة قياس pH والأقطاب الانتقائية للأيونات لضمان القراءات الدقيقة.
المحاليل المنظمة (Buffer Solutions)	أساسية لمعايرة pH والحفاظ على ظروف ثابتة للأس الهيدروجيني (Stable pH Conditions) أثناء القياس.
معدلات القوة الأيونية (Ionic Strength Adjusters, ISA)	تضاف إلى محاليل العينات والمعايير للحفاظ على قوة أيونية ثابتة (Constant Ionic Strength) وتقليل تأثيرات المصفوفة (Matrix Effects). مثلة: كلوريد البوتاسيوم (KCl)، نترات الصوديوم (NaNO ₃).
المعايير (Titrants)	محاليل ذات تركيز معلوم (Known Concentration) تستخدم في معايرات قياس الجهد لتحديد تراكيز المواد التحليلية.
الماء المقطر أو منزوع الأيونات (Distilled or Deionized Water)	يستخدم لتحضير المحاليل، شطف الأقطاب، وتنظيف الأدوات الزجاجية لتجنب التلوث.

٢. الأقطاب (Electrodes)

نوع القطب	الوصف والاستخدام
أقطاب pH (pH Electrodes)	عادة ما تكون أقطاباً زجاجية أو مدمجة (combination electrodes) تستخدم لقياس نشاط أيون الهيدروجين (H ⁺).
الأقطاب الانتقائية للأيونات (ISEs)	مجموعة متنوعة من الأقطاب الانتقائية المصممة لأيونات محددة مثل Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ إلخ.
الأقطاب المرجعية (Reference Electrodes)	توفر جهداً ثابتاً (Stable Potential) للمقارنة. الأنواع الشائعة: قطب الكالوميل المشبع (SCE) وقطب الفضة/كلوريد الفضة (Ag/AgCl).
أقطاب البلاتين أو الذهب (Pt or Gold Electrodes)	تستخدم لقياس جهد الأكسدة والاختزال (ORP) (Oxidation-Reduction Potential) ومعايرات الأكسدة والاختزال (redox titrations).

٣. الأواني الزجاجية والبلاستيكية (Plasticware and Glassware)

الأكواب (Beakers): لتحضير العينات والخلط.

الدوارق الحجمية (Flasks Volumetric): للتحضير الدقيق للمحاليل القياسية.

المنصات (Pipettes): للنقل الدقيق للسوائل.

السحاحات (Burettes): لضرورة لإجراءات المعايرة.

حاويات العينات (Containers Sample): لحفظ ونقل العينات التحليلية.

٤. المعدات المخبرية الإضافية (Equipment Laboratory Additional)

الميزان التحليلي (Balance Analytical): ميزان عالي الدقة لوزن الكواشف والعينات.

خلاط مغناطيسي وقضبان تحريك (Bars Stir and Stirrer Magnetic): لضمان الخلط المتجانس أثناء المعايرة وقياسات الأقطاب.

حامل القطب (Stand Electrode): لتثبيت الأقطاب بأمان أثناء القياسات.

نظام تنظيف وتخزين الأقطاب (System Storage and Cleaning Electrode): يحافظ على أداء الأقطاب ويطيل عمرها من خلال الشطف والتخزين المناسب.

١٥.٣.١ اعتبارات طريقة قياس الجهد (Considerations Method Potentiometric)

لضمان قياسات موثوقة ودقيقة في قياس الجهد، تُعد الممارسات التالية ضرورية:

معايرة الأجهزة والأقطاب (Calibration):

- المعايرة المنتظمة باستخدام المحاليل القياسية المعتمدة.
- فحص وصيانة حالة الأقطاب.

التحكم في درجة الحرارة (Control Temperature):

- تؤثر درجة الحرارة على جهد القطب (عبر حد nF/RT في معادلة نيرنست).
- يجب قياس وتسجيل درجة حرارة العينة، واستخدام حمامات حرارية إذا لزم الأمر.

تأثيرات المصفوفة (Effects Matrix):

- يمكن أن يؤثر تركيب العينة الكيميائي على استجابة القطب.
- استخدام محاليل ISA لتثبيت القوة الأيونية وتقليل التداخل.

اختيار القطب (Selection Electrode):

- اختيار القطب الدال المناسب بناءً على الأيون أو المعامل المستهدف.

مناولة وتخزين الأقطاب (Storage and Handling):

- التعامل مع الأقطاب بحذر.
- تخزينها في المحاليل الموصى بها للحفاظ على حساسيتها ودقتها.

ضمان الجودة (Assurance Quality):

- استخدام المواد المرجعية والقياسات المتكررة.
- المشاركة في برامج المقارنات المخبرية المشتركة.

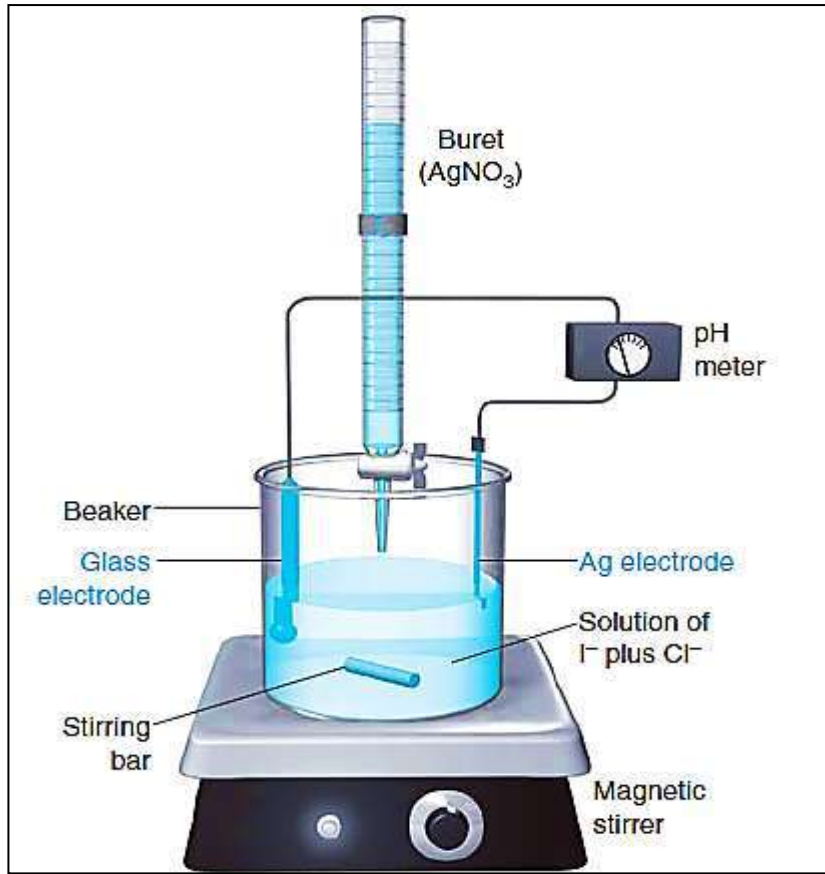
تدريب الموظفين (Training Staff):

- تدريب الأفراد على تشغيل الأجهزة، والتقنيات التحليلية، وتفسير البيانات.

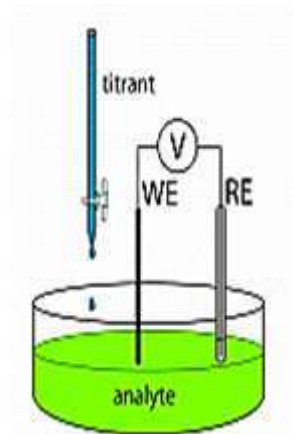
التوثيق (Documentation):

- تسجيل جميع الإجراءات والنتائج التحليلية بدقة للتتبع والتحقق.

أمثلة على الأجهزة (Instrumentation Examples)



الشكل (٢): (نظام قياس منحنى المعايرة): يوضح نظام قياس، حيث يستجيب قطب فضة للتغيرات في تركيز Ag^+ ، بينما يوفر القطب المرجعي (المُصوّر هنا كقطب زجاجي يوفر جهداً مرجعياً ثابتاً) جهداً ثابتاً للمقارنة.



الشكل (٣): (جهاز المعايرة بقياس الجهد): يُستخدم لمراقبة تغيرات الجهد أثناء إضافة المُعايير، مما يتيح تحديد نقطة التكافؤ بدقة.

٥.٤ الأقطاب المرجعية (Reference Electrodes)

٥.٤.١ تركيب القطب المرجعي

إن تركيب القطب المرجعي الجيد (RE) يجب أن يبقى ثابتاً وبدون تغير طوال فترة التجربة، وذلك لضمان توفير جهد مستقر يمكن من خلاله ضبط جهد القطب العامل (WE) بدقة. يجب أن يكون القطب المرجعي المثالي غير قابل للاستقطاب (Nonpolarizable electrode)، أي أن جهده لا يتغير بغض النظر عن مرور تيار خلاله^(٤٤) (٤٥). وينبغي أن تكون التفاعلات عند القطب المرجعي انعكاسية (Reversible) بحيث يمكن حساب الجهد باستخدام معادلة نرنست (Nernst equation)، كما يجب أن يمتلك القدرة على استعادة جهده بعد تعرضه لإجهاد تيارى. وهذا يتطلب أن يعمل القطب المرجعي كمصدر أو مصرف لتيارات صغيرة ناتجة عن عيوب في تصميم أجهزة البوتنشيوستات (Potentiostat) أو الجلفانوستات (Galvanostat)، دون أن يظهر أي تغير في جهده طوال فترة التجربة.

٥.٤.١.١ اختيار القطب المرجعي (Selecting a Reference Electrode)

هناك العديد من الاعتبارات التي يجب أخذها في الحسبان عند اختيار القطب المرجعي المناسب للتجربة. يجب أن يمنع التصميم التجريبي الجيد حدوث تفاعلات غير مرغوبة بين الأنواع الأيونية الموجودة في الإلكتروليت ومواد القطب المرجعي.

► على سبيل المثال، قد تترسب الأنواع الأيونية ضعيفة الذوبان داخل الحاجز المسامي (frit)، مما يؤدي إلى انسداده وزيادة جهد الوصلة (Junction potential).

► كما أن بعض الأنواع الموجودة في الخلية الكهروكيميائية قد تتداخل مع أداء القطب المرجعي عبر تسميم عملية الأكسدة-الاختزال المسيطرة (مثل تحفيز الهيدروجين)، أو عبر زيادة ذوبانية الزوج المرجعي (مثل $\text{Ag}|\text{AgCl}$).

► يجب أيضاً أخذ ظروف الخلية مثل الضغط ودرجة الحرارة بعين الاعتبار، إذ أن اتزان الزوج الأكسدة-الاختزال يعتمد على هذه العوامل. ويمكن أن تسمح متطلبات الزمن باستخدام قطب مرجعي أقل متانة، بشرط أن يبقى مستقرًا طوال فترة القياس.

► أحد الخيارات التي توفر مرونة أكبر هو استخدام وصلة مزدوجة (Double junction) أو جسر ملحي (Salt bridge) لعزل القطب المرجعي عن القطب العامل.

ومع ذلك، هناك عدة أنواع من الأقطاب المرجعية متاحة للاستخدام في التجارب الكهروكيميائية. وفيما يلي سيتم وصف العناصر الأساسية لبناء قطب مرجعي مستقر، مع تقديم بعض النصائح حول معايرته وصيانته.

التحويل بين مقاييس الجهد المائي (Converting between Aqueous Potential Scales)

غالبًا ما يكون من المفيد مقارنة جهود الخلايا المقاسة تجريبيًا. ولهذا الغرض، يُستخدم جدول تحويل (Table 4.1) يوضح كيفية التحويل بين المقاييس المرجعية المختلفة.

⁴⁴ Timothy J. Smith and Keith J. Stevenson, 2007, chapter 4, Handbook of Electrochemistry.

⁴⁵ A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical Methods, 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 2001, p. 22.

٥.٤.١.٢ المكونات الأساسية للقطب المرجعي (Basic Components of a Reference Electrode)

تتكون جميع الأقطاب المرجعية من أربعة أجزاء أساسية:

- (١) الجسم (Body). (٢) الختم العلوي (Top seal). (٣) الوصلة (Junction). (٤) المكون الفعّال للقطب (Active component).

يمكن تبديل العديد من هذه العناصر وتكييفها لتلبية ظروف تجريبية متنوعة، إلا أن المكون الفعّال هو الذي يحدد الجهد المرجعي للقطب.

جدول (١): تحويلات مقاييس الجهد المرجعي المائي (Aqueous RE Potential Scale Conversions)

Reference Electrode (RE)	Potential vs. SHE (V)	Notes	
Standard Hydrogen Electrode (SHE)	0.000	Defined as zero at all temperatures	
Normal Hydrogen Electrode (NHE)	0.000	Same as SHE, but practical implementation	
Saturated Calomel Electrode (SCE)	+0.241	Hg ₂ Cl ₂ in saturated KCl; widely used but temperature sensitive	
Ag	AgCl (saturated KCl)	+0.197	Common aqueous RE; potential depends on chloride concentration
Ag	AgCl (3 M KCl)	+0.210	Often used in voltammetry; slightly higher potential than saturated
Ag	AgCl (1 M KCl)	+0.235	Potential increases as chloride concentration decreases
Hg	Hg ₂ SO ₄ (saturated K ₂ SO ₄)	+0.640	Used in specialized aqueous systems
Hg	HgO (saturated KOH)	-0.098	Used in alkaline media; less common

أ-مادة الجسم (Body Material)

المادة المستخدمة لصنع أنبوب أو جسم القطب المرجعي يجب أن تتحمل ظروف الاستخدام وكذلك عملية التصنيع. وهذا يستبعد عادةً استخدام البلاستيك في معظم أقطاب الهيدروجين، وكذلك استخدام الزجاج (Glass) أو Vycor في المحاليل القلوية الشديدة أو في محاليل حمض الهيدروفلوريك (HF). ويعرض الجدول (٢) الاستقرار الكيميائي العام لبعض المواد الشائعة الاستخدام في صناعة الأقطاب المرجعية.

ب-الختم العلوي (Top Seal)

وجود ختم في الجزء العلوي من القطب المرجعي (RE) يؤثر على أداء القطب بعدة طرق.

- إن الختم المحكم المقاوم للتسرب (Air-tight, leak-proof seal) يُستخدم في بعض أنواع أقطاب الهيدروجين للاحتفاظ بغاز الهيدروجين، كما يقلل من تدفق محلول الملاء عبر الوصلة عند قاعدة القطب المرجعي ويمنع

تبخر محلول الملء. أما الختم غير المحكم (Leaky seal) فيؤدي إلى العكس، ويجب استخدامه فقط مع محاليل ملء مشبعة.

(1) الختم البلايني-الزجاجي (Platinum-glass seal)

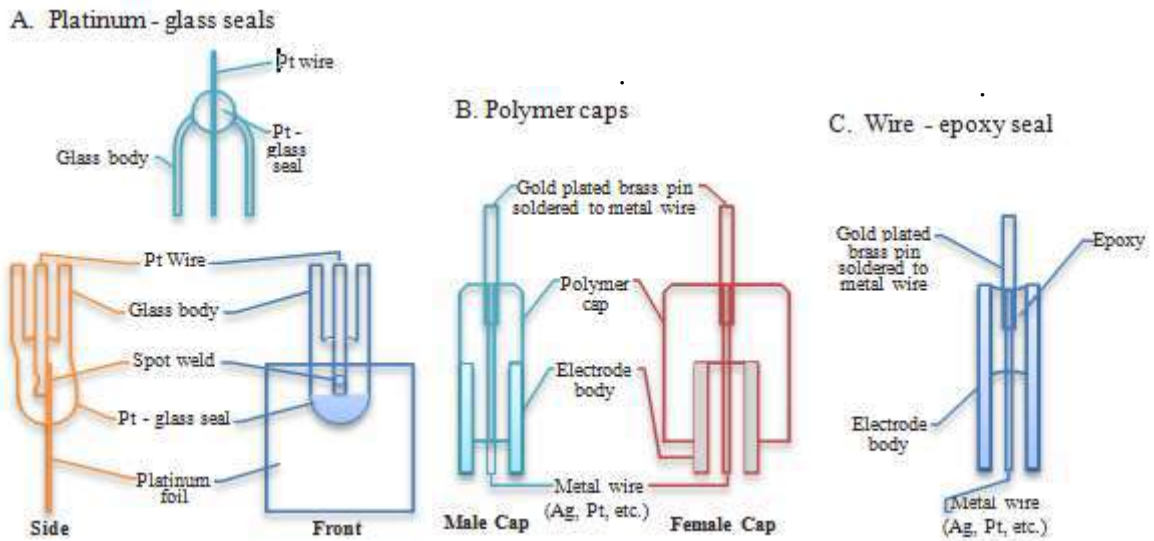
يمكن تصنيع ختم بلايني-زجاجي باستخدام زجاج لين (Flint glass) ومشعل بروبان. أما الزجاج البوروسيليكاتي (مثل Pyrex) عند استخدامه مع البلاين فينطلب لهبًا أكثر حرارة ويعطي ختمًا ضعيف الجودة^(٤٦). إذا كان هذا النوع من الختم مطلوبًا، فيجب أن يتم بمساعدة نافخ زجاج محترف. يجب أن يكون الختم البلايني-الزجاجي محكمًا ومقاومًا للتسرب. ويوضح الشكل (A٤) مثالين لهذا النوع من الأختام.

(2) الغطاء البوليمري (Polymer cap)

يمكن تصنيع غطاء بوليمري باستخدام سلك معدني يتم تثبيته بالقوة داخل قطعة مصنعة من التفلون (Teflon) أو بوليمر آخر، بحيث يمكن تركيبه على القطر الداخلي (غطاء ذكري male cap) أو الخارجي (غطاء أنثوي female cap) لأنبوب زجاجي أو بوليمري كما هو موضح في الشكل (B٤).

- ▶ يمكن جعل هذا النوع من الأختام محكمًا باستخدام حلقة O-ring في نهاية قطعة التفلون.
- ▶ يجب الحذر من تطبيق قوى عالية على القطر الداخلي للأنبوب الزجاجي، لأن ذلك قد يسبب إجهادات ناتجة عن عملية القطع.

- ▶ عملية Fire polishing قد تنتج فتحة غير دقيقة يصعب جعلها محكمة ضد التسرب.
- ▶ في الأقطاب التي يتطلب فيها وجود منفذ تهوية لإنتاج قطب مرجعي "متسرب" (Leaky reference electrode)، يمكن تصميم هذا النوع من الأختام ليلبي هذه المتطلبات.
- ▶ كما أن هذا النوع من الأختام يسهل عملية إعادة ملء القطب المرجعي، حيث يعمل كمنفذ تعبئة.



الشكل (٤): أنواع الأختام العلوية في الأقطاب المرجعية

⁴⁶ R. Barbour, Glassblowing for Laboratory Technicians, Pergamon Press: Oxford, 1978, pp. 122-131.

- ▶ الأختام البلاتينية-الزجاجية (Platinum–glass seals)
- ▶ الأغشية البوليمرية (Polymer caps)
- ▶ الأختام السلكية-الإيبوكسي (Wire–epoxy seals)
- ▶ (c) الختم السلكي-الإيبوكسي (Wire–epoxy seal)

والختم السلكي-الإيبوكسي، الموضح في الشكل (4)، يُعد نوعًا بسيطًا وسريعًا ومنخفض التكلفة من الأختام المستخدمة في الأقطاب المرجعية (REs). هذا النوع من الأختام محكم ضد التسرب (Leak proof)، إلا أن هناك بعض المخاوف المرتبطة به، إذ قد تنبعث أو تُرشح بعض المواد المتطايرة من الإيبوكسي، والتي قد تكون كهروفعالة (Electroactive) أو قد تغطي السطح الفعّال للقطب، مما يؤثر على أدائه. كما أن هذا النوع من الأختام يجعل عملية تغيير محلول الملء صعبة، حيث يتطلب إزالة الوصلة ما لم يكن هناك منفذ تعبئة مدمج في القطب المرجعي.

جدول (٢): توافق مواد جسم القطب المرجعي مع المذيبات

Body material		Acids			Bases Organics						
		Organic	Inorganic	Aromatics	Ketones	Aldehydes	Ethers	Amines	Halogenated	Aliphatic	
Halogenated	PTFE										
Polytetrafluoro-ethylene	Teflon®	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Perfluoro (ethylene-propylene)	FEP	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
copolymer	Teflon®										
Polychlorotri-fluoroethylene	PCTFE	A	A	A	A	A	A	B	A	B	A
	Kel-F®										
Fluoroelastomer	Viton®	B	B	B	A	C	B	C	B	B	A
Polyolefins											
Polypropylene	PP	B	B	A	C	B	B	C	A	B	B
Polyethylene	LDPE	B	B	B	C	B	B	B	B	B	B
	HDPE	B	B	B	C	B	B	B	B	B	B
Polyacetal	Delrin®	C	C	C	A	A	A	A	B	B	A

A: acceptable; B: not all members of class acceptable; C: not acceptable.

هذا الجدول يوضح مدى الاستقرار الكيميائي (Chemical stability) لمواد مختلفة تُستخدم في صناعة جسم القطب المرجعي (Body material) عند تعرضها لأنواع متعددة من المذيبات: الأحماض (Acids)، القواعد (Bases)، والمركبات العضوية (Organics) مثل الأروماتيات (Aromatics)، الكيتونات (Ketones)، الألدهيدات (Aldehydes)، الإثيرات (Ethers)، الأمينات (Amines)، المركبات الهالوجينية (Halogenated)، والأليفاتيات (Aliphatic). ويُستخدم الترميز التالي:

- A: متوافق تمامًا (Excellent compatibility).
- B: متوافق جزئيًا (Moderate compatibility).
- C: غير متوافق أو ضعيف (Poor compatibility).

جـ-الوصلة (Junction)

تعمل الوصلة على فصل محلول الملء الداخلي (Internal filling solution) للقطب المرجعي عن الإلكتروليت الخارجي (External electrolyte) في الخلية الكهروكيميائية.

► في بعض الحالات، لا تُستخدم وصلة على الإطلاق إذا كان محلول الملاء مشابهًا بدرجة كبيرة للإلكتروليت الخارجي. وفي حالات أخرى، يُستخدم وصلة مزدوجة (Double junction) لمنع اختلاط الأنواع غير المتوافقة بين القطب المرجعي والخلية الكهروكيميائية. وسيتم تناول الوصلات بمزيد من التفصيل لاحقاً.

(١) وصلة من Vycor أو البولي إيثيلين أو التفلون (Vycor, Polyethylene, or Teflon frit)

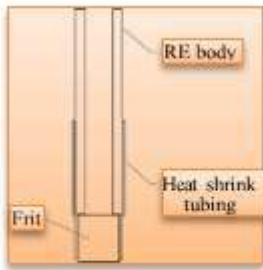
يمكن تثبيت مادة الوصلة (frit) بجسم القطب باستخدام أنبوب حراري قابل للانكماش (Heat shrink tubing). يجب أن تكون درجة حرارة الانكماش منخفضة بما يكفي لتجنب إتلاف مادة الوصلة أثناء عملية الإغلاق. هذا النوع من الوصلات موضح في الشكل (A٥).

(٢) الوصلة السيراميكية (Ceramic junction)

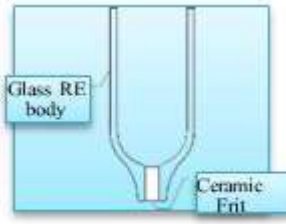
يمكن تثبيت وصلة سيراميكية (Ceramic frit) داخل جسم زجاجي للقطب المرجعي باستخدام تقنيات النفخ الزجاجي القياسية. يجب أن تُثبت القطعة السيراميكية بإحكام داخل الزجاج دون وجود فراغات جانبية، وإلا فإن المحاليل ستتجاوز السيراميك. هذا النوع من الوصلات، الموضح في الشكل (B٥)، يتميز بمعدل تسرب منخفض جداً.

(٣) الصوف الزجاجي، لب السليلوز، أو الأجار (Glass wool, Cellulose pulp, or Agar)

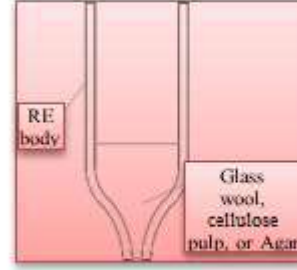
يمكن ملء أو إدخال مواد مثل الصوف الزجاجي أو لب السليلوز أو الأجار في نهاية ضيقة من جسم القطب المرجعي كما هو موضح في الشكل (C٥). يمكن التحكم في معدل التسرب (Leak rate) عن طريق تغيير نوع المادة المستخدمة وكذلك كثافتها.



A. Vycor, polyethylene, or teflon frit

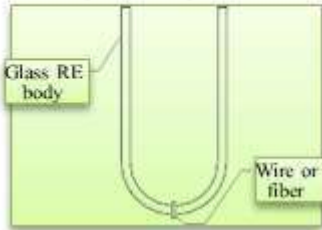


B. Ceramic junction

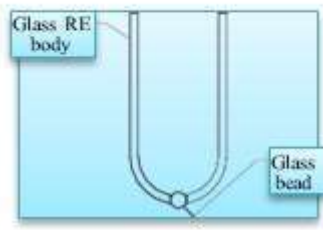


C. Glass wool, cellulose pulp, or agar

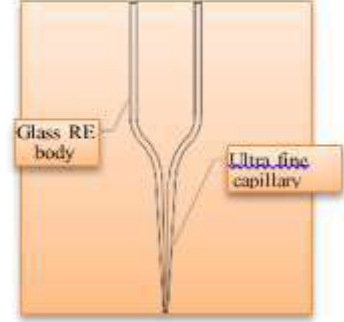
D. Platinum, quartz, or asbestos fiber



E. Cracked glass bead

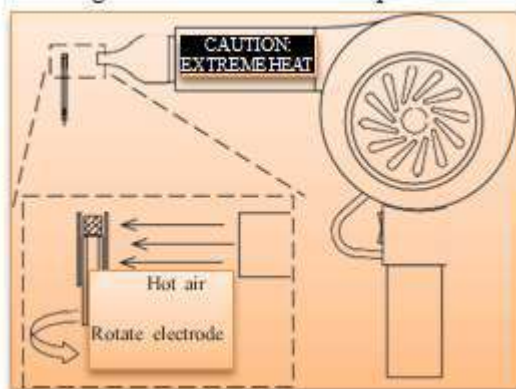


F. Luggin capillary

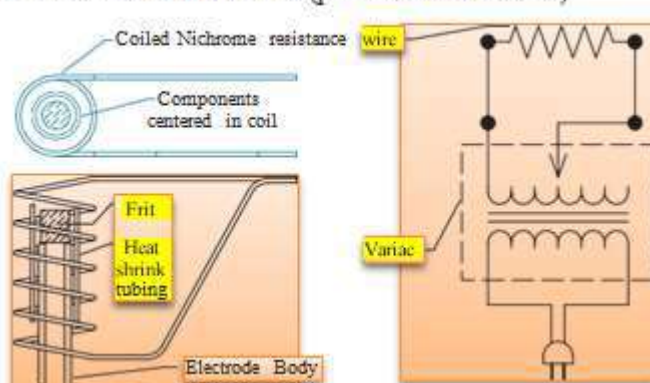


الشكل (٥): أنواع وصلات الأقطاب المرجعية: (أ) فيكور، أو البولي إيثيلين، أو فريت التيفلون؛ (ب) وصلة سيراميكية؛ (ج) صوف زجاجي، أو صوف السليلوز، أو أجار؛ (د) ألياف البلاتين، أو الكوارتز، أو الأسبستوس؛ (هـ) خرز زجاجي منشقق؛ (و) شعري لوجن.

A. Heat gun with concentrator adapter



B. Nichrome resistance wire (powered with a variac)



الشكل (٦): طرق مقترحة لتقليص أنابيب الانكماش الحراري: (أ) مسدس حراري مع محول تركيز؛ (ب) سلك مقاومة من النيكل والكروم (يعمل بمحول تيار متردد).

(٤) سلك بلاتيني، كوارتز، أو ألياف الأسبستوس (Platinum wire, quartz, or asbestos fiber)

يمكن تكوين ختم غير محكم (Imperfect seal) بين الألياف أو السلك وجسم القطب المرجعي الزجاجي. هذا الختم يعمل كمسار تسرب يسمح لمحلول الملء الداخلي بالتفاعل مع الإلكتروليت الخارجي في الخلية الكهروكيميائية^(٤٧).

(٥) خرزة زجاجية متشققة (Cracked glass bead)

يتم تصنيع هذا النوع من الوصلات عبر صهر خرزة زجاجية في ثقب بجسم زجاجي للقطب المرجعي باستخدام مشعل، ثم إحداث شق عند منطقة الاتصال، مما يؤدي إلى تكوين وصلة خرزة زجاجية متشققة.

(٦) شعيرة لوغن (Luggin capillary)

يمكن تصنيع شعيرة لوغن عبر سحب أنبوب شعري دقيق عند نهاية جسم زجاجي للقطب المرجعي. قطر الشعيرة يحدد سرعة تسرب محلول الملء من القطب المرجعي.

إحكام الوصلات بجسم القطب باستخدام أنابيب الانكماش الحراري (Sealing junctions to the RE body with heat shrink tubing)

يمكن استعادة أنبوب الانكماش الحراري إلى قطره الأدنى عبر تعريضه بعناية للحرارة. يمكن تحقيق ذلك باستخدام فرن، أو مسدس هواء ساخن، أو ملف من سلك النيكروم. يجب الحذر من تسخين محلول الملء بشكل مفرط، إذ قد يحدث غليان موضعي يؤدي إلى ضغط مرتفع داخل القطب. كما أن الحرارة الزائدة قد تجعل أنبوب الانكماش هشاً أو تؤدي إلى ذوبان مادة الوصلة (frit)، مما يغلق المسام ويدمر وظيفتها.

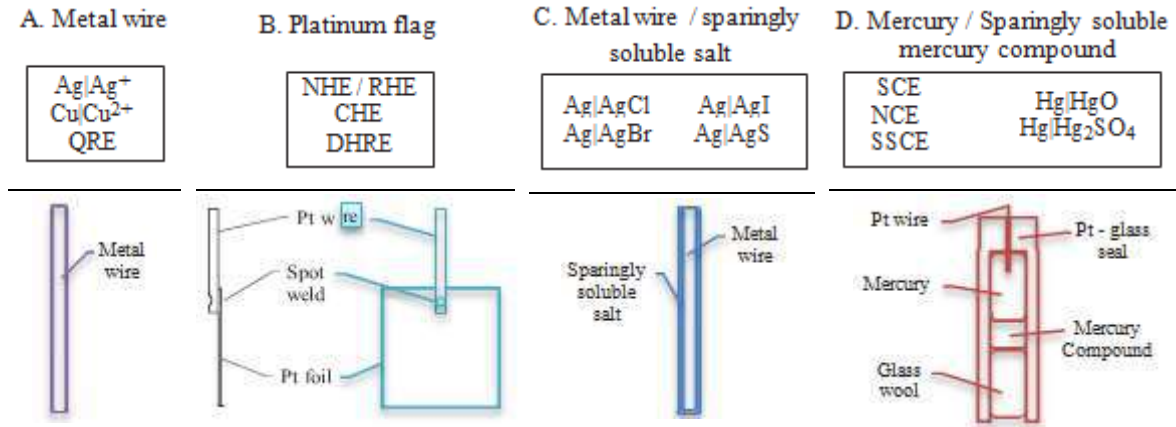
⁴⁷ D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. L. Roberts Jr., Electrochemistry for Chemists, 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 1995, p. 179.

٥.٤.٢ المكوّن الفعّال للقطب المرجعي (Active component of RE)

المكوّن الفعّال في القطب المرجعي هو الذي يحدد الجهد الأساسي (Baseline potential) الذي يطرره القطب المرجعي. تفاصيل هذا المكوّن موضحة في الشكل (٧)، وسيتم مناقشتها في الأقسام التالية من هذا الفصل.

جدول (٣): بيانات استعادة أنابيب الانكماش الحراري (Heat shrink recovery data)

البوليمر (Heat shrink polymer)	درجة حرارة الاستعادة ± °C (%)
Teflon® (PTFE)	340 °C
FEP	190 °C
Fluoroelastomer (Viton®)	175 °C
Polyolefin	100 °C



الشكل (٧): المكون النشط للقطب المرجعي: (أ) سلك معدني؛ (ب) علم بلاتيني؛ (ج) سلك معدني/ملح قليل الذوبان؛ (د) زئبق/مركب زئبق قليل الذوبان

٥.٥ تفاصيل الأقطاب وتصنيعها (Electrode Details and Fabrication)

٥.٥.١ أقطاب الهيدروجين (Hydrogen Electrodes)

العملية الكهروكيميائية المسيطرة: (Controlling redox process)
 $2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$

$$E^\circ \text{ Pt} | H_2, H^+ = 0.0000 ; V$$

يُعتبر القطب الهيدروجيني العادي (Normal Hydrogen Electrode, NHE) أو القطب الهيدروجيني القياسي (Standard Hydrogen Electrode, SHE) هو المرجع الأساسي لجميع جهود الاختزال القياسية في الكيمياء الكهروكيميائية، حيث يُعطى جهده القياسي (E°) قيمة ٠.٠٠٠٠ فولت عند جميع درجات الحرارة وفقاً للاتفاقية الدولية. وبحسب التعريف، يجب أن يكون ضغط غاز الهيدروجين مساوياً لـ ١ atm، وأن تكون فعالية أيونات الهيدروجين مساوية لـ ١. إلا أن تحقيق هذه الشروط بدقة أمر صعب تجريبياً، لذلك غالباً ما تُستخدم تراكيز

أقل من الأحماض، كما يُستخدم ضغط أعلى قليلاً لغاز الهيدروجين لأسباب عملية. نتيجة لذلك، ينحرف جهد القطب المرجعي للهيدروجين عن القيمة المثالية (0.000 V)، لكن يمكن حساب هذا الانحراف باستخدام معادلة نرنست (Nernst equation) كما يلي:

$$E_{Pt|H_2H^+} = E_{Pt|H_2H^+} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_H}{\sqrt{P_{H_2}}} \quad (1)$$

حساب قيمة pH المرتبطة بالضغط (Pressure correction for pH):

$$P_{H_2} = P_{barometric} - P_{H_2O} + (4.2 \times 10^{-5})h \quad (2)$$

حيث:

- (h): عمق إدخال غاز الهيدروجين في المحلول (بوحدة mm).
- ($P_{barometric}$): الضغط الجوي (atm).
- (P_{H_2O}): الضغط الجزئي لبخار الماء، ويمكن تقديره في المحاليل المخففة بأنه يساوي ضغط بخار الماء النقي.
- القيم الخاصة بـ (P_{H_2O}) مدرجة في الجدول (٤).

٥.٥.١.١ المكوّن الفعّال لأقطاب الهيدروجين (Active component for hydrogen electrodes)

الجسم الفعّال للقطب الهيدروجيني القياسي (NHE) يكون عادةً عبارة عن رقائق بلاتين مطلية بالبلاتين (Platinized platinum foil)، لكن يمكن استخدام أي مادة قادرة على تحفيز تفاعلات الهيدروجين. من البدائل الممكنة:

▶ رقائق ذهب مطلية بالبلاتين (Platinized gold foil).

▶ ذهب مطلي بالبلاديوم (Palladized gold).

▶ رقائق بلاتين عادية.

يُستخدم البلاديوم (Pd) أحياناً كعامل حفاز نظراً لقدرته العالية على امتصاص الهيدروجين في بنيته البلورية مقارنة بالبلاتين. هذه الخاصية مفيدة لأنه يمكن تشبييع البلاديوم بالهيدروجين مسبقاً قبل القياس، مما يُغني عن الحاجة إلى مصدر خارجي لغاز الهيدروجين أثناء التجربة.

أما أسطح البلاتين غير المطلية (Unplatinized platinum surfaces) فيمكن استخدامها، لكنها تبقى فعّالة لفترة قصيرة فقط (عادةً بضع ساعات). ويجب أن يكون ترسيب البلاتين على السطح معتدلاً، إذ أن الترسيب الثقيل يؤدي إلى قطب بطيء الاستجابة (Sluggish electrode).

جدول (٤): الضغط الجزئي لبخار الماء من ٠ إلى ١٠٠ °C

t (°C)	P_{H_2O} (atm)	t (°C)	P_{H_2O} (atm)	t (°C)	P_{H_2O} (atm)
0	6.0330×10^{-3}	30	4.1900×10^{-2}	70	0.30768
10	1.2120×10^{-2}	40	7.2849×10^{-2}	80	0.46754
20	2.3082×10^{-2}	50	0.12183	90	0.69200
25	3.1276×10^{-2}	60	0.19671	100	1

$$P_{H_2O} = (1 \times 10^{-8})t^4 - (3 \times 10^{-7})t^3 + (4 \times 10^{-5})t^2 + (1 \times 10^{-4})t + 7 \times 10^{-3}.$$

حيث (t) هي درجة الحرارة بالـ °C.

الجدول (٥): وصفات التبلاتين (البلاتين) للطبقة المشبعة

	I	II	III
Chloroplatinic acid	0.072 M (3.5%)	0.072 M (3.5%)	0.042 M (2%)
Lead acetate trihydrate	1.3×10^{-4} M (0.005%)	1.3×10^{-4} M (0.005%)	—
Hydrochloric acid	—	2 M	2 M
Current density (mA/cm ²)	30	30	10^{-20}
Deposition time (min)	5	5	10^{-20}
Deposit color	Very black	Very black	Light gray to golden

ملحوظة: يتطلب كل الوصفات التحريك المستمر.

خطوات تحضير قطب الهيدروجين (Preparation Electrode Hydrogen)

يتطلب تحضير قطب الهيدروجين (البلاتين الأسود) دقة لضمان عمله كمحفز فعال:

أ- **التنظيف:** نظف قطب البلاتين بحمض الكروميك الساخن (acid chromic hot)، ثم اشطفه بالماء المقطر.

ب- **الطلاء (Plating):** اطلّ البلاتين بالبلاتين الأسود (black platinum) من محلول (٣ غ حمض كلوروبلاتينيك + ٢٥ مغ خلاص الرصاص / ١٠٠ مل ماء) باستخدام بطارية ٤ V ومقاومة قابلة للتعديل.

ج- **فحص السماكة:** تأكد من أن طبقة البلاتين الأسود المترسبة رقيقة، حيث أن الطبقات السميكة تؤدي إلى ضعف أداء القطب.

د- **إزالة الكلور:** أزل الكلور المتبقي عن طريق التحليل الكهربائي (electrolysis) في ٠.٢٥ M حمض الكبريتيك (0.25 M H₂SO₄) لمدة ٣٠ دقيقة، ثم اشطفه بالماء المقطر.

هـ- **التخزين:** خزّن الأقطاب في الماء المقطر وتجنب ملامستها بالأصابع.

(أ) تجهيز القطب Electrode preparation

تنظيف قاعدة البلاتين Cleaning a platinum substrate^(٤٨)

يتم نقع قاعدة البلاتين في حامض "أكوا ريجيا" بنسبة ٥٠% (حمض النيتريك المركز ١:٣ مع حمض الهيدروكلوريك) لبضع دقائق، ثم يشطف بالماء المقطر. بعدها، يُوضع في حمض النتريك المركز لبضع دقائق، ثم يُغسل مرة أخرى بالماء المقطر. قبل التبلاتين، يتم تمرير القاعدة بين قيمة —١.٠ و ٠ فولت (نسبة إلى NHE) في حمض الكبريتيك المخفف (٠.١ م).

تبلاتين القاعدة Platinizing substrate:

هناك عدة طرق لتطبيق طبقة البلاتين على الأقطاب. الطريقتان الأوليان تتضمن إضافة الرصاص إلى الوصفة، حيث يعمل الرصاص كمادة مساعدة تعطي ترسيباً أكثر سواداً وتساعد على التصاق جيد بالقاعدة. إذا كان وجود الرصاص

⁴⁸ G. J. Hills, D. J. G. Ives, in Reference Electrodes, D. J. G. Ives, G. J. Janz, Eds., Academic Press: New York, 1961, p. 107.

مشكلة، يمكن إزالته^(٤٩) بنقعه في محلول حمض كلوروريك بنسبة ١ م، مع وجود هواء، لمدة ٢٤ ساعة. والطريقة الأخيرة لا تحتوي على الرصاص، وتؤدي إلى ترسيب رمادي إلى ذهبي. أي من الطرق الثلاثة المذكورة في الجدول (٥) مقبولة لصناعة قطب الهيدروجين.

(ب) التخزين Storage : يجب تخزين الأقطاب المبلاتينية في الماء المقطر، وعدم تركها تتعرض للهواء مباشرة لأنها بسرعة تدمر النشاط التحفيزي، مما يتطلب إعادة تبلاتينها.

(ج) التجديد Renewal : يمكن تجديد الأقطاب المبلاتينية عن طريق إزالة الطبقة القديمة من البلاتين باستخدام "أكوا ريجيا" بنسبة ٥٠%، ثم تنظيفها وإعادة تبلاتينها كما هو موضح أعلاه.

(د) تنقية الهيدروجين وامتلاؤه مسبقاً (°°) H₂ purification and presaturation

نقاء مصدر الهيدروجين يؤثر على جهد القطب، حيث يمكن أن يسبب تسمم مواقع التحفيز (مثل CO و CO₂) أو يغير التفاعلات التي تتم على القطب (مثل الأكسجين). ويمكن تنقية الهيدروجين باستخدام سلسلة من المرشحات، تشمل إزالة الأكسجين و ثاني أكسيد الكربون، بالإضافة إلى فلتر للجسيمات.

(أ) إزالة الأكسجين O₂ removal

محفز إعادة التفاعل Recombination catalyst: يُستخدم محفز لإعادة دمج شوائب الأكسجين مع الهيدروجين لتكوين الماء. أحد الأمثلة هو محفز البلاتين الذي يعمل في درجة حرارة الغرفة ومتوافر تجارياً.

المعدن المختزل التضحيوي Sacrificial reduced metal

يؤكد الحشوة المعدنية التضحية في وجود الأكسجين، حيث يُحتجز الأكسجين على شكل أكسيد معدني صلب. عادةً يجب تشغيل هذه الأنظمة عند درجات حرارة مرتفعة لتعزيز سرعة الحركة، مثل النحاس المختزل الذي يتطلب درجة تشغيل بين ٤٥٠ و ٧٠٠ °م. يوضح مثال على ذلك في الشكل 8A.

(ب) إزالة ثاني أكسيد الكربون CO₂ removal

يمكن إزالة ثاني أكسيد الكربون من تيار غاز الهيدروجين باستخدام أنبوب زجاجي مملوء بحبيبات KOH، كما هو موضح في الشكل 8 B تعمل هذه الطريقة بكفاءة أكبر إذا استُخدمت بعد نظام إزالة الأكسجين من نوع إعادة الاتحاد، لأن وجود الماء في الغاز الخارج يزيد من ذوبانية ثاني أكسيد الكربون في الطبقة الرقيقة من الماء على سطح حبيبات KOH.

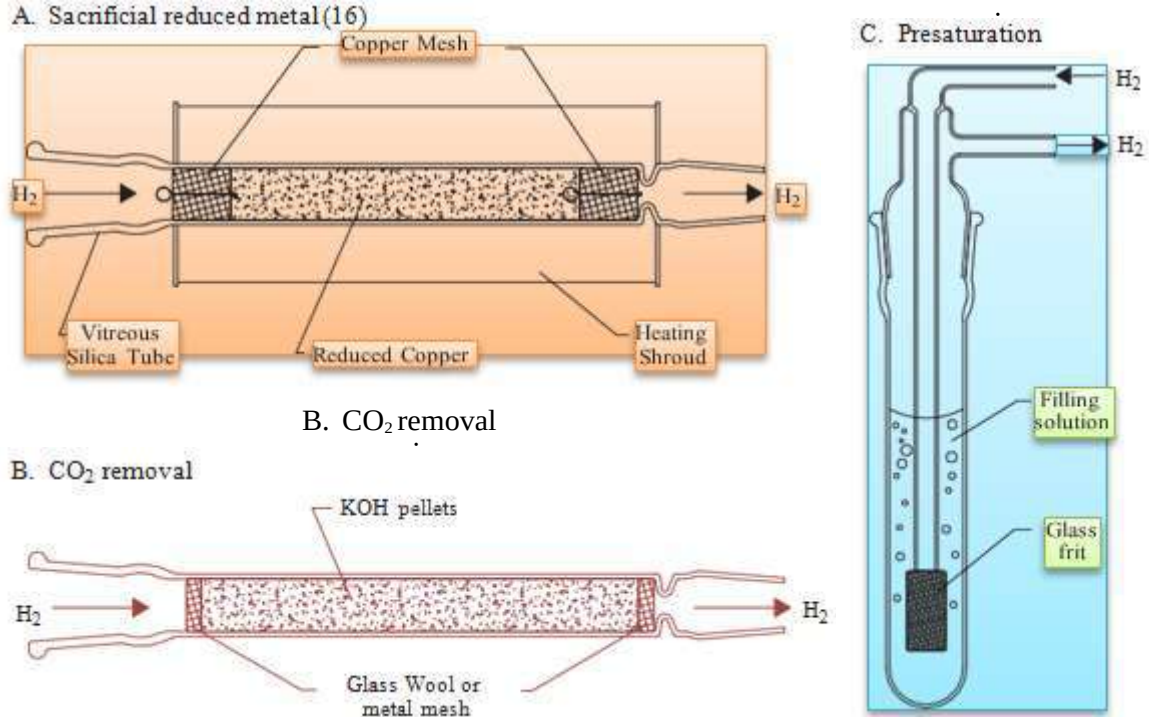
(ج) التشبع المسبق Presaturation

إذا استُخدم الهيدروجين الجاف في القطب المرجعي (RE)، فإن الغاز الفقاعي سيؤدي تدريجياً إلى زيادة تركيز الإلكتروليت بسبب الماء المذاب في تيار الهيدروجين الخارج. ولتقليل ذلك، يمكن تشبع تيار الهيدروجين مسبقاً قبل

⁴⁹ A. M. Feltham, M. Spiro, Chem. Rev. 71, 177 (1971). R. G. Bates, Determination of pH Theory and Practice, 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 1973, p. 292

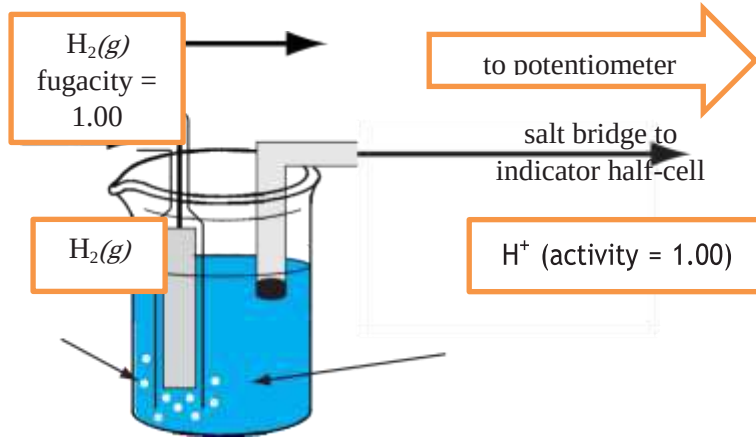
⁵⁰ G. J. Hills, D. J. G. Ives, op. cit., pp. 93

إدخاله إلى القطب المرجعي، وذلك بتمريره عبر حجرة مملوءة بنفس الإلكتروليت المستخدم في القطب، كما هو موضح في الشكل ٨.C.



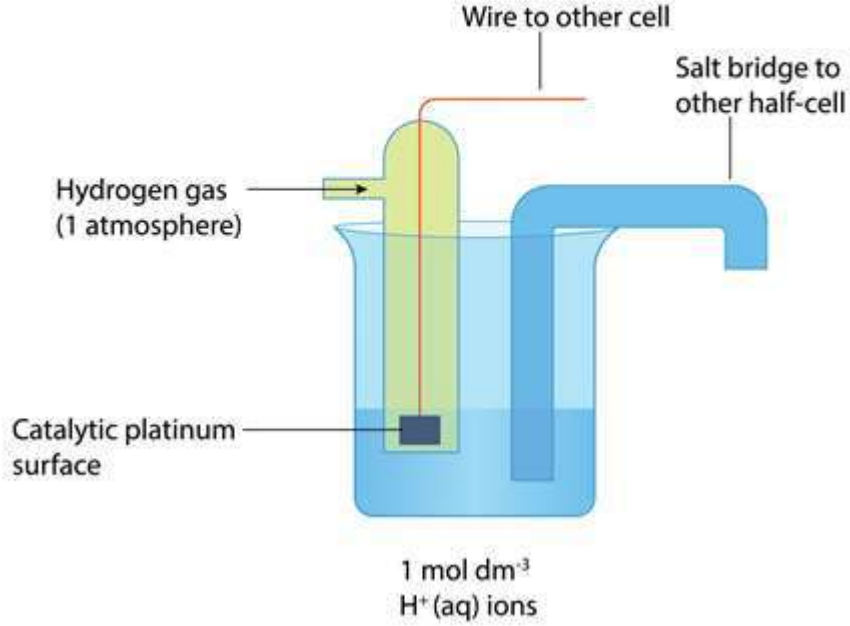
الشكل (٨): تنقية الهيدروجين والتشبع المسبق: (A) معدن مختزل تضحوي ؛ (B) إزالة ثاني أكسيد الكربون؛ و (C) التشبع المسبق.

ملاحظة القياس: أثناء القياسات، يتم تزويد غاز الهيدروجين من أسطوانة غاز مضغوط. يوصى بالحفاظ على قطبين للمقارنة والتحقق المتبادل من القراءات.



الشكل (٩): رسم تخطيطي يوضح قطب الهيدروجين القياسي.

STANDARD HYDROGEN ELECTRODE



تحديد جهد نصف الخلية المجهول $E^0_{half-cell}$ باستخدام القطب المرجعي القياسي (الهيدروجين)

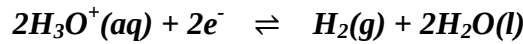
مثال: خلية الزنك مع الهيدروجين (SHE)

نصف تفاعل الأكسدة (half-reaction oxidation):



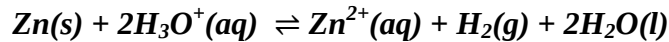
نصف تفاعل الاختزال (half-reaction reduction):

reduction half-reaction:



التفاعل الكلي للخلية (reaction cell overall):

overall (cell) reaction:



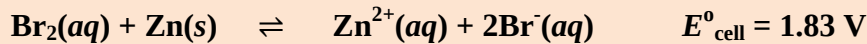
مثال رقم (٩)

حساب جهد نصف خلية مجهول $E^0_{half-cell}$ من E^0_{cell}

المسألة: خلية فولتية تستضيف تفاعل بين البروم المائي ومعدن الزنك. الجهد القياسي للخلية $E^0_{cell} = 1.83$

V ، وجهد الاختزال القياسي للزنك $E^0_{zinc} = -0.76$

التفاعل:



المطلوب: احسب $E^0_{bromine}$ (جهد اختزال البروم).

الحل :

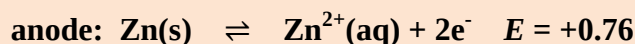
الخطوة: التفاعل تلقائي (spontaneous) لأن E^0_{cell} موجب.

الزنك (Zn): يتأكسد (Oxidized) → المصعد (Anode).

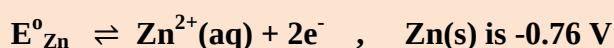
البروم (Br_2): يختزل (Reduced) → المهبط (Cathode).

الحساب:

نصف تفاعل المصعد (أكسدة):



تطبيق معادلة جهد الخلية:



$$E^0_{\text{cell}} = E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}} = 1.83 = E^0_{\text{bromine}} - (-0.76)$$

التعويض والحل لـ E^0_{bromine} :

$$E^0_{\text{bromine}} = 1.86 - 0.76 = 1.07 \text{ V}$$

٥.٥.١.٢ القطب الهيدروجيني العادي (NHE) والقطب الهيدروجيني القابل للعكس (RHE)

Normal Hydrogen Electrode (NHE) and Reversible Hydrogen Electrode (RHE)

(أ) محاليل الملء Filling solutions

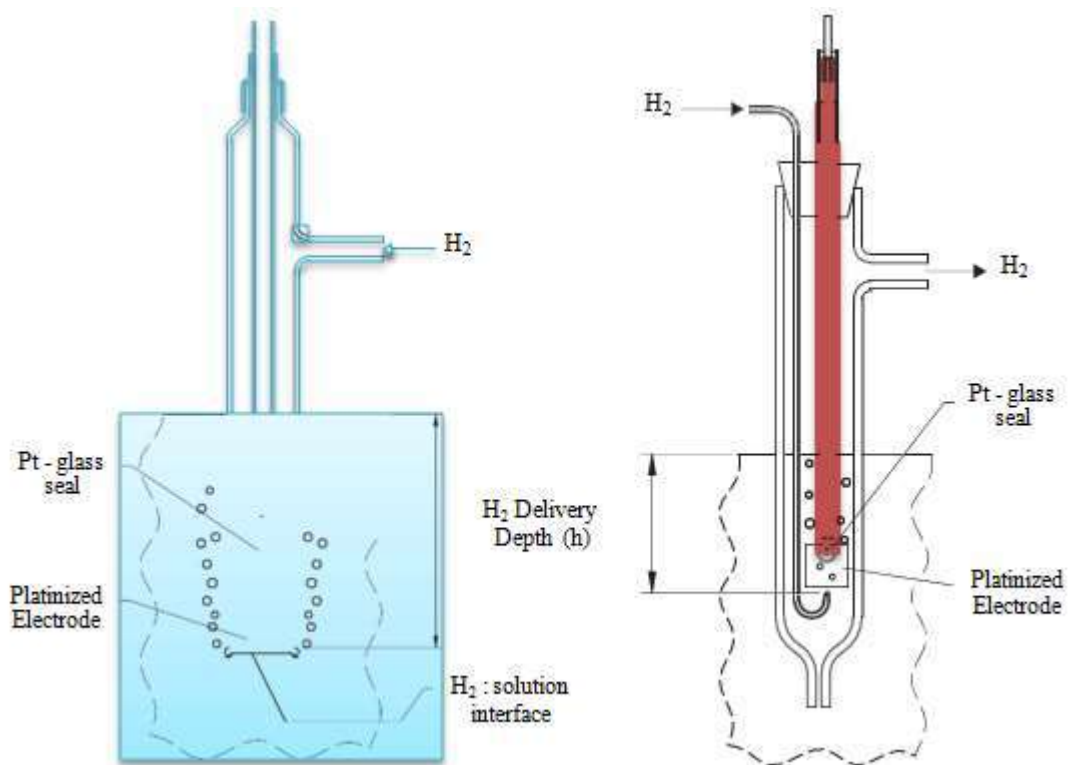
- NHE: حسب التعريف، يجب أن يكون نشاط أيون الهيدروجين مساوياً للوحدة، وأن يكون الضغط الجزئي لغاز الهيدروجين مساوياً لـ ١ atm. ونظراً لصعوبة تحقيق ذلك عملياً، تُستخدم عادةً تراكيز وضغوط أخرى، ثم يُصحح الجهد لهذه الظروف باستخدام المعادلات المذكورة أعلاه. يوضح الجدول ٦ نشاط أيون H^+ في محاليل HCl المخففة عند درجة حرارة ٢٥ °م.

جدول (٦) : المعاملات المتوسطة لنشاط HCl (aq) على أساس المولالية عند ٢٥ °م

(mol/kg) (mHCl)	(c_2)	(a_{H^+})	(mol/kg) (b_{HCl})	(c_2)	(a_{H^+})
0.001	0.9650	(9.650×10^{-4})	0.005	0.9280	(4.640×10^{-3})
0.002	0.9519	(1.904×10^{-3})	0.010	0.9040	(9.040×10^{-3})

القطب الهيدروجيني القابل للعكس (RHE)

يُركَّب القطب RHE مباشرةً داخل الخلية الكهروكيميائية، بحيث يكون إلكتروليت الخلية هو محلول الملء للقطب المرجعي. وهذا يتطلب حساب الجهد باستخدام معادلة نرنست، اعتماداً على قيمة pH لمحلول الخلية والضغط الجزئي المطبق لغاز الهيدروجين (انظر الشكل ١٠).



الشكل (١٠): تصاميم القطب الهيدروجيني العادي (NHE) والقطب الهيدروجيني القابل للعكس (RHE) (A) تصميم هيلديبراند^(١)؛ (B) تصميم بيتمن^(٢)(^(٣)).

٥.٥.١.٣ القطب الهيدروجيني المريح (CHE) / القطب الهيدروجيني المستقل (SCHE)

Convenient Hydrogen (CHE)/Self-Contained Hydrogen (SCHE) Electrodes

يُعد القطب الهيدروجيني المريح (CHE) أو القطب الهيدروجيني المستقل (SCHE) قطباً مرجعياً يحتوي على فقاعة هيدروجين داخل جسم القطب، مما يُعني عن الحاجة إلى مصدر خارجي لغاز الهيدروجين كما هو الحال في الأقطاب المرجعية الهيدروجينية التقليدية^(٤)(^(٥)). تقوم طبقة رقيقة من المحلول، تُسحب بفعل الخاصية الشعرية إلى سطح القطب المبلط بالبلاتين، بتشبع السطح النشط للهيدروجين بسرعة، مما يُحاكي تأثير فقاعات الغاز بالقرب من القطب في حالة NHE.

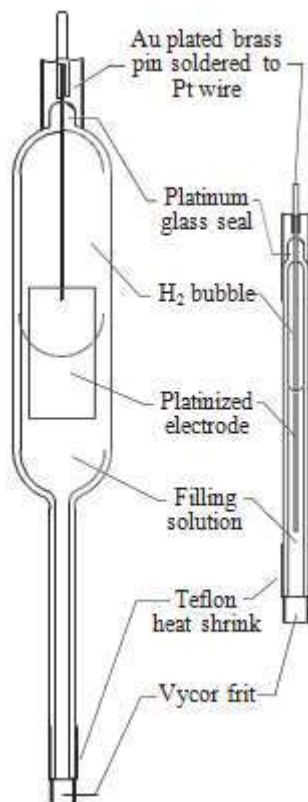
⁵¹ J. H. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc. 35, 847 (1913).

⁵² G. J. Hills, D. J. G. Ives, op. cit., p. 99

⁵³ R. W. Pittman, unpublished, 1959

⁵⁴ S. Gong, J. Lu, Y. Heqing, J. Electroanal. Chem. 436, 291 (1997).

⁵⁵ F. G. Will, J. Electrochem. Soc. 133, 454 (1986).



هذا القطب مستقر لعدة أسابيع، ويمكن إعادة تعبئته بالهيدروجين بسهولة. لا يُبذل فيه جهد لاستبعاد الأكسجين، مما يؤدي إلى انحراف الجهد بعدة ميلي فولتات عن NHE، ويتطلب معايرة باستخدام قطب مرجعي آخر. يُعد هذا القطب مفيداً جداً في الدراسات الحمضية، خصوصاً في دراسات خلايا الوقود، حيث يمكن لأيونات مثل الكلوريد أن تُسمم المحفز المدروس. ومن أبرز مزايا CHE أنه يمكن تعديل حجمه ليتناسب مع متطلبات التجربة. ويمكن توليد الهيدروجين داخلياً كهربائياً داخل القطب، أو تعبئته من مصدر خارجي لغاز الهيدروجين. يُعرض نوعان مختلفان من أقطاب CHE في الشكل ١١.

(أ) تحضير القطب Electrode preparation

البلاتنة: يجب تنفيذ عملية البلاتنة كما هو موضح في حالة NHE، بحيث يُنتج سطحاً بلاتينياً رادياً فاتحاً.

الشكل (١١): قطب الهيدروجين المريح.

(ب) محلول الملء (يمكن استخدام محاليل أخرى) Filling solution (other filling solutions possible)

- حمض الكبريتيك: ٠.٥-٠.٠٥ مول/لتر
- هيدروكسيد الصوديوم: ١-٠.١ مول/لتر

يعمل القطب بكفاءة في نطاق pH بين ٢-٠ و ١٢-١٤؛ أما في قيم pH الأخرى، فقد يتطلب الأمر استخدام محلول منظم (Buffer) لتحسين قدرة القطب المرجعي على امتصاص أو إطلاق التيار.

(ج) تعبئة الهيدروجين H₂ filling

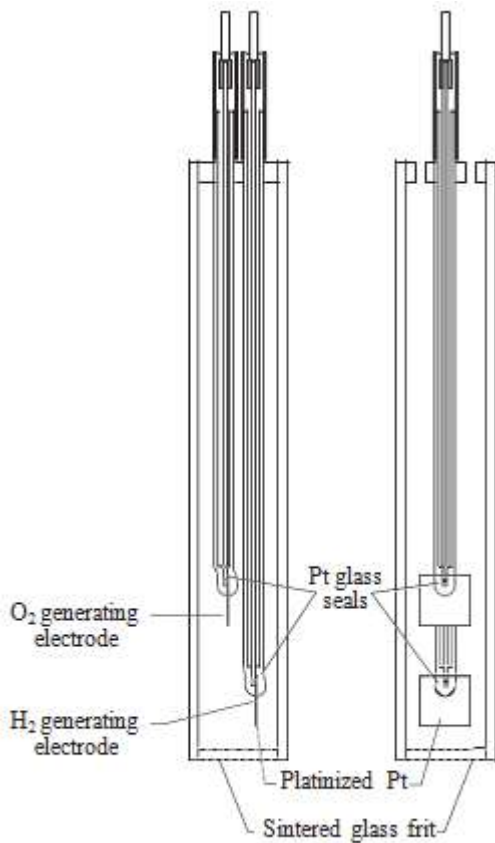
يمكن تمرير الهيدروجين إلى داخل القطب باستخدام أنبوب من التيفلون أو الزجاج متصل بمصدر غاز الهيدروجين. وبدلاً من ذلك، يمكن توليد الهيدروجين كهربائياً بجعل CHE سالباً بالنسبة إلى قطب معاكس خامل (CE)، مع ضرورة التأكد من أن CE بعيد بما يكفي عن CHE لتجنب دخول كمية زائدة من الأكسجين إلى جسم القطب. أثناء توليد الهيدروجين كهربائياً، يجب إزالة أي وصلة مقيدة داخل القطب، نظراً لإمكانية تشكّل ضغط خطير نتيجة توليد الغاز في مساحة مغلقة.

(د) استثناءات الوصلة Junction exceptions

في بعض الحالات التجريبية، لا تُستخدم وصلة فصل، خصوصاً في الأقطاب المرجعية الميكروية (μRES). وعند استخدام CHE في محاليل قلوية ذات pH > 8، لا يمكن استخدام وصلة VYCOR®، لأنها قابلة للذوبان في هذه الظروف.

٥.٥.١.٤ القطب المرجعي الهيدروجيني الديناميكي (DHRE) Dynamic Hydrogen Reference Electrode

يعمل القطب المرجعي الهيدروجيني الديناميكي (DHRE) ($^{\circ}$) على توليد غازي الهيدروجين والأكسجين عند زوج من الأقطاب، حيث يُستخدم القطب المنتج للهيدروجين كمرجع للجهد. هذا الجهد ينحرف عن جهد القطب الهيدروجيني العادي (NHE) بسبب الجهد الزائد (Overpotential) المطبق لتوليد الهيدروجين. يتم فصل زوج الأقطاب رأسياً بمقدار ١ سم، بحيث يكون القطب العلوي منتجاً للأكسجين (ذو جهد موجب) بالنسبة للقطب السفلي المنتج للهيدروجين. وغالباً ما يُبلطن القطب المنتج للهيدروجين لتقليل الجهد الزائد المطلوب لتحقيق جهد مستقر. ويمكن تصنيع هذه الأقطاب بتقنيات ميكروية، بشرط أن يكون الفصل بينها كافياً لمنع انتشار الأكسجين من القطب العلوي إلى القطب المنتج للهيدروجين خلال مدة التجربة. يُعرض أحد أنواع DHRE في الشكل ١٢.



(أ) المكونات الفعالة Active components

يتطلب هذا القطب المرجعي وجود قطبين:

- يجب أن يكون القطب المنتج للهيدروجين من البلاتين المبلطن.
- أما القطب المنتج للأكسجين، فيمكن أن يكون أي قطب خامل، وغالباً ما يُستخدم البلاتين أيضاً.

يمكن تقليص حجم هذه الأقطاب من أقطاب البلاتين التقليدية بمساحة ١ سم² إلى أقطاب ميكروية (UMEs).

يجب الانتباه إلى عدم انتشار الأكسجين الناتج بسهولة نحو قطب الهيدروجين، لأن ذلك سيؤدي إلى تغير الجهد المرجعي.

الشكل (١٢): القطب الهيدروجيني الديناميكي Dynamic Hydrogen Electrode

قيم نموذجية لقطب بمساحة سطحية قدرها ١ سم²:

- الجهد $B = 45$ فولت
- المقاومة $R_1 = 45 \text{ ك}\Omega$
- المقاومة $R_2 = 5 \text{ ك}\Omega$
- المقاومة $R_3 = 40 \text{ ك}\Omega$

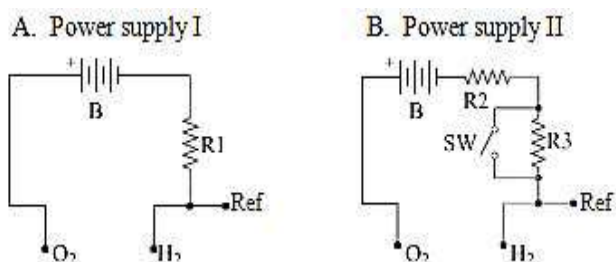
⁵⁶ J. Giner, J. Electrochem. Soc. 111, 376 (1964).

(ب) البلتنة Platinization

يجب تنفيذ عملية البلاتنة كما هو الحال في القطب NHE، لإنتاج طبقة رمادية فاتحة رقيقة أو طبقة سوداء سميكة.

(ج) دائرة التغذية الكهربائية Power

circuit



الشكل (١٣):

دوائر تغذية DHRE بالطاقة DHRE Power Supply Circuits

(A) مصدر الطاقة I؛

(B) مصدر الطاقة II

يتطلب DHRE مصدر تيار مستمر ثابت لدعم عملية التحليل الكهربائي لكل من الأكسجين والهيدروجين. ويجب التأكد من ثبات التيار أثناء التجربة، لأن أي انحراف في التيار سيؤدي إلى انحراف الجهد المرجعي. يُوصى باستخدام مصدر تيار مستمر مستقر قادر على توفير تيار ثابت يتراوح بين ١-١٠ ملي أمبير/سم² لتجنب الانحراف.

► عند استخدام مصدر تيار ١ ملي أمبير/سم² (الشكل ١٣ A)، يستقر الجهد المرجعي بعد حوالي ٢٠ دقيقة عند جهد الهيدروجين المرجعي.

► لتقليل زمن الاستقرار، يمكن استخدام مفتاح (الشكل ١٣ B) يزود القطب أولاً بتيار ١٠ ملي أمبير/سم² لمدة ١٠ دقائق، ثم يُحوّل إلى تيار ١ ملي أمبير/سم² للتشغيل المستمر أثناء التجربة الكهروكيميائية.

٥.٥.٢ قياس جهود الأقطاب (Potentials Electrode of Measurement)

قطب الهيدروجين القياسي (SHE) ومقياس الجهد المرجعي

في القياسات الكهروكيميائية، لا يمكن قياس جهد أي قطب بشكل منفرد (isolation in measured)؛ بل يجب دائماً مقارنته بقطب آخر يعمل كمرجع. لهذا السبب، تم وضع جداول الجهود القياسية للأقطاب لوصف القدرات النسبية للمواد المختلفة على الأكسدة أو الاختزال.

المرجع العالمي: يُعتمد قطب الهيدروجين القياسي (SHE، Electrode Hydrogen Standard) عالمياً

كقطب مرجعي تُقاس بمقارنته جميع جهود الأقطاب الأخرى.

القيمة الاصطلاحية: يتم تعيين جهد قطب SHE على قيمة ٠.٠٠٠ V تحت الظروف القياسية

(Conditions Standard) تعريفاً.

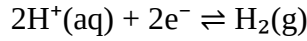
تركيب وتفاعل قطب الهيدروجين القياسي

يتكون قطب SHE من قطب بلاتين (Electrode Platinum) يتصل بـ:

محلول يحتوي على أيونات الهيدروجين بنشاط وحدوي ($[H^+] = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$).

غاز الهيدروجين عند ضغط ١ atm، يتم فقفته فوق سطح القطب.

تفاعل نصف الخلية (Reaction Half-Cell):



يمكن لقطب الهيدروجين أن يعمل إما كمصعد (أكسدة) أو كمهبط (اختزال)، اعتماداً على التفاعل في نصف الخلية المقابل. إذا تم توصيل SHE عبر جسر ملح بنصف خلية آخر تحت الظروف القياسية (1 M تركيز، 1 atm ضغط غاز، و 25°C)، فإن جهد الخلية المقاس (E_{cell}°) يمثل الجهد القياسي للقطب الآخر (E° , Potential Electrode Standard).

تعريف وأهمية الجهد القياسي للقطب (E°)

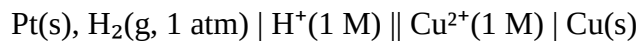
يمثل الجهد القياسي للقطب (E°) ميل المادة لاكتساب أو فقدان الإلكترونات (أي ميلها للاختزال أو الأكسدة) مقارنة بـ SHE.

قيمة E° موجبة: تشير إلى أن القطب لديه ميل أكبر للاختزال من الهيدروجين (يعمل كمهبط عند إقرانه بـ SHE).
مثال: Cu^{2+}/Cu , $E^\circ = +0.34 V$ ميل قوي للاختزال مقارنة بالهيدروجين.
قيمة E° سالبة: تشير إلى أن القطب يتأكسد بسهولة أكبر من الهيدروجين (يعمل كمصعد عند إقرانه بـ SHE).
مثال: Zn^{2+}/Zn , $E^\circ = -0.76 V$ يتأكسد الزنك بسهولة أكبر من الهيدروجين.

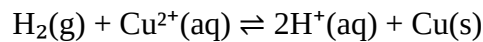
تحديد جهود الأقطاب باستخدام SHE

عند بناء خلية غلفانية باستخدام قطب الهيدروجين وقطب معدني آخر، فإن جهد الخلية المقاس (E_{cell}°) يمثل الجهد القياسي للقطب غير الهيدروجيني.

مثال - قطب النحاس: اصطلاح الخلية (Notation Cell):



التفاعل الكلي (Reaction Overall):



الجهد المقاس: عند 25°C وضغط 1 atm ، يكون الجهد المقاس:

$$E_{cell}^\circ = +0.34 V$$

بما أن $E^\circ(SHE) = 0 V$ ، فإن:

$$E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = +0.34 V$$

في هذه الحالة، يعمل النحاس كمهبط بينما يعمل الهيدروجين كمصعد في هذه الخلية الغلفانية.

علاقات جهد الخلية (Relationships Potential Cell)

لخلية غلفانية عامة:

$$E_{cell}^\circ = E^\circ(\text{cathode}) - E^\circ(\text{anode})$$

أو بشكل مكافئ، وفقاً لاصطلاح الخلية:

$$E_{cell}^\circ = E^\circ(\text{right}) - E^\circ(\text{left})$$

وبما أن جهد الأكسدة هو سالب جهد الاختزال يمكن أيضاً كتابة العلاقة كالتالي:

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{red}}(\text{cathode}) + E^{\circ}_{\text{oxi}}(\text{anode})$$

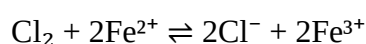
أنصاف التفاعلات ومفهوم الأكسدة والاختزال (Concept Redox and Half-Reactions)

يمكن تقسيم أي تفاعل أكسدة واختزال (reaction redox) إلى نصفي تفاعل:

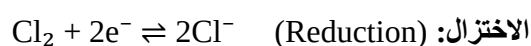
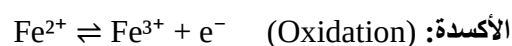
الاختزال (Reduction): اكتساب الإلكترونات.

الأكسدة (Oxidation): فقدان الإلكترونات.

مثال: التفاعل الكلي (Reaction Overall):



نصفا التفاعل (Half-Reactions):



عند جمع نصفي التفاعل، يجب أن يساوي عدد الإلكترونات المفقودة عدد الإلكترونات المكتسبة. ويتم الحصول على جهد الخلية الكلي (E°_{cell}) كالتالي:

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$$

مثال على تمثيل الخلية (Representation Cell): اصطلاح الخلية:



حيث يكون قطب الحديد ($\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$) على اليسار (المصعد) وقطب الكلور (Cl_2/Cl^-) على اليمين (المهبط).



$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$$

جهود الاختزال القياسية المختارة (Potentials Reduction Standard Selected)

تعكس جهود الاختزال القياسية (Potentials Reduction Standard، E°) ميل النوع الكيميائي لاكتساب

الإلكترونات واختزاله. تُقاس هذه القيم بالنسبة لقطب الهيدروجين القياسي (SHE)، الذي يُعَيَّن له جهد $V \ 0.00$

تحت الظروف القياسية.

يسرد الجدول التالي أنصاف التفاعلات المختارة مع قيم E° المقابلة ووصف نوعي لسلوكها في الأكسدة والاختزال:

جدول (٧): أنصاف التفاعلات المختارة مع قيم E° المقابلة ووصف نوعي لسلوكها في الأكسدة والاختزال:

نصف التفاعل (الاختزال - Half-Reaction)	E° (V)	طبيعة الأكسدة والاختزال (Redox Nature)
$F_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HF$	+3.06	عامل مؤكسد قوي جداً (Very strong oxidizing agent)
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$	+1.44	عامل مؤكسد قوي (Strong oxidizing agent)
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0.00	قطب مرجعي (SHE)
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	-0.76	عامل مختزل متوسط (Moderate reducing agent)
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	-2.71	عامل مختزل قوي جداً (Very strong reducing agent)
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	-3.045	عامل مختزل شديد القوة (Extremely strong reducing agent)

التنبؤ باتجاه التفاعل:

تساعد هذه القيم في التنبؤ باتجاه تفاعلات الأكسدة والاختزال:

العناصر ذات قيم E° الأعلى (الأكثر إيجابية): من المرجح أن تختزل (عوامل مؤكسدة أقوى).

العناصر ذات قيم E° الأقل (الأكثر سلبية): من المرجح أن تتأكسد (عوامل مختزلة أقوى).

ملخص: جهد القطب مقابل الجهد القياسي للقطب

من الضروري فهم الفرق بين جهد القطب (E) والجهد القياسي للقطب (E°) في التحليل الكهروكيميائي:

المفهوم	الوصف	الظروف
جهد القطب (E)	الجهد الفعلي والقابل للقياس لقطب ما تحت الظروف غير القياسية. (non-standard conditions)	يتأثر بالتركيز الأيوني ودرجة الحرارة والضغط (تحكمه معادلة نيرنست).
الجهد القياسي للقطب (E°)	جهد القطب المقاس تحت الظروف القياسية. (standard conditions).	1 M تركيز للأنواع المائية، 1 atm ضغط للغازات، 25°C حرارة، ويُقاس بالنسبة لـ SHE.

تُستخدم هذه الجهود في معادلة نيرنست لحساب جهود الخلية وتحديد ظروف الاتزان في الأنظمة الكهروكيميائية.

الاتصال المفاهيمي: قياس الجهد في المختبرات التحليلية

في الكيمياء التحليلية المعاصرة، يُعد قياس الجهد تقنية حيوية تستفيد من جهود الأقطاب لتحليل الأنظمة الكيميائية.

يعتمد على المبدأ القائل بأن فرق الجهد الكهربائي بين قطبين يعكس نشاط أو تركيز أيونات معينة في المحلول.

التطبيقات الرئيسية لقياس الجهد:

قياس pH: باستخدام الأقطاب الزجاجية، يوفر قياس الجهد تحديداً دقيقاً وسريعاً لنشاط أيون الهيدروجين.

الأقطاب الانتقائية للأيونات (ISEs): تستجيب الأقطاب المتخصصة بشكل انتقائي لأيونات مثل Na^+ , K^+ , Cl^- , F^- , NH_4^+ مما يتيح التحليل المستهدف في العينات البيئية والسريية والصناعية.

معايير الأكسدة والاختزال (Titrations Redox): يتم الكشف عن نقطة نهاية المعايرة من خلال تغير حاد في الجهد، مما يسمح بالتحديد الدقيق لتركيز المادة التحليلية.

المستشعرات الكهروكيميائية (Sensors Electrochemical): تستخدم على نطاق واسع في المراقبة البيئية والتحكم في العمليات الصناعية والتشخيص الطبي الحيوي، حيث تحول نشاط الأيونات إلى إشارات كهربائية قابلة للقراءة.

البصيرة العلمية (Insight Scientific)

تحول طرق قياس الجهد السـلوك المجهـري للإلكترونات والأيونات إلى قياسات عيانية (measurements macroscopic). من خلال تفسير هذه الإشارات الكهربائية، يمكن للكيميائيين:

- أ- تحديد المواد المجهولة.
- ب- تقدير التراكيز كمياً بدقة عالية.
- ج- مراقبة العمليات الكيميائية الديناميكية في الوقت الفعلي.

هذا التفاعل الأنيق بين النظرية الكهروكيميائية والممارسة الآلية يجعل قياس الجهد حجر الزاوية في الكيمياء التحليلية الحديثة.

مثال رقم (٥)

مثال محلول) خلية Cd/Zn

المعطيات: جهود الاختزال القياسية:

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7628 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.4029 \text{ V}$$

المهام:

١. تحديد أي قطب هو الأنود وأي قطب هو الكاثود.
٢. كتابة نصفي تفاعلات الأكسدة والاختزال، والتفاعل الكلي للخلية.
٣. حساب جهد الخلية القياسي (E°_{cell}).

الحل :

١- تحديد الأنود والكاثود

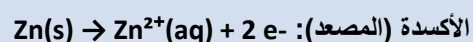
القاعدة: القطب ذو الجهد الاختزالي القياسي الأعلى (الأقل سلبية) هو الذي سيختزل (المهبط)، بينما القطب ذو الجهد الأقل (الأكثر سلبية) هو الذي سيتأكسد (المصعد) في خلية غلفانية تلقائية.

$$\text{المقارنة: } E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.4029 \text{ V} > E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7628 \text{ V}$$

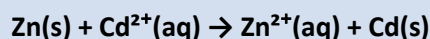
المهبط (Cathode): الكاديوم (Cd) (يحدث عنده الاختزال).

المصعد (Anode): الزنك (Zn) (يحدث عنده الأكسدة).

٢. أنصاف التفاعلات والتفاعل الكلي



التفاعل الكلي: (بجمع نصفي التفاعل وإلغاء الإلكترونات):



٣. حساب الجهد القياسي للخلية E°_{cell}

نستخدم الصيغة القياسية:

$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cathode}} - E^\circ_{\text{anode}}$$

بتعويض القيم:

$$E^\circ_{\text{cell}} = [E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})] - [E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})]$$

$$E^\circ_{\text{cell}} = (-0.4029 \text{ V}) - (-0.7628 \text{ V})$$

$$E^\circ_{\text{cell}} = -0.4029 + 0.7628 = +0.3599 \text{ V}$$

النتيجة: الجهد موجب $E^\circ_{\text{cell}} = +0.3599 \text{ V}$ ، مما يعني أن التفاعل تلقائي (spontaneous)، وأن الخلية تعمل كخلية غلفانية تحت الظروف القياسية.

ملاحظات حول الظروف القياسية ومعادلة نيرنست

الظروف القياسية (Conditions Standard) تعني:

▶ التراكيز: 1.00 M للأنواع الذائبة.

▶ ضغوط الغاز: 1.00 atm

▶ درجة الحرارة: 25.0 °C (298.15 K)

تحت هذه الظروف، تُطبق قيم الجهود القياسية المجدولة (E° values).

معادلة نيرنست للظروف غير القياسية

إذا كانت الظروف غير قياسية (non-standard)، يجب استخدام معادلة نيرنست (Equation Nernst)

لحساب جهد الخلية الفعلي (E_{cell}):

$$E_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cell}} - (R T / n F) \cdot \ln Q$$

حيث:

▪ $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = R$ (ثابت الغازات)

▪ $K \text{ in temperature Absolute} = T$ (مثل 298.15 K at 25.0 °C)

▪ n = العدد الإجمالي للإلكترونات المنقولة في تفاعل الخلية الكلي (هنا $n = 2$)

▪ $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = F$ (ثابت فاراداي)

▪ $\text{quotient Reaction} = Q$ (خارج قسمة التفاعل).

تبسيط المعادلة عند 25.0 °C

عند درجة حرارة 25.0 °C، تبسط معادلة نيرنست (باستخدام لوغاريتم الأساس ١٠):

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - (0.05916 / n) \cdot \log_{10}(Q)$$

لهذا المثال خلية Cd/Zn (n=٢):

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - (0.05916 / 2) \cdot \log_{10}([Zn^{2+}] / [Cd^{2+}])$$

العلاقة بين جهد القطب والتركيز - معادلة نيرنست

يعتمد جهد القطب (E) ليس فقط على نوع القطب، ولكن أيضاً على:

أ- درجة الحرارة (T).

ب- أنشطة أو تراكيز (concentrations or Activities) الأنواع الأيونية.

في عام ١٨٨٩، اشتق الفيزيائي الألماني فالتر هيرمان نيرنست (Nernst Hermann Walther) العلاقة الأساسية التالية (معادلة نيرنست):

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{z} \log Q$$

(عند 25°C باستخدام لوغاريتم الأساس ١٠)

حيث:

E = جهد القطب تحت ظروف غير قياسية.

E° = جهد القطب القياسي.

z = عدد الإلكترونات المتبادلة في نصف التفاعل.

Q = خارج قسمة التفاعل.

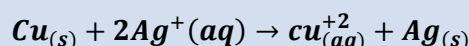
مثال رقم (٦)

مثال : تحديد قيمة Q لتفاعل مُعطى

السؤال:

في التفاعل التالي، يبين كيفية تحديد حاصل التفاعل (Q):

التفاعل:



الحل :

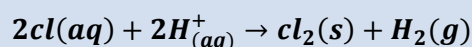
يتم أخذ أنشط المواد الصلبة النقية والسوائل النقية على أنها ١، لأن تراكيزها الفعالة تظل ثابتة. لذلك، يتم تضمين

تراكيز الأنواع المذابة (aq) وضغوط الغازات (g) فقط في تعبير Q.

$$Q = \frac{acu^{+2}}{(a.Ag^{+})^2}$$

حيث: [C] و [A] هي تراكيز (أو أنشطة) الأنواع الذائبة، و PD هو الضغط الجزئي للغاز D. مثال لأنظمة غازية:

التفاعل:



خارج قسمة التفاعل (Q):

باستخدام التراكيز (الأنشطة) والضغط:

$$Q = \frac{aCl_2 aH_2}{(aCl^{-})^2 (aH^{+})^2}$$

$$\text{or } \frac{P_{Cl_2} P_{H_2}}{(aCl^{-})^2 (aH^{+})^2}$$

(تتمثل قاعدة Q في: تركيز النواتج مرفوعاً للقوة المعامل التكافؤي مقسوماً على تركيز المتفاعلات مرفوعاً للقوة المعامل التكافؤي، مع حذف المواد الصلبة والسائلة النقية).

□ ملاحظة حول النشاط والتراكيز (Concentrations and Activities)

في المحاليل المخففة (solutions dilute)، يمكن تقريب النشاط (a) بواسطة التراكيز المولارية (L/mol=M، Concentrations Molar).

$$[M = \text{mol/L}]$$

يتم استخدام التركيز المولي كتقريب للنشاط في العديد من الحسابات العملية.

تطبيقات معادلة نيرنست (Equation Nernst the of Applications)

تُستخدم معادلة نيرنست للأغراض التالية:

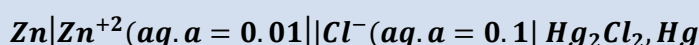
لحساب جهد قطب منفرد (electrode single) تحت ظروف غير قياسية.

لحساب جهد الخلية (potential cell) لخلية غلفانية أو إلكتروليتيّة.

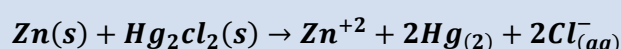
مثال رقم (٧)

المسألة ١: حساب جهد الخلية (E_{cell}) باستخدام معادلة نيرنست

احسب جهد الخلية عند ٢٥ درجة مئوية للخلية التالية، علماً بأن جهد الخلية القياسي هو $E^{\circ}_{cell} = 1.0606$ فولت:



تفاعل الخلية (reaction Cell):



الحل :

كتابة معادلة نيرنست:

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{RT}{zf} \ln \frac{(aHg)^2 (aCl^{-})^2 (aZn^{+2})}{(aHg_2Cl_2)(aZn)}$$

تحديد خارج قسمة التفاعل (Q): نظراً لأن المواد الصلبة النقية (Zn و Cd) لها نشاط وحدوي (a=1)، يتم تبسيط Q:

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{RT}{zf} \ln (aCl^{-})^2 (aZn^{+2})$$

التعويض وحساب الجهد: نعوض بالقيم المعطاة في معادلة نيرنست عند ٢٥ °م (n=2):

$$E_{cell} = 1.0606 - \frac{2.303RT}{2F} \log (aCl^{-})^2 (aZn^{+})$$

$$= 1.0306 - \frac{0.0592}{2} \log (0.1)^2 (0.01)$$

$$E_{cell} = 1.1488V$$

المفهوم الأساسي لطرق قياس الجهد (Methods Potentiometric of Concept Fundamental)

في طرق قياس الجهد (Methods Potentiometric)، يتم قياس فرق الجهد (Difference Potential) بين قطب

مرجعي (Electrode Reference) وقطب دال (Electrode Indicator) تحت ظروف لا يحدث فيها تفاعل

كهروكيميائي، أي لا يُسمح بمرور تيار (flow to allowed is Current No) عبر الخلية الكهروكيميائية

وبالتالي، يمثل الجهد المقاس حالة الاتزان (State Equilibrium) بين القطبين، ويعتمد حصرياً على:

■ نوع الأيونات الموجودة في المحلول.

■ أنشطتها (تراكيدها الفعالة).

من فرق الجهد هذا، يمكن الحصول على معلومات نوعية (qualitative) وكمية (quantitative) عن المادة

التحليلية (analyte).

مصدر الإشارة المقاسة (Signal Measured the of Origin)

نظراً لعدم السماح بمرور تيار، ينشأ مصدر الجهد المقاس حصرياً من توزيع وحركة الأيونات المشحونة عند السطح

البيني (interface) بين الأقطاب والمحلول.

تنتج حركة الأيونات هذه فرق جهد عبر الغشاء أو السطح البيني للقطب، وهو ما يتم قياسه في قياس الجهد.

الجدول (٨): التمييز المفاهيمي الرئيسي

التقنية التحليلية (Analytical Technique)	التفاعل الكهروكيميائي (Electrochemical Reaction)	سريان التيار (Current Flow)	مصدر الإشارة المقاسة (Source of Measured Signal)
قياس الجهد (Potentiometric)	لا يوجد	لا يوجد تيار	نشاط أو تركيز الأيون
قياس التوصيل (Conductometric)	لا يوجد	لا يوجد تيار	قابلية حركة الأيون والتوصيل
قياس الفولتية (Voltammetric)	يحدث	يسري التيار	تفاعلات فاراداي (أكسدة-اختزال)
قياس الكولومتري (Coulometric)	يحدث	تيار مُتحكم به	إجمالي الشحنة المارة
قياس الأمبيرية (Amperometric)	يحدث	تيار مقاس	معدل عملية الأكسدة والاختزال

لماذا تُعد طرق قياس الجهد ناجحة؟

ينبع نجاح وتنوع طرق قياس الجهد من:

الدقة التحليلية العالية (High analytical accuracy).

التطبيق الواسع (Broad applicability) عبر الأنظمة الكيميائية.

استخدام أقطاب دالة انتقائية قائمة على الأغشية (مثل الأقطاب الزجاجية أو الانتقائية للأيونات).

أقطاب الخلية الكهروكيميائية (Cell Electrochemical the of Electrodes)

تتكون الخلية الكهروكيميائية عادةً من قطبين:

■ **القطب الدال (Electrode Indicator):**

- يعتمد جهده على نشاط (تركيز) أيون المادة التحليلية.
- يعمل كعنصر مُنتج للإشارة في تقنيات قياس الجهد والفولتية.

■ **القطب المرجعي (Electrode Reference):**

- جهده ثابت ومعلوم (known and fixed).
- يوفر جهد مقارنة مستقرًا، مما يسمح بقياس جهد القطب الدال.

الجهد الكلي للخلية (E_{cell}) هو دائماً فرق الجهد:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{indicator}} - E_{\text{reference}}$$

مكونات نظام قياس الجهد (System Potentiometric a of Components)

يتضمن إعداد قياس الجهد الكامل ما يلي:

(١) مقياس الجهد (Potentiometer) (فولتميتر عالي المقاومة).

(٢) قطب مرجعي (electrode Reference).

(٣) قطب دال (electrode Indicator).

٤) محلول يحتوي على المادة التحليلية (solution Analyte).

١. مقياس الجهد (Potentiometer The)

يمكن أن يتأثر جهد الخلية الكهروكيميائية بـ:

اختزال IR (التيار × المقاومة).

تأثيرات الاستقطاب (تغيرات التركيز بالقرب من أسطح الأقطاب).

ولتجنب هذه التأثيرات، يجب ألا يمر تيار أثناء القياس. لذا، يُستخدم مقياس جهد رقمي عالي المقاومة (High-

potentiometer digital impedance)، والذي يسحب تياراً صغيراً للغاية ويحافظ على حالة الاتزان.

الفولتметры التقليدية غير مناسبة لأنها تتطلب تياراً قابلاً للقياس للعمل، وتغير الجهد الحقيقي أثناء القياس.

يتم معايرة مقاييس الجهد باستخدام خلية قياسية (مثل خلية وستون) ثم استخدامها لقياس جهود الخلايا المجهولة.

ويُحسب تركيز المادة التحليلية باستخدام معادلة نيرنست.

٢. الأقطاب المرجعية (Electrodes Reference)

تُعد الأقطاب المرجعية ضرورية لأنه لا يمكن قياس جهد قطب واحد بمعزل عن الآخر. تُقاس جميع الجهود بالنسبة لقطب مرجعي ثابت:

$$E_{\text{measured}} = E_{\text{indicator}} - E_{\text{reference}}$$

وظائف القطب المرجعي:

يوفر جهداً معروفاً وثابتاً (potential constant and Known).

يكمل الدائرة الكهربائية للنظام الكهروكيميائي.

قياسات الجهد (Measurements Potentiometric)

قياس الجهد (Potentiometry) هو تقنية تقوم على التطبيق المباشر لمعادلة نيرنست (Nernst equation)

لقياس الجهد الناتج عن تركيز المادة المثيرة للاهتمام، مع ضمان عدم سريان تيار كهربائي عبر النظام. إن مرور تيار

أثناء القياس يغير الجهد الحقيقي للخلية.

يتضمن القياس وضع فولتمتر (voltmeter) بين قطبين مغمورين في محلول المادة التحليلية:

القطب المرجعي (Electrode Reference): لديه جهد مستقر ومحدد جيداً، ولا يتأثر بتركيب المحلول.

القطب الدال (أو العامل) (Electrode (Working or Indicator): جهده يتغير وفقاً لتركيز المادة التحليلية

(concentration analyte).

الجدول (٩): الخصائص الأساسية للقطب المرجعي المثالي (Electrode Reference Ideal)

الوصف (Description)	الخاصية (Property)	الرقم (No.)
يجب أن يكون الجهد معروفاً بدقة وقابلاً لإعادة الإنتاج (reproducible)	الجهد المعلوم (Known potential)	1
يجب أن يظل ثابتاً بغض النظر عن تركيب المحلول أو تركيزه	الاستقرار (Stability)	2
يجب أن يكون سهل التصنيع، متيناً، ومائماً للتسرب (leak proof)	المتانة الميكانيكية (Mechanical robustness)	3
يجب ألا يشارك في تفاعلات الأكسدة والاختزال أو يتغير جهده بمرور تيار صغير	الخمول (Inertness)	4
يجب أن يحافظ على جهد شبه ثابت مع تغيرات درجة الحرارة	الاستقرار الحراري (Thermal stability)	5

مكونات نظام قياس الجهد

يتكون نظام قياس الجهد بالتالي من المكونات التالية:

- ١) جهاز قياس الجهد (device measuring Voltage).
- ٢) القطب المرجعي (electrode Reference).
- ٣) القطب الدال (electrode Indicator).
- ٤) محلول المادة التحليلية (solution Analyte).

١. جهاز قياس الجهد (Device Measuring Voltage)

يتأثر جهد الخلية الكهروكيميائية بالتيار بسبب انخفاض IR وتأثيرات الاستقطاب (effects polarization). كما أن سريان التيار يغير أيضاً تراكيز الأنواع التي تخضع لتفاعلات الأكسدة والاختزال، مما يغير الجهد الحقيقي للخلية. لذلك، فإن الفولتметр القياسي، الذي يتطلب تياراً لتحريك مؤشره، غير مناسب لهذه التقنية. بدلاً من ذلك، يُستخدم مقياس جهد رقمي ذو مقاومة مدخلات عالية (potentiometer digital impedance high-input)، والذي يسحب تياراً ضئيلاً للغاية.

يتم معايرة هذا الجهاز باستخدام خلية قياسية (مثل خلية وتستون) ذات جهد معروف.

بمجرد المعايرة، يمكن قياس جهد الخلية للمحلول المجهول، ويتم تحديد تركيز المادة التحليلية باستخدام معادلة نيرنست.

٢. الأقطاب المرجعية (Electrodes Reference)

تُعد الأقطاب المرجعية حاسمة في جميع التقنيات الكهروكيميائية لأن جهد قطب واحد لا يمكن قياسه بشكل مستقل. لا يمكن تحديد سوى فرق الجهد بين القطب العامل والقطب المرجعي.

متطلبات الأقطاب المرجعية المثالية

يجب أن يكون الجهد محدد جيداً.

يجب أن يكون الجهد ثابتاً، ولا يتأثر بتركيب المحلول أو تركيزه.

يجب أن يكون القطب متيناً، سهل التجميع، وميكانيكياً قوياً.

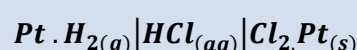
يجب ألا يتأثر بمرور تيار صغير، لتجنب تفاعلات الأكسدة والاختزال غير المرغوب فيها.

يفضل أن يكون القطب مستقراً حرارياً، مع حد أدنى من تغير الجهد بسبب تغيرات درجة الحرارة.

مثال رقم (٨)

خلية الهيدروجين والكلور (Cell Hydrogen-Chlorine)

السؤال: لخلية:



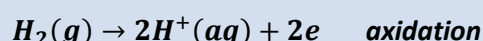
اكتب تفاعلات الأكسدة والاختزال والتفاعل الكلي.

اكتب معادلة نيرنست متضمنة الأنشطة والضغط الجزئية.

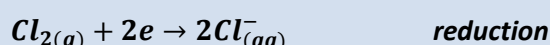
الحل :

١ . تفاعلات الأكسدة والاختزال والتفاعل الكلي

الأكسدة (المصعد، اليسار):



الاختزال (المهبط، اليمين):



التفاعل الكلي:



(في هذا التفاعل، $n=2$).

٢ . معادلة نيرنست

الجهد القياسي للخلية:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{(aH^{+})^2 (aCl^{-})^2}{(aH_2)(aCl_2)}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{(aH^{+})^2 (aCl^{-})^2}{P_{H_2} P_{Cl_2}}$$

$$\therefore E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log (aH^{+})^2 (aH^{-})^2$$

ملاحظات حول حساب عامل النشاط (Activity Factor)

يتم حساب النشاط (a) باستخدام عامل النشاط (γ)، حيث $[M] \cdot \gamma = a$.

كيفية إيجاد عامل النشاط: يتم حسابه من الصيغة التالية إذا كان الإلكتروليت من نوع $M_{\nu+} X_{\nu-}$

$$(a+)^{v+}(a-)^{v-} = (v+)^{v+}(v-)^{v-} \left(\gamma i \frac{mi}{mo} \right)^{v++v-}$$

نظراً لأن $\gamma i =$ عامل نشاط الإلكتروليت، و $mi =$ المولارية (mo.mol/kg)، والمولارية القياسية 1 mol / kg ، فإن نشاط $(aCl)(aH^+)$ يكون على هذا النحو.

$$(aH^+)(aCl^-) = \gamma^2 \mp \left(\frac{mi}{mo} \right)^2$$

أما بالنسبة لكفاءة غاز الهيدروجين (effectiveness gas hydrogen)، فيُعَبَّر عنها بالضغط الجزئي للغاز (PH_2) ، Pressure Partial) في:

$$a(H_2) = \frac{PH_2}{^\circ PH_2}$$

المراجع

□ Key References in Analytical Chemistry

Arabic-Language Sources (Translated and Formatted)

1. Al-Haidari, A. M. (1993). *Instrumental Chemical Analysis*. University of Baghdad, College of Education – Ibn Al-Haytham.
2. Jasim, F., et al. (1984). *Instrumental Chemical Analysis*. University of Baghdad, College of Science.
3. Al-Dhabbab, J. (2013). *Modern Techniques in Instrumental Chemical Analysis*. College of Science, Al-Mustansiriya University.
4. Skoog, D. A., & West, D. M. (1986). *Principles of Analytical Chemistry*. Translated by Z. M. Qasir, E. Mikhael, & A. A. Abdulrazzaq. University of Basrah, Iraq.
5. Technical and Vocational Training Corporation (2008). *Electrochemical Analysis Methods (Course 273CHEM), Theoretical Part*. Kingdom of Saudi Arabia.
6. Wasel, M. M. (n.d.). *Principles of Analytical Chemistry*. Dar Al-Fajr for Publishing and Distribution.

Lecture Notes and Manuals

7. Al-Bakka', A. R. M. (n.d.). *Instrumental Chemical Analysis Techniques*. University of Tripoli (Janzour).
8. Karam, F. F., & Ali, F. F. (n.d.). *Precipitation and Coulometric Measurement*. College of Science, University of Al-Qadisiyah.

9. Al-Ghamdi, A. B. H. (n.d.). *Electrochemical Analysis Methods (Course 353CHEM)*.
10. Al-Zamil, I. (n.d.). *Analytical Chemistry / Instrumental Analysis*.
11. Ministry of Water Resources (n.d.). *Standard Methods for Chemical Analysis of Drinking Water: Calculations, Reagents, and Instruments*.

International References

12. Bach, H., Baucke, F. G. K., & Krause, D. (2001). *Electrochemistry of Glasses and Glass Melts, Including Glass Electrodes*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
13. Camman, K. (2001). *Instrumentelle Analytische Chemie*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
14. Skoog, D. A., & West, D. M. (2016). *Principles of Instrumental Methods of Analysis* (7th ed.). Holt, Rinehart & Winston. Referenced in: Meija, J., et al. *Pure and Applied Chemistry*, 88, 265. <https://doi.org/10.1515/pac-2015-0305>
15. Harvey, D. (2000). *Modern Analytical Chemistry*. McGraw-Hill.
16. Fifield, F. W., & Kealey, D. (2000). *Principles and Practice of Analytical Chemistry* (5th ed.). Blackwell Science Ltd.
17. Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2013). *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Cengage Learning.
18. Ewing, G. W. (1975). *Instrumental Methods of Chemical Analysis* (4th ed.). McGraw-Hill, New York.
19. Harrar, J. E. (1975). Techniques, Apparatus, and Analytical Applications of Controlled-Potential Coulometry. In Bard, A. J. (Ed.), *Electroanalytical Chemistry* (Vol. 8, pp. 2–167). Marcel Dekker, New York.
20. Fritz, J. S., & Schenk, G. H. (1979). *Quantitative Analytical Chemistry* (4th ed.). Allyn & Bacon, Boston.
21. Koryta, J., Dvorak, J., & Bohackova, V. (1975). *Lehrbuch der Elektrochemie*. Springer-Verlag, Vienna.
22. Szebelledy, L., & Somogyi, Z. (1938). Coulometric Analysis. *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, 112, 313–400.
23. Harris, D. C. (2010). *Quantitative Chemical Analysis*. W. H. Freeman and Company.

24. American Public Health Association (1995). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. United Book Press, Maryland. Method 254(D).
 25. Jeffery, G. H., Mendham, J., Bassett, J., & Denney, R. C. (1989). *Textbook of Quantitative Chemical Analysis*. Longman Scientific & Technical.
 26. United States Environmental Protection Agency (1983). *USEPA Methods for Chemical Analysis of Water and Wastewater*. Cincinnati, Ohio. Method 160.2.
-

CHAPTER (6)



الأقطاب المرجعية

**REFERENCE
ELECTRODES**

الفصل السادس (6) CHAPTER

الأقطاب المرجعية

REFERENCE ELECTRODES

الجزء الأول

٦.١ أقطاب المملغم (Electrodes Amalgam)

في حالات معينة، يكون من العملي أكثر استبدال قطب المعدن النقي (المستخدم في أنظمة أيون المعدن-المعدن) بمحلول من المعدن في الزئبق (mercury in metal the of solution)، مما يشكل ما يُعرف باسم قطب المملغم (electrode amalgam).

مزايا أقطاب المملغم (Electrodes Amalgam of Advantages)

يقدم قطب المملغم العديد من الفوائد:

- (١) تقليل الاستقطاب (Polarization): يقلل من تأثيرات استقطاب السطح، والتي يمكن أن تشوه القياسات.
- (٢) قمع الهيدروجين: يساعد الجهد الزائد العالي للهيدروجين (overpotential hydrogen high) على الزئبق في كبح تطور الهيدروجين غير المرغوب فيه (evolution hydrogen unwanted suppress).
- (٣) النشاط المخفض: على الرغم من أن المعادن المملغمة تتصرف بشكل مشابه لنظيراتها النقية، إلا أن نشاطها ينخفض بسبب التخفيف في الزئبق.
- (٤) سرعة الاتزان: تصل إلى حالة الاتزان بشكل أسرع من أقطاب المعدن النقية.
- (٥) قابلية عكس أكبر: تُظهر قابلية عكس أكبر (reversibility greater)، مما يحسن موثوقية القياس.

لماذا تُستخدم أقطاب المملغم؟ (Electrodes Amalgam Use Why؟)

بعض المعادن تكون شديدة التفاعل (reactive too) في المحاليل المائية لاستخدامها مباشرة كأقطاب. ومن الأمثلة على ذلك:

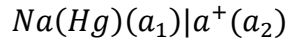
أ- البوتاسيوم (K)

ب- الصوديوم (Na)

ج- الكالسيوم (Ca)

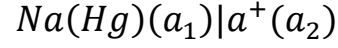
بتحويل هذه المعادن إلى مملغمات (amalgams)، يتم تعديل تفاعلها (moderated is reactivity)، مما يجعلها مناسبة للقياسات الكهروكيميائية، حتى في البيئات المائية

٦.١.١ أمثلة شائعة لأقطاب المملغم (Electrodes Amalgam Common)

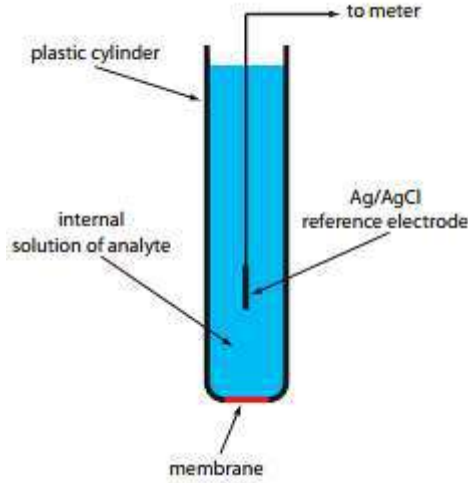


٦.١.١.١ نصف خلية مملغم الصوديوم (Half-Cell Amalgam Sodium)

يمكن تمثيل نصف خلية مملغم الصوديوم كالتالي:



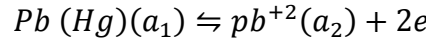
عندما يكون المملغم مشبعاً بالمعدن المذاب، يتصرف القطب مثل قطب المعدن النقي لأن الجهد الكيميائي (potential chemical) للمعدن في المملغم المشبع يساوي الجهد الكيميائي للمعدن النقي.



الشكل (١): رسم تخطيطي لقطب الحالة الصلبة. يحتوي المحلول الداخلي على محلول من مُحلّل ذي نشاط ثابت.

٦.١.١.٢ قطب مملغم الرصاص (electrode amalgam lead)

أحد الأمثلة شائعة الاستخدام هو قطب مملغم الرصاص (electrode amalgam lead)، ويُمثّل بنصف التفاعل:



يُعطى جهد القطب (E) لقطب المملغم بواسطة معادلة نيرنست:

$$E_a = E_{Pb^{+2}, Pb}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Pb^{+2}}}{a_{Pb}} \dots \dots \dots (1)$$

حيث: $E_{Pb^{+2}, Pb}^\circ$ هو الجهد القياسي لقطب الرصاص النقي. و $a_{Pb^{+2}}$ هو نشاط أيونات الرصاص في المحلول.

a_{Pb} هو نشاط الرصاص في المملغم (وهو لا يساوي ١، بعكس حالة المعدن النقي).

يمكن إعادة ترتيب المعادلة لتصبح:

$$E_a = \left[E_{Pb^{+2}, Pb}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb} \right] + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{+2}} \dots \dots \dots (2)$$

$$E_a = E_a^\circ + \frac{RT}{2f} \ln a_{Pb^{+2}} \dots \dots \dots (3)$$

تحديد الجهد القياسي لقطب الرصاص النقي

(Electrode Lead Pure of Potential Standard Determining)

لتحويل جهد المملغم (E_a°) إلى جهد القطب النقي ($E_{Pb^{+2}, Pb}^\circ$)، نقيس القوة الدافعة الكهربائية (EMF) لخلية

تتكون من:

أ - قطب مملغم الرصاص.

ب- قطب الرصاص النقي.

كلاهما مغمور في محلول أيونات رصاص بنفس التركيز.

يتم حساب الجهد القياسي لقطب الرصاص النقي ($E_{pb^{+2},pb}^\circ$) من خلال العلاقة التالية:

$$E_{pb^{+2},pb}^\circ = E_{pb^{+2},pb}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln apb^{+2} \dots \dots (4)$$

وبتطبيق معادلة نيرنست على كلا القطبين، يتم تبسيط العلاقة إلى:

$$E_{pb^{+2},pb}^\circ = E_{pb^{+2},pb}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln apb^{+2} \dots \dots (4)$$

$$E = \left[E_a^\circ + \frac{RT}{2f} \ln a_{pb^{+2}} \right] - \left[E_{pb^{+2},pb}^\circ + \frac{RT}{2f} \ln a_{pb^{+2}} \right] 1$$

أو

$$E = E_a^\circ - E_{pb^{+2},pb}^\circ$$

مثال رقم (١)

حساب الجهد القياسي لقطب الرصاص (Lead of Potential Electrode Standard Calculating)

السؤال: احسب الجهد القياسي لقطب الرصاص النقي إذا علمت أن الجهد القياسي لقطب مملغم الرصاص ($Pb(Hg) | pb^{+2}$) هو $-0.1207 \text{ V at } 25^\circ$ ، وأن القوة الدافعة الكهربائية (EMF) للخلية المتكونة من القطب المملغم وقطب الرصاص النقي في محلول أيون الرصاص هي $+0.0058 \text{ V}$ ؟

الحل :

$$E = E_a^\circ - E_{pb^{+2},pb}^\circ \quad E = +0.0058$$

$$E_a^\circ = -0.1207$$

$$\therefore E_{pb^{+2},pb}^\circ = E_a^\circ - E \quad E_{pb^{+2},pb}^\circ = ?$$

$$= -0.1207 - 0.0058 = 0.1149$$

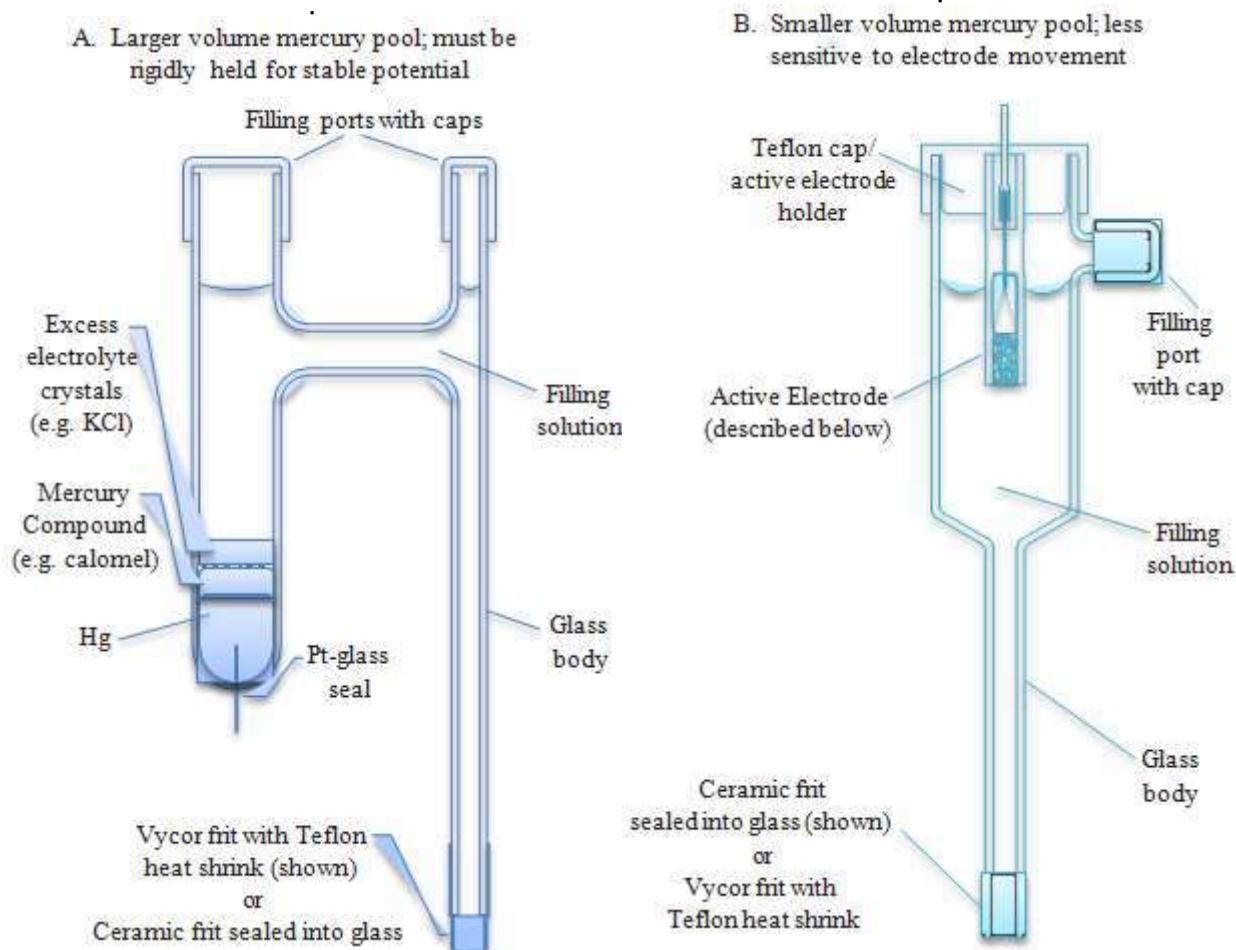
الجواب: الجهد القياسي لقطب الرصاص النقي هو 0.1149 V .

٦.٢ أقطاب الزئبق المرجعية (Mercury Reference Electrodes (REs))

تُصنع أقطاب الزئبق المرجعية^(٥٧) باستخدام الزئبق في صورته النقية والسائلة، إلى جانب ملح زئبقي قليل الذوبان مثل كلوريد الزئبق الأحادي، كبريتات الزئبق الأحادي، أو أكسيد الزئبق الثنائي. ونظراً لإمكانية تنقية الزئبق بسهولة بالتقطير، فإنه يُعاد استخدامه بسهولة ويُكوّن سطحاً متجانساً، مما يُسهّل تصنيع الأقطاب المرجعية بشكل متكرر.

⁵⁷ G. J. Hills, D. J. G. Ives, in D. J. G. Ives, G. J. Janz, Eds., op. cit., Chapter 3. J. Newman, K. E. Thomas-Alyea, Electrochemical Systems, 3rd ed., John Wiley & Sons: New York, 2004, p. 137.

وبسبب المخاوف البيئية، لم تعد أقطاب الزئبق مفضلة كما كانت في السابق. يُعرض نمطان حديثان من أقطاب الزئبق المرجعية في الشكل 2.



الشكل (٢): تصاميم أساسية لأقطاب الزئبق المرجعية Basic Mercury Reference Electrode Designs. (A) حوض زئبق كبير الحجم، يجب تثبيته بإحكام للحصول على جهد دقيق. و (B) حوض زئبق صغير الحجم، أقل حساسية لحركة القطب.

(أ) تنقية الزئبق Hg purification

يتوفر الزئبق تجارياً بنقاوة تفوق ٩٩.٩٩٩٩٪، مما يُغني عن الحاجة لتنقيته في المختبر كما كان يُفعل سابقاً.

(ب) اعتبارات الزجاج Glass considerations

يجب أن يُعالج الزجاج في الجزء المحتوي على الزئبق من القطب المرجعي ليصبح كارهاً للماء (Hydrophobic)، وذلك لتجنب احتجاز المذيب على جوانب الزئبق، مما قد يؤدي إلى أداء غير مستقر أو متباطئ للقطب المرجعي. هذا المعالجة قد تُسبب مشاكل عند وجود وصلة زجاجية بلاستيكية، مما يتطلب تصميماً بديلاً للقطب، أو على الأقل يجب الحذر من معالجة الزجاج المحيط بسلك البلاتين أو عند نقطة الوصل Pt/glass. طريقة معالجة الزجاج ليصبح كارهاً للماء:

يُسَخَّن الزجاج النظيف والجاف إلى درجة حرارة ١٠٠ °م، ثم يُملأ بسائل السيليكون رقم ٢٠٠ من شركة Dow-Corning بتركيز ١% مذاب في رباعي كلوريد الكربون (CCl₄). وبعد ذلك، يُفْرغ الزجاج ويُصَفَّى، ثم يُخْبَز عند ٣٠٠ °م لمدة ساعتين، قبل أن يُستخلص جيداً باستخدام CCl₄ لإزالة أي سيليكون غير مرتبط^(٥٨). وتتوفر أيضاً طرق معالجة تجارية أخرى.

٦.٢.١ قطب الكالوميل المشبع (SCE) / Saturated Calomel Electrode (SCE)

قطب الكالوميل هو قطب مرجعي واسع الاستخدام (electrode reference used widely) في القياسات الكهروكيميائية. يعمل كمرجع مستقر لتحديد جهد الاختزال للأقطاب الأخرى. إلى جانب قطب الهيدروجين القياسي (SHE)، يُستخدم قطب الكالوميل بشكل شائع لسهولة تحضيره، قابلية إعادة إنتاجه (reproducibility)، وحساسيته الأقل لتغيرات درجة الحرارة مقارنة بـ (SHE).

التركيب والمكونات (Composition and Structure)

يتكون قطب الكالوميل عادةً من:

- وعاء زجاجي به ذراع جانبي وصنوبر ثلاثي الاتجاهات.
 - سلك بلاتين قصير مُحكم الإغلاق في القاعدة.
 - أنبوب زجاجي ضيق مُحكم الإغلاق ومثني على شكل حلقة للاستمرارية الكهربائية.
 - كمية صغيرة من الزئبق في قاع الحلقة لضمان الاتصال.
 - طبقة من عجينة الكالوميل المشبعة (paste calomel saturated) (كلوريد الزئبقوز، Hg₂Cl₂).
 - محلول كلوريد البوتاسيوم (KCl) المشبع كإلكتروليت.
- تنبيه: الزئبق ومركباته سامة. يجب التعامل معها بعناية واتباع بروتوكولات السلامة المناسبة.

أنواع أقطاب الكالوميل (Electrodes Calomel of Types)

نوع القطب (Electrode Type)	تركيز KCl (KCl Concentration)	الجهد القياسي (مقابل SHE) (Standard Potential)
قطب الكالوميل المشبع (SCE)	مشبع (~3 M)	+0.244 (أو +0.246 V)
قطب الكالوميل العادي (NCE)	1.0 M	+0.280 V

يُفَضَّل استخدام SCE بسبب سهولة تحضيره وحساسيته الأقل لدرجة الحرارة.

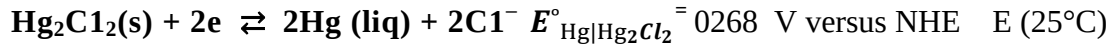
يُمَثَّل القطب كالتالي:



حيث (xF) هو التركيز الشكلي (concentration formal) لأيونات الكلوريد.

عملية الأكسدة-الاختزال المسيطرة Controlling redox process

⁵⁸ G. J. Hills, D. J. G. Ives, in D. J. G. Ives, G. J. Janz, Eds., op. cit., p. 136.



الزئبق | كلوريد الزئبق الأحادي (المعروف أيضاً باسم كلوريد الزئبقوز أو الكالوميل)، والمختصر باسم SCE، هو أكثر الأقطاب المرجعية الزئبقية استخداماً^(٩٠)).

إن تحضير هذا القطب، خصوصاً نقاوة الزئبق وطريقة إضافة كلوريد الزئبق الأحادي إلى الزئبق، يؤثر بشكل كبير على الأداء والجهد الناتج. يمكن أن يكون هذا القطب المرجعي عالي التكرارية إذا أُنتج وتُعامل معه بعناية. ويُعرّف جهد القطب المرجعي $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ بتركيز أيون الكلوريد في محلول الملء، ويمكن حسابه كما يلي:

$$E_{\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = E^\circ_{\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

هذا القطب يُظهر ظاهرة الهسترة (Hysteresis) عند التسخين والتبريد، ولذلك لا يُنصح باستخدامه عند درجات حرارة أعلى من ٧٠ °م.

(أ) تحضير القطب Electrode preparation

- تحضير الزئبق: لا يلزم خطوات خاصة إذا استُخدم زئبق ذو نقاوة كافية.
- تحضير Hg_2Cl_2 : يتوفر Hg_2Cl_2 عالي النقاوة تجارياً، أو يمكن تحضيره بالتريسيب الكيميائي كما هو موضح لاحقاً. يجب أن يكون Hg_2Cl_2 مسحوقاً ناعماً (٠.١-٥ ميكرومتر) للحصول على قطب مرجعي جيد السلوك.

تحضير قطب $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ (انظر الشكل 3)^(٩١):

- الطريقة الأولى (Method I): عند إضافة Hg_2Cl_2 إلى الزئبق الجاف، يتكوّن بسرعة غشاء لؤلؤي على السطح. بمجرد تغطية السطح بالكامل، يجب إيقاف إضافة Hg_2Cl_2 ، وإلا سيصبح القطب بطيئ الاستجابة. يجب تحضير هذه الواجهة قبل إدخال محلول الملء لضمان استقرار الجهد.
- الطريقة الثانية (Method II): يُطحن الزئبق مع Hg_2Cl_2 مع بضع قطرات من محلول KCl باستخدام هاون ومدقة لتكوين عجينة. تُوضع هذه العجينة في الأنبوب بحيث تكون على تماس مباشر مع سلك البلاتين. يجب أن يكون سمك العجينة حوالي ١ سم.

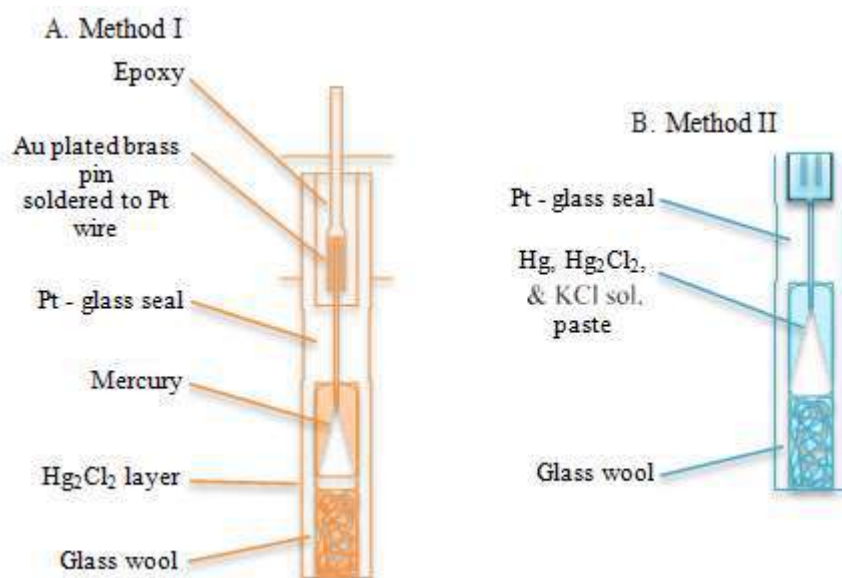
(ب) محلول الملء Filling solution

- SCE: محلول KCl مشبع.
- SSCE: محلول NaCl مشبع.
- NCE: محلول KCl بتركيز 1N.

⁵⁹ J. Newman, K. E. Thomas-Alyea, *op. cit.*, p. 139.

⁶⁰ H. Kahlert, in *Electroanalytical Methods*, F. Scholz, Ed., Springer-Verlag: Berlin, 2002, p. 266

⁶¹ G. J. Hills, D. J. G. Ives, in D. J. G. Ives, G. J. Janz, Eds., *op. cit.*, p. 132.



الشكل (٣): هيكل القطب النشط SCE: (أ) الطريقة الأولى؛ (ب) الطريقة الثانية.

(ج) تحضير Hg_2Cl_2 (Chemical precipitation): الترسيب الكيميائي

يُخلط حوالي ١ غرام من نترات الزئبق الأحادي ثنائية الماء ($Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$) مع ٢٠٠ ميكرو لتر من حمض النيتريك المركز وحوالي ٢٠ مل من الماء. يُضاف هذا المحلول بالتقطير البطيء لمدة دقيقتين إلى كأس مغطى يحتوي على نحو ١٠٠ مل من محلول HCl بتركيز ٠.١ م، مع استخدام قضيب تحريك مغناطيسي لضمان التحريك المستمر. بعد الانتهاء من الإضافة، يُحرَّك المعلق لمدة ساعة إضافية. يُترك الراسب ليترسَّب، ثم يُ decant المحلول الفوقى، وتُكرر العملية مرتين لشطف الراسب تماماً. يُرشَّح كلوريد الزئبق الأحادي الناتج باستخدام بوتقة زجاجية مسامية، مع شطف سريع بأربع دفعات من ماء مقطر بارد، ثم يُنقل إلى مجفف فراغي. من المهم أن يكون HCl المستخدم خالياً من آثار الهالوجينات الأخرى، وإلا فإن Hg_2Cl_2 الناتج سيتلوث بهاليدات زئبق أخرى، مما يؤدي إلى قطب مرجعي بجهد مختلط.

• التحضير الكهروكيميائي: (Electrochemical production)

يمكن تحضير Hg_2Cl_2 كهروكيميائياً بطريقة مشابهة لتحضير كبريتات الزئبق ($HgSO_4$) كما سيذكر في القسم التالي، لكنه أقل استقراراً من المادة المترسبة كيميائياً، ولذلك لا يُناقش تحضيره هنا بتفصيل.

خطوات تحضير قطب الكالوميل المشبع (Electrode Calomel Saturated the of Preparation) بطريقة بديلة:

الخطوة ١: تحضير محلول KCl المشبع

- إذابة كلوريد البوتاسيوم النقي في ماء منزوع الأيونات حتى التشبع.
- رج المحلول مع كلوريد الزئبق (I) (Hg_2Cl_2) من الدرجة التحليلية لعدة ساعات لجعله مشبعاً بالكالوميل.

الخطوة ٢: تحضير عجينة الكالوميل (Paste Calomel)

- أ- طحن بضعة غرامات من Hg_2Cl_2 مع زئبق نقي وبضعة مليلترات من KCl المشبع في هاون زجاجي.
- ب- صب السائل الطافي وتكرار الطحن مرتين بمحلول KCl طازج.
- ج- نقل جزء من العجينة إلى وعاء القطب لتشكيل طبقة بسبك ١ cm فوق الزئبق.

الخطوة ٣: تجميع القطب (Electrode the Assembling)

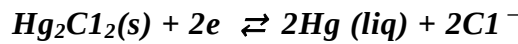
- أ- إضافة زئبق نقي إلى قاع الوعاء (بعمق ١ cm)، مع ضمان غمر سلك البلاتين الملامس بالكامل.
- ب- ملء الوعاء بمحلول KCl المشبع.
- ج- إمالة الوعاء لملء الذراع الجانبية والصنبور ثلاثي الاتجاهات بمحلول KCl.
- د- إغلاق الوعاء وتوصيل الصنبور بنظام الأنابيب الخارجي .

تشغيل القطب (Electrode the Operating)

- أ- أثناء الاستخدام، يتم غمر الطرف السفلي من الذراع الجانبية في محلول الاختبار.
- ب- يُعدّل الصنبور للسماح بالاتصال الكهربائي بين المحلول الداخلي ومحلول الاختبار.
- ج- بعد الاستخدام، يتم تفريغ الذراع الجانبية وشطفها بالماء منزوع الأيونات.
- د- إذا كان محلول الاختبار حساساً لأيونات الكلوريد، يمكن ملء الذراع الجانبية بـ M^{3+} نترات البوتاسيوم بدلاً من ذلك.

تفاعل القطب (Reaction Electrode)

نصف تفاعل الخلية عند قطب الكالوميل هو تفاعل اختزال:



بتطبيق معادلة نيرنست:

$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{2} \log [Cl^-]^2 [Hg]^2 / [Hg_2Cl_2]$$

نظراً لأن القطب مغمور في محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم (عادةً ٣ مولار)، فإن تركيز أيونات الكلوريد يظل ثابتاً، وتصبح إمكانية القطب ثابتة:

$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{2} \log [Cl^-]^2$$

مثال حساب نظري (Example Calculation Theoretical)

يمكن حساب جهد قطب الكالوميل (SCE) نظرياً (عند ٢٥°C):

$$E = E^0 - 0.059/2 \log [Cl^-]^2$$

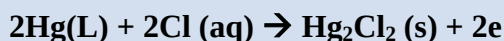
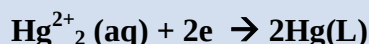
$$E = 0.268 - 0.059/2 \log [3]^2$$

$$E = 0.242 V$$

يُظهر هذا أن جهد القطب يعتمد على تركيز أيون الكلوريد، ولذلك، يجب تحديد التركيز الشكلي (xF) عند وصف القطب.

مثال رقم (٢)

(أ) اكتب المعادلة الكيميائية لتفاعل الخلية الناتج عن نصفي التفاعل التاليين:



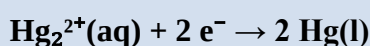
(ب) اكتب مخطط الخلية وارسم مخططاً تخطيطياً للخلية ومحتوياتها، وسمِّ المصعد والمهبط، وأشر إلى اتجاه سريان الإلكترونات. افترض أن الخلية تحتوي على قطرة ملحية مملوءة بجل KCl.

الحل :

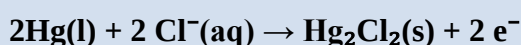
(a) المعادلة الكلية للتفاعل الخلوي

نبدأ بنصفي التفاعل المعطيين:

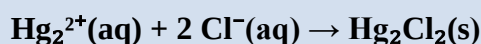
الاختزال (الكاثود):



الأكسدة (الأنود):



بجمع النصفين تختفي الإلكترونات، فتحصل على المعادلة الكلية:

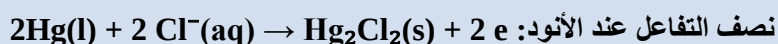


(ملاحظة: Hg_2Cl_2 هو mercurous chloride أو calomel.)

(b) مخطط الخلية (cell diagram) ورسم تخطيطي مع التسمية وسريان الإلكترونات والأيونات

نصفا الخلية مع تحديد الأقطاب

الأنود (oxidation): قطب زئبقي يتأكسد ويكون $(\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}))$



الكاثود (reduction): قطب يتلقى إلكترونات ويختزل Hg_2^{2+} إلى زئبق سائل



إذن: الأنود هو القطب الذي يتأكسد (موقع فقد الإلكترونات) والكاثود هو القطب الذي يُختزل (موقع اكتساب الإلكترونات).

صيغة الخلية (cell diagram) — الأنود على اليسار، الكاثود على اليمين



تفسير الصيغة:

الطرف الأيسر هو نصف خلية الأنود: سلك/قطب Hg سائل متصل بمحلول يحتوي Cl^- ويكون Hg_2Cl_2 صلباً.

الطرف الأيمن هو نصف خلية الكاثود: محلول يحتوي Hg_2^{2+} وقطب Hg سائل حيث يحدث الاختزال.

خطان عموديان (||) يرمزان لجسر الملح المملوء بـ KCl gel.

رسم تخطيطي مبسّط (وصف بدلاً من رسم بياني رسومي)

متروك للطالب القيام به

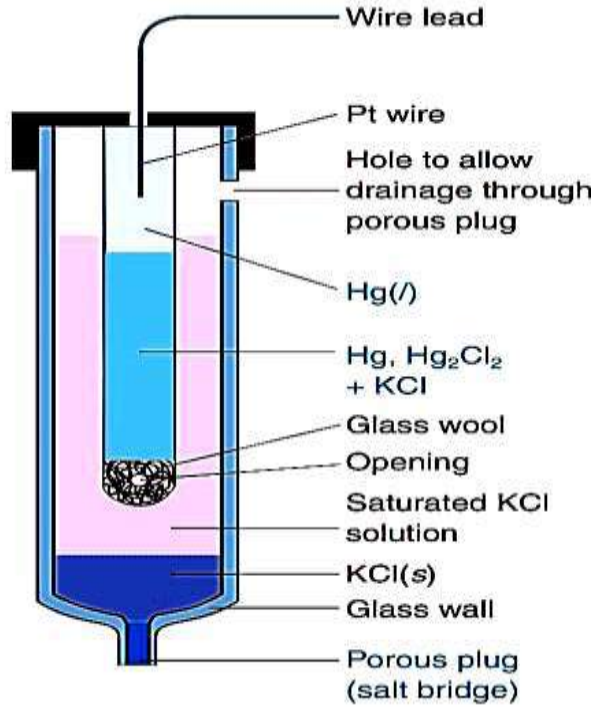
اتجاه تدفق الإلكترونات: من الأنود إلى الكاثود عبر الدائرة الخارجية (من قطب Hg في الوعاء الأيسر إلى قطب Hg في الوعاء الأيمن). اكتب: electron flow: left → right .

اتجاه تدفق الأيونات في جسر الملح (KCl gel):

Cl⁻ يتجه نحو الأنود (left) لتعويض استهلاك الأنيونات هناك.

K⁺ يتجه نحو الكاثود (right) لتعويض الشحنة الموجبة المتزايدة عند الكاثود.

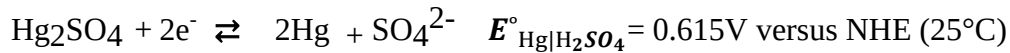
قاعدة عامة: الأيونات تتجه إلى الأنود، الكاتيونات إلى الكاثود.



الشكل (٤): قطب الكالوميل

٦.٢.٢ القطب المرجعي لكبريتات الزئبق (MSRE) / Mercury Sulfate Reference Electrode (MSRE)

عملية الأكسدة-الاختزال المسيطرة Controlling redox process



الزئبق | كبريتات الزئبق الأحادي (المعروف أيضاً باسم كبريتات الزئبقوز)، والمختصر باسم MSRE، هو ثاني أكثر الأقطاب المرجعية الزئبقية استخداماً بعد SCE. بناء هذا القطب مشابه لبناء SCE، لكنه أقل حساسية لنقاوة الزئبق. وتعتبر قابلية التكرار (^{٦٢}) (Reproducibility) للـ MSRE في المرتبة الثانية بعد NHE، ونظراً لغياب

⁶² D. J. G. Ives, F. R. Smith, in D. J. G. Ives, G. J. Janz, Eds., op. cit., p. 403.

أيونات الكلوريد في تركيبه، فقد وجد استخداماً في الأنظمة الحساسة لمحتوى الكلوريد. ويُحسب الجهد المرجعي للـ MSRE كما يلي:

$$E_{\text{Hg|H}_2\text{SO}_4} = E^{\circ}_{\text{Hg|H}_2\text{SO}_4} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (4)$$

(أ) تحضير القطب Electrode preparation

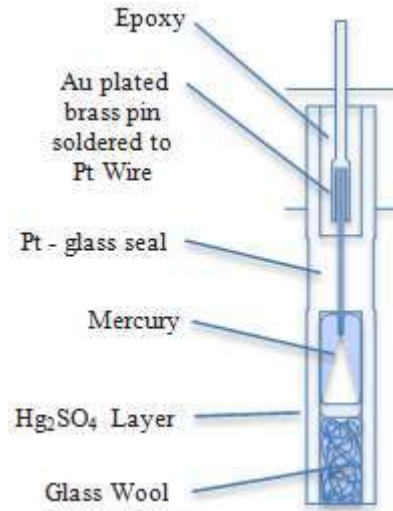
- تحضير الزئبق: لا يلزم خطوات خاصة إذا استُخدم زئبق ذو نقاوة كافية.
- تحضير Hg_2SO_4 : يتوفر Hg_2SO_4 عالي النقاوة تجارياً، ويمكن إنتاجه كهروكيميائياً أو بالترسيب الكيميائي كما هو موضح لاحقاً.
- تحضير قطب $\text{Hg|Hg}_2\text{SO}_4$ انظر الأشكال ٥ و ٦: (يجب طلاء الزئبق بطبقة بسمك ~ 2.5 مم من Hg_2SO_4 ، ثم يُغسل التركيب خمس مرات بمحلول الملء. ولتحقيق التوازن، يُترك القطب المرجعي طوال الليل في محلول ملء جديد.

(ب) محلول الملء Filling solution

- محلول K_2SO_4 مشبع، أو محلول H_2SO_4 بتركيز ≤ 1 م.
- المحاليل المخففة تُظهر قابلية انعكاس ضعيفة.

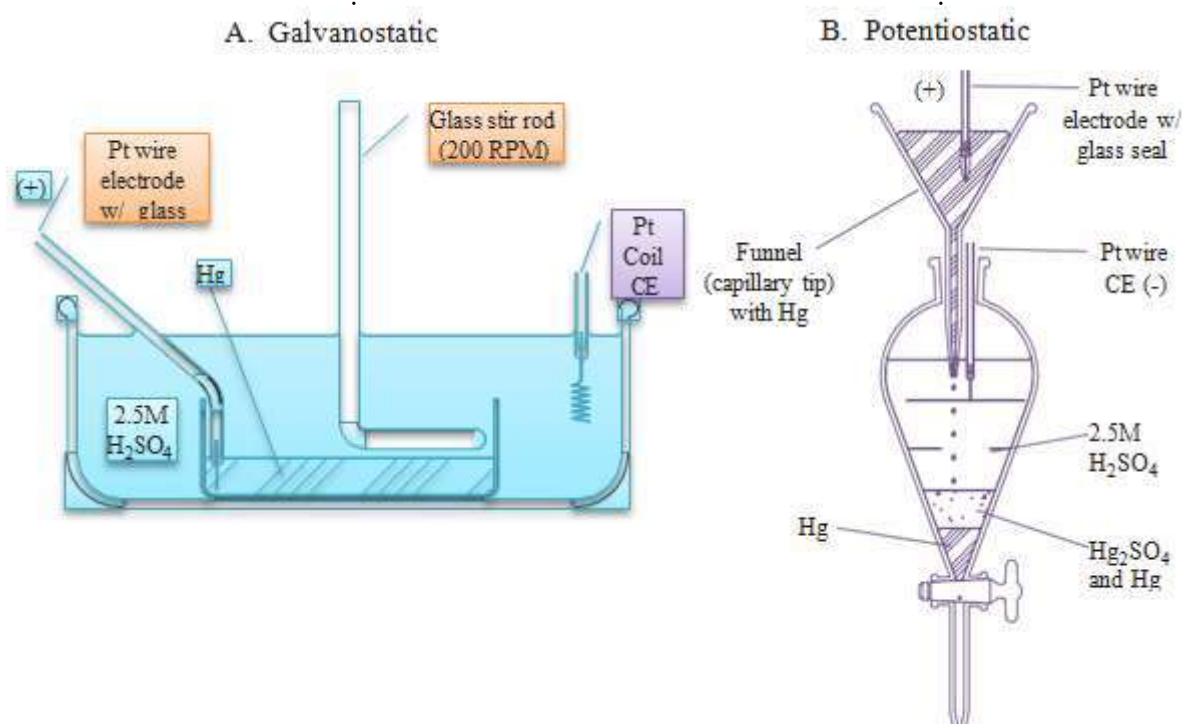
(ج) إنتاج كبريتات الزئبق الأحادي Mercury(I) sulfate production

يجب تحضير كبريتات الزئبق الأحادي (Hg_2^{2+})، وغسلها، وتخزينها في وسط حمضي، لأن التحلل المائي يحدث في المحاليل المتعادلة. تفاصيل التحضير ستذكر لاحقاً.



الشكل (٥): جسم القطب النشط MSRE.

⁶³ G. A. Hulett, Phys. Rev. 32, 257 (1911).



الشكل (٦): تحضير Hg_2SO_4 كهروكيميائياً: (أ) جلفاني؛ (ب) جهدي.

التحضير الكهروكيميائي Electrochemical Preparation

الطريقة الجلفانوستاتية – (Galvanostatic) انظر الشكل ٦ A:

يمكن أكسدة الزئبق في محلول H_2SO_4 بتركيز ٢.٥ م باستخدام كثافة تيار مقدارها ٤٠ ملي أمبير/سم² بين قطب زئبق سائل (Hg pool electrode) وملف بلاتيني كقطب معاكس (CE). ويتضمن الإعداد (كما في الشكل A) وجود محرك زجاجي يوضع بحيث لا يثير سطح الزئبق، وإنما يحافظ على Hg_2SO_4 في حالة معلقة ويسمح بالخلط. وتنتج هذه الطريقة حوالي ١.٢-١ غرام من Hg_2SO_4 لكل سم³ من الزئبق. يكون الناتج رمادياً ويحتوي على زئبق ناعم التوزيع.

الطريقة البوتنشيوستاتية (Potentiostatic) – انظر الشكل ٦ B:

يمكن أيضاً أكسدة الزئبق باستخدام قطب زئبق متساقط (Dropping Hg electrode) يتم إنشاؤه بواسطة قمع مملوء بالزئبق. كما هو موضح في الشكل B، يُسقط الزئبق في محلول H_2SO_4 بتركيز ٢.٥ م عند جهد مطبق مقداره ٢ فولت. ويكون Hg_2SO_4 الناتج رمادياً ويحتوي على زئبق ناعم التوزيع كما في الطريقة السابقة.

الترسيب الكيميائي Chemical Precipitation

يمكن تحضير كبريتات الزئبق الأحادي بطريقة مشابهة لتحضير كلوريد الزئبق الأحادي:

- يُرطَّب حوالي ١ غرام من نترات الزئبق الأحادي ثنائية الماء ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) بـ ٢٠٠ ميكرو لتر من حمض النيتريك المركز ويُذاب في ٢٠ مل من الماء.

- يُضاف هذا المحلول بالتقطير البطيء لمدة دقيقتين إلى كأس مغطى يحتوي على نحو ١٠٠ مل من H_2SO_4 بتركيز ١ م، مع التحريك المستمر باستخدام قضيب مغناطيسي.
- بعد الإضافة، يُحرَّك المعلق لمدة ساعة. يُرشَّح الراسب في بوتقة زجاجية مسامية ويُغسل جيداً بكمية وفيرة من H_2SO_4 البارد بتركيز ١ م، ثم يُخزَّن في محلول H_2SO_4 بتركيز $1 \leq$ م، مع حمايته من الضوء^(٦٤).
- يمكن إعادة بلورة كبريتات الزئبق الأحادي كيميائياً (Recrystallization) بإذابة Hg_2SO_4 في حمض الكبريتيك المركز بوجود الزئبق، ثم يُضاف المحلول بالتقطير إلى فائض من الميثانول المطلق، مما يؤدي إلى ترسيب كبريتات الزئبق الأحادي. يكون الراسب الناتج أبيض اللون. يُغسل الراسب ٢٠ مرة بطريقة الصب التدريجي (Decantation). يجب تخزين Hg_2SO_4 دائماً في محلول H_2SO_4 بتركيز $1 \leq$ م وبعيداً عن الضوء.

٦.٢.٣ القطب المرجعي لأكسيد الزئبق الثنائي (Hg|HgO) / Mercury(II) Oxide / Reference Electrode (Hg|HgO)

عملية الأكسدة-الاختزال المسيطرة^(٦٥):



يُستخدم قطب أكسيد الزئبق الثنائي المرجعي فقط في المحاليل القلوية عالية التركيز بسبب استقرار الأكسيد. يُعد أكسيد الزئبق الثنائي (HgO) الأكسيد المستقر الوحيد، ويمكن أن يوجد على شكل مسحوق أحمر أو أصفر يختلف في الذوبانية. جهد هذا القطب المرجعي مستقل عن نوع الإلكتروليت، لكنه يعتمد على نشاط كل من أيونات OH^- والماء.

يمكن حساب الجهد كما يلي:

$$E_{Hg|HgO} = E^\circ_{Hg|HgO} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{OH^-}}{\sqrt{a_{H_2O}}} \quad (5)$$

هذا القطب مستقر لعدة أيام وقابل للتكرار بدقة ± 0.1 ملي فولت.

(أ) تحضير القطب

■ تحضير الزئبق: لا يلزم خطوات خاصة إذا استُخدم زئبق ذو نقاوة كافية.

■ تحضير HgO:

○ الطريقة الأولى (Method I): يمكن استخدام HgO عالي النقاوة (٩٩.٩٩٩% متوفر تجارياً) أو HgO بدرجة نقاوة كيميائية يُستخلص جيداً بالماء على حمام بخاري. ملاحظة: الأكسيد الأصفر يتوازن ببطء أكثر من الأكسيد الأحمر^(٦٦).

○ الطريقة الثانية (Method II): يمكن إنتاج HgO بإشعال نترات الزئبق الثنائي بعد بلورتها بعناية. يجب غسل HgO قبل الاستخدام.

⁶⁴ D. J. G. Ives, F. R. Smith, in D. J. G. Ives, G. J. Janz, Eds., op. cit., p. 406.

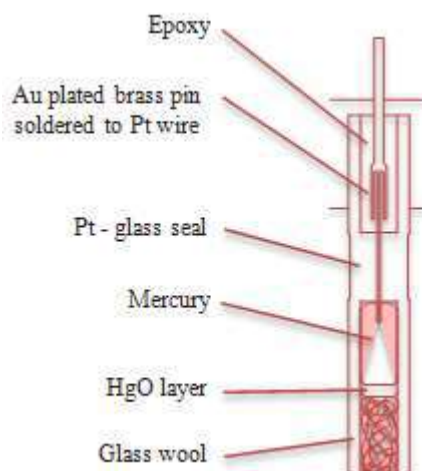
⁶⁵ Research Solutions and Resources. Hg/HgO Reference Electrode. [Online]. Available at: <http://www.consultrsr.com/resources/ref/hgopotl.htm>. Accessed 15 Oct. 2004.

⁶⁶ D. J. G. Ives, in D. J. G. Ives, G. J. Janz, Eds., op. cit., p. 336.

- تحضير قطب $\text{Hg}|\text{HgO}$ (انظر الشكل 7): يُركَّب القطب المرجعي بطريقة مشابهة لـ SCE ولكن باستخدام محلول قلوي، عادةً محلول $\text{Ca}(\text{OH})_2$ مشبع، كمحلول ملء.

(ب) محلول الملء Filling Solution

- محلول $\text{Ca}(\text{OH})_2$ مشبع.



الشكل (٧): هيكل القطب الكهربائي النشط $\text{Hg}|\text{HgO}$.

٦.٣ أقطاب الفضة المرجعية

٦.٣.١ القطب المرجعي فضة/كلوريد الفضة ($\text{Ag}|\text{AgCl}$) Silver/Silver Chloride / Reference Electrode ($\text{Ag}|\text{AgCl}$)

يُعد قطب الفضة-كلوريد الفضة قطباً مرجعياً واسع الاستخدام في القياسات الكهروكيميائية.

التركيب والمكونات (Composition and Structure)

يتكون القطب من سلك فضي (Ag wire) مغطى بطبقة رقيقة من كلوريد الفضة (AgCl)، يُغمر عمودياً في محلول يحتوي على أيونات الكلوريد (Cl^-) بتركيز معلوم—عادةً 3 M أو في محلول كلوريد البوتاسيوم (KCl) المشبع الذي يكون أيضاً مشبعاً بكلوريد الفضة (AgCl).

عملية الأكسدة-الاختزال المسيطرة:



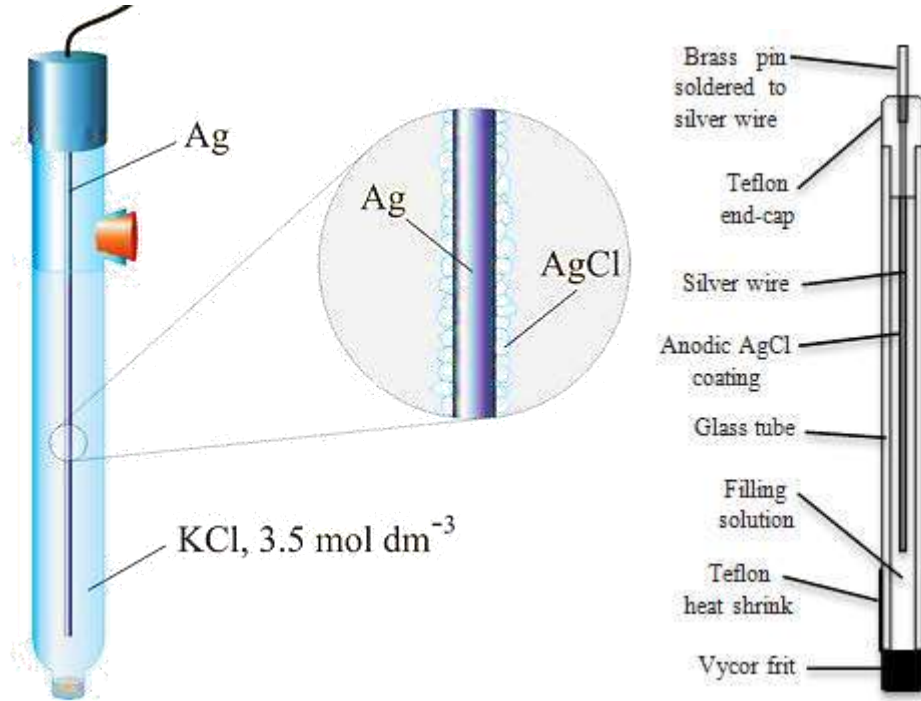
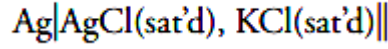
يُعد القطب المرجعي فضة/كلوريد الفضة ($\text{Ag}|\text{AgCl}$) الأكثر استخداماً بانتظام، وذلك لبساطته، وانخفاض تكلفته^(٦٧)، ومكوناته غير السامة. تُسهل بساطة هذا القطب استخدامه في التصنيع الميكروي (Microfabrication) وكذلك دمجها في أجهزة الاستشعار. يُحسب الجهد كما يلي:

⁶⁷ H. Kahlert, op. cit., p. 268.

$$E_{\text{Ag}|\text{AgCl}} = E^{\circ}_{\text{Ag}|\text{AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (6)$$

تمثيل القطب (Representation Electrode)

يُمثل قطب الفضة-كلوريد الفضة كالتالي:

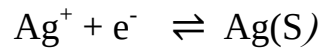


الشكل (٨): قطب كهربائي $\text{Ag}|\text{AgCl}$.

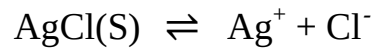
تفاعلات القطب (Reactions Electrode)

عند سطح القطب، تحدث سلسلة من تفاعلات الاتزان بين الفضة المعدنية وطبقة كلوريد الفضة:

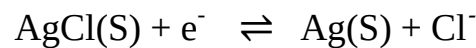
نصف تفاعل الفضة (half-reaction Silver):



تفاعل حاصل الإذابة (reaction Product Solubility):



التفاعل الكلي (تفاعل نصف الخلية الذي يحدد الجهد):



معادلة نيرنست لقطب Ag/AgCl

يتحكم في جهد القطب (E) معادلة نيرنست:

$$E = E^0 - 0.05916 \log [\text{Cl}^-]$$

حيث: E = جهد القطب تحت الظروف المعطاة. و E^0 = جهد القطب القياسي

$[Cl^-]$ = تركيز أيون الكلوريد في المحلول (بافتراض النشاط يساوي التركيز).
صلاحية المعادلة: هذه المعادلة صالحة على مدى pH يتراوح من ٠.٠ إلى ١٣.٥، مما يجعل قطب Ag/AgCl مناسباً لمجموعة واسعة من الأنظمة المائية.

جهود القطب القياسية (Potentials Electrode Standard)

يعتمد جهد قطب Ag/AgCl على تركيز أيون الكلوريد:

جهد القطب مقابل (SHE) (Electrode Potential)	$[Cl^-]$ (mol/L)	مصدر الكلوريد (Chloride Source)
+0.197 V	~3.5 M	KCl المشبع (Saturated KCl)
+0.210 V	3.0 M	3 M KCl
+0.222 V	1.0 M	1 M KCl

(أ) تحضير القطب (انظر الشكل ٨) Electrode Preparation

■ تحضير سلك الفضة عالي النقاوة (< ٩٩.٩٩٩ % Ag):

يكون لسلك الفضة عالي النقاوة طبقة أكسيد على سطحه يجب إزالتها قبل الاستخدام. ويتم ذلك بغمس السلك لبضع ثوانٍ في محلول HNO_3 بتركيز ٠.١ م، ثم يُشطف بماء عالي النقاوة ($1 \text{ M} \Omega \cdot \text{cm}$) قبل استخدامه في الخطوات التالية^(٦٨).

■ طلاء AgCl الأنودي (Anodic AgCl Coating)^(٦٩):

يمكن كلورة السلك الفضي النظيف حديثاً بوضعه في خلية مقسمة تحتوي على محلول HCl أو KCl بتركيز ٠.١-١ م، مع تطبيق تيار مقداره ٠.٤ ملي أمبير/سم² لمدة ٣٠ دقيقة.
 بعد الطلاء، يُغسل السلك المطلي بماء عالي النقاوة ($1 \text{ M} \Omega \cdot \text{cm}$) ويُنقع لمدة ١-٢ يوم في نفس الماء.
 يكون لون AgCl الناتج بني داكن مائل للاحمرار (Sepia) إذا تم التكلور في غياب الضوء، أو بني فاتح إلى بني متوسط إذا تم التكلور أثناء التعرض للضوء.
 بعد الغسل، يتراوح لون الطلاء بين الوردي وظلال البرقوقي (Plum).

ب) محلول الملء Filling Solution

► KCl: مشبع، ٣.٥ م، ٣ م.

► NaCl: مشبع، ٣.٥ م، ٣ م.

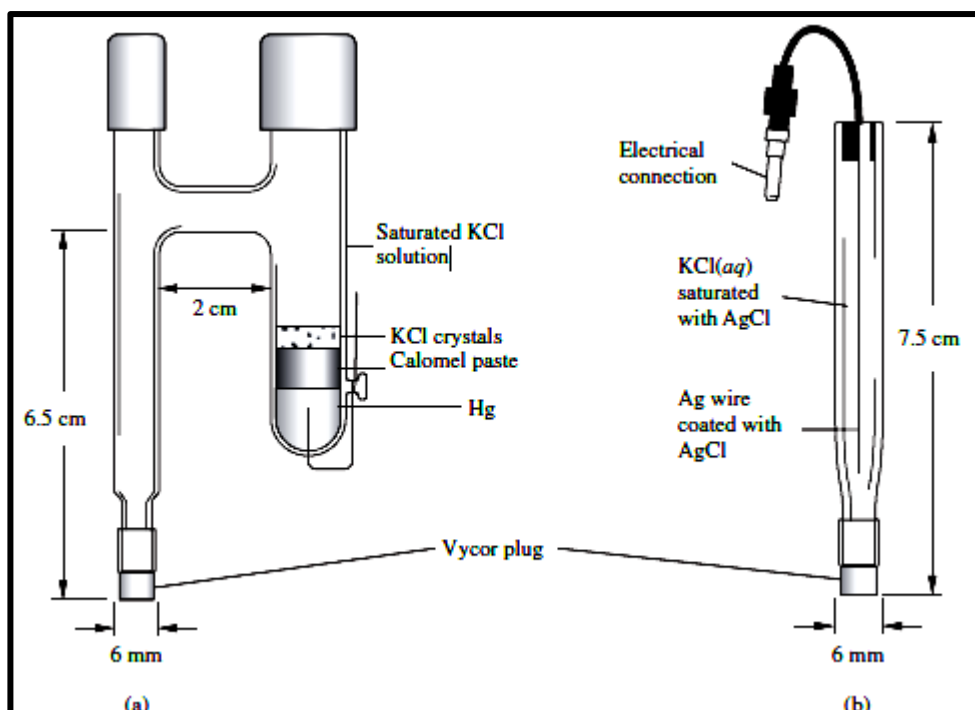
► HCl: مخفف.

يجب أن يُشبع محلول KCl المشبع مسبقاً بـ AgCl بسبب الذوبانية العالية لـ (AgCl)^(٧٠).

⁶⁸ J. M. Thomas, J. Chem. Ed. 76, 97 (1999).

⁶⁹ D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. L. Roberts Jr., op. cit., p. 189. G. J. Janz, in D. J. G. Ives, G. J. Janz, Eds., op. cit., p. 205.

⁷⁰ D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. L. Roberts Jr., op. cit., p. 190.

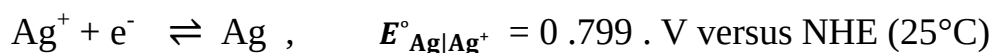


الشكل (٩): أقطاب مرجعية تجارية نموذجية.

(أ) قطب كلوريد الفضة القياسي. (ب) قطب كلوريد الفضة/الفضة.

٦.٣.٢ القطب المرجعي فضة/أيون الفضة ($\text{Ag}|\text{Ag}^+$) / Silver/Silver Cation Reference Electrode ($\text{Ag}|\text{Ag}^+$)

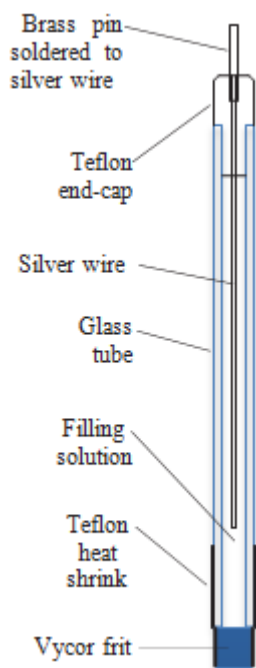
عملية الأكسدة-الاختزال المسيطرة:



يُستخدم هذا القطب المرجعي عادةً كقطب غير مائي (Nonaqueous RE)، حيث يُحضّر باستخدام نترات الفضة (AgNO_3) مع إلكتروليت مساعد مذاب في أسيتونتريل (MeCN) أو مذيبات عضوية أخرى كمحلول ملء. يمكن حساب الجهد كما يلي ^(٧):

$$E_{\text{Ag}|\text{Ag}^+} = E^\circ_{\text{Ag}|\text{Ag}^+} - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{Ag}^+, \text{solv}^m \text{Ag}^+} \quad \text{Ag}|\text{Ag}^+, \text{solve} \quad (7)$$

⁷¹ G. J. Hills, in D. J. G. Ives, G. J. Janz, Eds., *op. cit.*, p. 438.



وقد يختلف الجهد المرجعي للقطب المحضر باستخدام مذيبات مختلفة، وذلك بسبب اختلاف درجة تأين أيون الفضة في كل مذيب. وعلى سبيل المثال، جهد محلول ١٠ ملي مول من AgNO_3 في MeCN تم الإبلاغ عنه ^(٧٢) بأنه ٠.٣ فولت مقابل SCEaq. فهذا القطب المرجعي لا يمكن استخدامه في المذيبات التي تتأكسد بسهولة بواسطة أيون الفضة (Ag^+) ^(٧٣).

(أ) تحضير القطب Electrode Preparation

(انظر الشكل 10)

▶ تحضير سلك الفضة عالي النقاوة

($\text{Ag} > 99.999\%$): نفس خطوات التحضير

المذكورة في القطب $\text{Ag}|\text{AgCl}$.

الشكل (١٠): قطب الفضة الكهربيائي $\text{Ag}|\text{Ag}^+$.

(ب) محلول الملء Filling Solution

يستخدم نطاق واسع من محاليل الملء مع القطب المرجعي $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ ، ومن الأمثلة النموذجية:

- مصدر أيون الفضة: ١٠ ملي مول أو ٠.١ م من AgNO_3 .
- المذيبات: أسيتونتريل (MeCN)، كربونات البروبيلين، ثنائي ميثيل فورماميد (DMF)، أو ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO).
- الإلكتروليت الداعم: ٠.١ م من بيركلورات رباعي بيوتيل الأمونيوم (TBAP)، أو نفس الإلكتروليت المستخدم في الخلية الكهروكيميائية.

تطبيقات جهود القطب (Potential Electrode of Applications)

يُعد جهد القطب أداة تحليلية قوية في الكيمياء الكهربائية. يسمح للعلماء بفحص سلوك الأيونات والجزيئات في المحلول ويستخدم في مجموعة واسعة من التطبيقات، تشمل التطبيقات الرئيسية:

- (١) تحديد التركيز: تحديد تركيز المواد المجهولة.
- (٢) حساب ناتج الذوبانية (K_{sp}): حساب ناتج الذوبانية للأملاح شحيحة الذوبان.
- (٣) قياس الـ pH: قياس أس هيدروجيني للمحاليل.
- (٤) إيجاد ثابت الاتزان (K_{eq}): إيجاد ثابت الاتزان للتفاعلات القابلة للعكس.
- (٥) تقدير معاملات النشاط (coefficients activity): تقدير معاملات النشاط.
- (٦) حساب ثابت التكوين (K_f): حساب ثابت التكوين للأيونات المُعَقَّدة.
- (٧) تحديد طاقة جيبس الحرة (ΔG): تحديد طاقة جيبس الحرة.

⁷² L. Meites, Ed., Handbook of Analytical Chemistry, McGraw Hill: New York, 1963, Section 5.

⁷³ D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. L. Roberts Jr., op. cit., p. 201

(٨) تقييم ثوابت تفكك الأحماض والقواعد (Kb, Ka): تقييم ثوابت تفكك الأحماض والقواعد.

الطريقة ١: تحديد تكافؤ الأيون (Valency Ion) عبر جهد القطب

يمكن استخدام معادلة نيرنست لتحديد تكافؤ الأيون (n) عن طريق قياس التغير في جهد القطب نتيجة لتخفيف معلوم.

جهد القطب الأصلي (E_1): لنصف تفاعل أكسدة لقطب كاتيون بنشاط أيوني (a):

$$E_1 = E^\circ M - \frac{RT}{nF} \ln a$$

جهد القطب بعد التخفيف (E_2): يتم تخفيف المحلول بحيث يصبح نشاط الأيون $a/10$:

$$E_2 = E^\circ M - \frac{RT}{nF} \ln 0.1 a$$

الفرق بين الجهدين (ΔE):

$$E_2 = E_1 - \frac{RT}{nF} (\ln 0.1 \times - \ln a)$$

عند 25°C

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln 10 = \log 2.303 \frac{RT}{nF} = \frac{0.05915}{nV} \text{ at } 25^\circ\text{C}$$

هذا يعني أنه لكل انخفاض بمقدار عشرة أضعاف في نشاط الأيون، يزداد جهد القطب بمقدار $n/0.05915$ فولت.

مثال للأيونات ثنائية التكافؤ ($n=2$):

هذا يعني أنه مع كل انخفاض في نشاط الأيون بمقدار عشرة أضعاف، يزداد جهد القطب بمقدار $(0.05915/n)$

فولت. بالنسبة للأيونات ثنائية التكافؤ ($n=2$)، يكون التغير:

$$\Delta E = \frac{0.05915}{2} = 0.02957, V$$

الطريقة ٢: القياس المباشر لجهد القطب لتحديد تركيز الأيون

يمكن استخدام جهد القطب لتقدير تركيز الأيونات في المحلول، حتى عند المستويات المنخفضة جداً.

مثال: تحديد تركيز Ag^+

لنفترض خلية مكونة من قطب الفضة (Ag/Ag^+) وقطب الكالوميل (SCE):



جهد الخلية المقاس عند 25°C :

$$E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = E_{\text{cell}} - E_{\text{calomel}}$$

$$= 0.0455 - 0.334 = -0.289 \text{ volt}$$

تطبيق معادلة نيرنست لـ Ag/Ag^+

$$E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = E^\circ_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} - \frac{0.05915}{2} \log a_{\text{Ag}^+}/a_{\text{Ag}}$$

بافتراض ($n=1$) ونشاط Ag الصلب = ١:

$$a_{\text{Ag}^+} - 0.289 = -0.799 - 0.05915 \log a$$

$$\text{Or } a_{\text{Ag}^+} = 2.44 \times 10^{-9}$$

٦.٤ أقطاب الغشاء (Electrodes Membrane)

تُصنّف أقطاب الغشاء بناءً على الطبيعة الفيزيائية والكيميائية للمادة النشطة المستخدمة في الغشاء. وهي تندرج تحت فئتين رئيسيتين:

- (١) الأقطاب الانتقائية للأيونات (ISEs، electrodes Ion-selective)
- (٢) الأقطاب الانتقائية للجزيئات (electrodes Molecular-selective)

٦.٤.١ الأقطاب الانتقائية للأيونات (ISEs، Electrodes Ion-Selective)

الأقطاب الانتقائية للأيونات هي مستشعرات قياس جهد متخصصة تنتج جهداً يتسم بالانتقائية لأيون واحد (ion one to selective). تعمل هذه الأقطاب وفقاً لاستجابة نيرنست (Response Nernst) الخاصة بالأيون المستهدف، وتستخدم على نطاق واسع في التحليلات السريرية (clinical)، والبيئية (environmental)، وتحليل الأغذية. والأقطاب الانتقائية للأيونات هي أدوات تحليلية فريدة تستجيب تحديداً للتغيرات في نشاط (activity) الأيون المستهدف، مع حد أدنى من التداخل من الأيونات الأخرى في المحلول. يرتبط الجهد الكهربائي المتولد بواسطة هذه الأقطاب ارتباطاً مباشراً بتركيز أو نشاط الأيون المستهدف. وقد أصبحت أقطاب ISEs أدوات روتينية في مجالات مختلفة نظراً لـ:

- أ- حساسيتها العالية (sensitivity High).
 - ب- تصميمها المتعدد الاستخدامات (design Versatile).
 - ج- تطبيقها الواسع في المجالات الطبية والصيدلانية والزراعية.
- لقد كانت أقطاب ISEs محط تركيز للبحث والتطوير المكثف على مدى العقود الثلاثة الماضية.

الخصائص الرئيسية لأقطاب الـ ISEs:

الانتقائية (Selectivity): تُوصف بواسطة معاملات الانتقائية (Coefficients Selectivity)، والتي تحدد مدى استجابة القطب للأيون المستهدف مقارنة بأيون متداخل آخر.

ميل الاستجابة (Slope Response): يجب أن يقترب من الميل النيرنستي النظري (Slope Nernst Theoretical) (59.16 mV لكل وحدة لوغاريتمية على 25°C)، والذي يضمن أن القطب يعمل بكفاءة نظرية.

حد الكشف (Limit Detection): أدنى تركيز أو نشاط يمكن للقطب أن يستجيب له بدقة.

متطلبات التجهيز والمعايرة (Requirements Calibration and Conditioning): تتطلب هذه الأقطاب التجهيز (نقع الغشاء) قبل الاستخدام والمعايرة المتكررة للحفاظ على دقة القراءة.

مبدأ العمل (Principle Working)

يعتمد المبدأ الأساسي لعمل أقطاب ISEs على قياس فرق الجهد (difference potential) عبر غشاء يفصل بين محلولين لهما تراكيز مختلفة للأيون المستهدف. يخضع استجابة الغشاء لخصائص تبادل الأيونات (ion-) (properties exchange).

على الرغم من أن مواقع تبادل الأيونات ليست انتقائية بشكل حصري لأيون واحد، إلا أنها تُظهر انتقائية تفضيلية بناءً على عوامل مثل: حجم الأيون (size Ion)، وشحنته (Charge)، وحركته (Mobility). وهذا السلوك الانتقائي هو ما يمنح أقطاب ISEs اسمها.

الأنواع الشائعة لأقطاب ISEs (ISEs of Types Common)

تشمل بعض الأقطاب الانتقائية للأيونات الأكثر استخداماً ما يلي:

- (١) أقطاب الزجاج (electrodes Glass).
- (٢) أقطاب الغشاء السائل (electrodes membrane Liquid).
- (٣) أقطاب الحالة الصلبة (electrodes Solid-state).

التصنيف بناءً على نوع الغشاء (Type Membrane on Based Classification)

يمكن تصنيف أقطاب ISEs بناءً على مادة الغشاء وآلية ارتباط الأيونات:

- (١) أقطاب الغشاء الصلب (Electrodes Membrane Solid): عادة ما تكون مصنوعة من مواد بلورية (crystalline) أو متعددة البلورات (polycrystalline).
- (٢) أقطاب الغشاء السائل (Electrodes Membrane Liquid): تستخدم سوائل تبادل أيوني (ion- liquids exchange) أو حاملات محايدة (carriers neutral).
- (٣) أقطاب الإنزيم أو الميكروبات (Electrodes Microbial or Enzyme): تدمج مكونات بيولوجية للتعرف الانتقائي على الأيونات.
- (٤) أقطاب استشعار الغاز (Electrodes Gas-Sensing): مصممة للكشف عن الغازات المذابة عبر أغشية انتقائية.

أنواع أقطاب الغشاء الانتقائي للأيونات (Ion-Selective Membrane Electrodes)

١. أقطاب الأغشية البلورية (Crystalline Membrane Electrodes)

■ البلورة الأحادية (Single Crystal):

○ مثال: غشاء LaF_3 لانتقاء أيون الفلورايد F^-

■ البلورات المتعددة أو المختلطة (Polycrystalline or Mixed Crystal):

○ مثال: غشاء Ag_2S لانتقاء أيون الكبريتيد S^{2-} وأيون الفضة Ag^+

٢. أقطاب الأغشية غير البلورية (Noncrystalline Membrane Electrodes)

■ الأغشية الزجاجية (Glass Membranes):

○ مثال: الزجاج السيليكاتي لانتقاء أيونات الصوديوم Na^+ والهيدروجين

■ الأغشية السائلة (Liquid Membranes):

○ مثال: السوائل المبدلة للأيونات لانتقاء أيون الكالسيوم Ca^{2+} والحاملات المتعادلة لانتقاء أيون

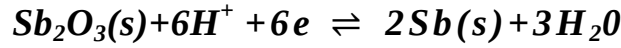
البوتاسيوم K^+

■ السوائل المثبتة في مصفوفة بوليمرية (Immobilized Liquid in Polymer Matrix):

○ مثال: مصفوفة PVC لانتقاء أيون الكالسيوم Ca^{2+} وأيون النترات NO_3^-

حالة خاصة: قطب الأنثيمون (Electrode Antimony :Case Special)

في بعض التطبيقات الصناعية، يُستخدم قطب الأنثيمون (electrode antimony) لقياس تركيز أيون الهيدروجين (pH). يتكون من قضيب أنثيمون به طبقة أكسيد سطحية، مغمور في محلول مائي في حالة اتزان:

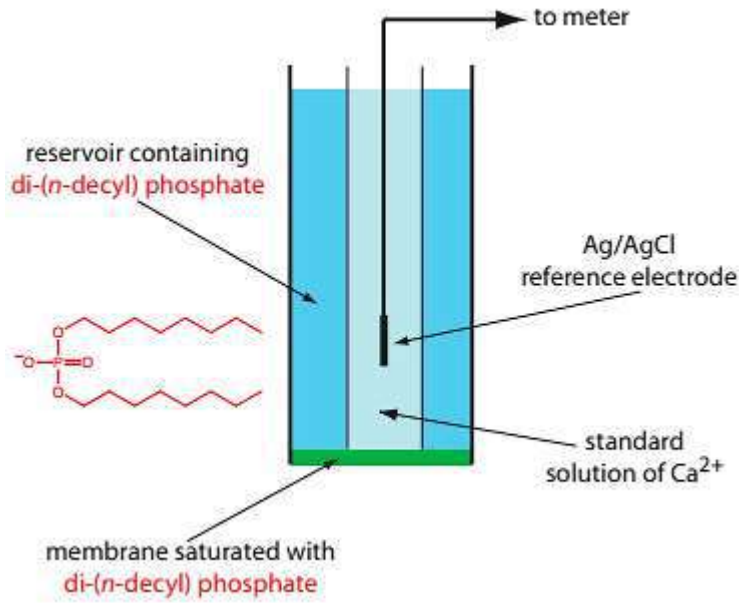


بما أن نشاط المواد الصلبة والماء ثابت، فإن هذا التفاعل يشكل جهد قطب مستقر.

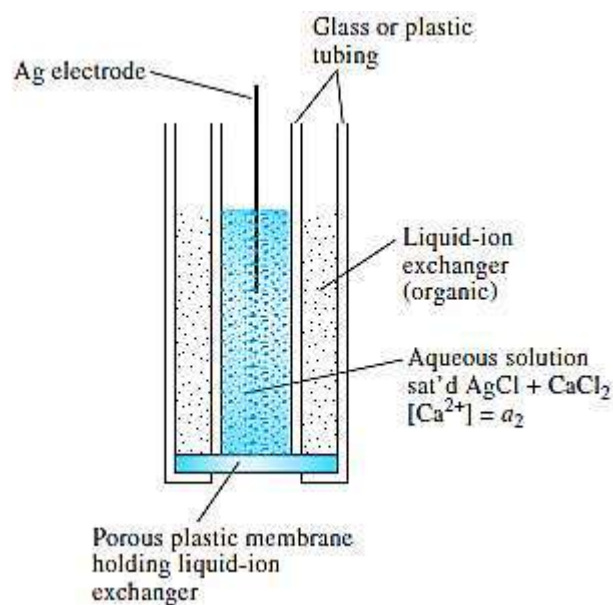
$$E = E^{\circ}_{Sb_2O_3/Sb} + \frac{RT}{6F} \ln[H^+]^6 = E^{\circ}_{Sb_2O_3/Sb} - 0.0591 \text{pH}$$

مثال: قطب الغشاء السائل لأيون Ca^{2+} (Ca²⁺ for Electrode Membrane Liquid)

يستخدم قطب الغشاء السائل النموذجي للكالسيوم مصفوفة PVC مدمجة بسائل تبادل أيوني انتقائي لأيون Ca^{2+} (مثل ثنائي فوسفات-n-ديسيل). يمكن استخدام أيونات الفضة لتسهيل التوصيل عبر الغشاء الصلب.



الشكل (١١): رسم تخطيطي يُظهر قطبًا انتقائيًا للأيونات قائمًا على سائل لـ Ca^{2+} . يظهر هيكل مبادل الكاتيون، ثنائي-(n-decyl) فوسفات، باللون الأحمر.



الشكل (12): رسم تخطيطي لقطب غشائي سائل لـ Ca²⁺.

جدول (١): بعض أقطاب الحالة الصلبة التجارية (Some commercial solid-state electrodes)

Interferents	pH Range	Concentration Range (M)	Target Ion
Max: [S ²⁻]=10 ⁻⁷ M; [I ⁻]=2×10 ⁻⁴ [Br ⁻]	2–12	100–5×10 ⁻⁶	Br ⁻
Max: [Ag ⁺], [Hg ²⁺], [Cu ²⁺]=10 ⁻⁷ M	3–7	10 ⁻¹ –10 ⁻⁷	Cd ²⁺
Max: [S ²⁻]=10 ⁻⁷ M; traces of Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ interfere	2–11	100–5×10 ⁻⁵	Cl ⁻
Max: [S ²⁻], [Ag ⁺], [Hg ²⁺]=10 ⁻⁷ M; high Cl ⁻ , Br ⁻ , Fe ³⁺ , Cd ²⁺ interfere	3–7	100–10 ⁻⁸	Cu ²⁺
Max: [S ²⁻]=10 ⁻⁷ M; [I ⁻]=0.1[CN ⁻]; [Br ⁻]=5000[CN ⁻]; [Cl ⁻]=10 ⁶ [CN ⁻]	11–13	10 ⁻² –10 ⁻⁶	CN ⁻
Max: [OH ⁻]=0.1[F ⁻]	5–8	100–10 ⁻⁶	F ⁻
Max: [S ⁻]=10 ⁻⁷ M	3–12	100–5×10 ⁻⁸	I ⁻
Max: [Ag ⁺], [Hg ²⁺], [Cu ²⁺]=10 ⁻⁷ M; Cd ²⁺ and Fe ³⁺ interfere	4–7	100–10 ⁻⁶	Pb ²⁺
Max: [Hg ²⁺]=10 ⁻⁷ M	2–9	100–10 ⁻⁷	Ag ⁺
Max: [Hg ²⁺]=10 ⁻⁷ M	13–14	100–10 ⁻⁷	S ²⁻
Selectivity constants: Li ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ , Tl ⁺ , Ag ⁺ , H ⁺	9–10	100–10 ⁻⁶	Na ⁺
Max: [OH ⁻], [SCN ⁻], [Br ⁻], [Cl ⁻], [NH ₃], [S ₂ O ₃ ²⁻], [CN ⁻], [I ⁻], [S ²⁻]	2–12	100–5×10 ⁻⁶	SCN ⁻

جدول (٢): بعض أقطاب الغشاء السائل التجارية (electrodes membrane liquid commercial Some)

Interferents	pH Range	Concentration Range (M)	Target Ion
$Zn^{2+}, Fe^{2+}, Pb^{2+}, Mg^{2+}$	6–8	$100-5 \times 10^{-7}$	Ca^{2+}
$I^{-}, NO_3^{-}, Br^{-}, HCO_3^{-}, SO_4^{2-}, F^{-}$	2–11	$100-8 \times 10^{-6}$	Cl^{-}
$NO_3^{-}, Br^{-}, OAc^{-}, HCO_3^{-}, Cl^{-}$	3–10	$10^{-1}-3 \times 10^{-6}$	DF_4^{-}
$I^{-}, Br^{-}, NO_2^{-}, Cl^{-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, ClO_4^{-}, F^{-}$	3–10	$100-7 \times 10^{-6}$	NO_3^{-}
$I^{-}, NO_2^{-}, Cl^{-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}$	3–10	$100-2 \times 10^{-6}$	CO_4^{-}
$Cs^{+}, NH_4^{+}, H^{+}, Ag^{+}, Na^{+}, Li^{+}$	3–10	$100-10^{-6}$	K^{+}
$Zn^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Ba^{2+}, Na^{+}$	5–8	$10^{-2}-6 \times 10^{-6}$	$Ca^{2+} + Mg^{2+}$

٦.٤.١.١ الأقطاب الزجاجية الانتقائية لأيونات المعادن القلوية (Ion- Metal Alkali) (Electrodes Glass Selective)

أقطاب الزجاج (Electrode Glass The)

قطب الزجاج هو قطب انتقائي لأيونات واسع الاستخدام، خاصة لقياس نشاط أيون الهيدروجين (activity ion hydrogen) أو الـ pH في المحاليل.

التركيب والمكونات (Components Key)

يتكون القطب من أنبوب زجاجي (أو بلاستيكي) ينتهي ببصيلة زجاجية رقيقة وحساسة (bulb glass sensitive، thin). داخل القطب:

القطب المرجعي الداخلي: سلك فضي مطلي بكلوريد الفضة (Ag/AgCl).

المحلول الداخلي: 0.1 M HCl حمض الهيدروكلوريك (HCl) مشبع بـ AgCl

القطب المرجعي الخارجي: يُستخدم قطب مرجعي خارجي (مثل قطب الكالوميل المشبع) لإكمال الدائرة الكهروكيميائية وقياس الجهد عبر الغشاء.

هيكل الغشاء الزجاجي (Membrane Glass the of Structure)

الغشاء الزجاجي عبارة عن بصيلة كروية رقيقة لا تسمح لأيونات الهيدروجين بالمرور عبرها. ومع ذلك، فإن الفرق في تركيز أيون الهيدروجين بين المحلولين الداخلي والخارجي يخلق فرق جهد عبر الغشاء. يتكون الغشاء من خمس طبقات:

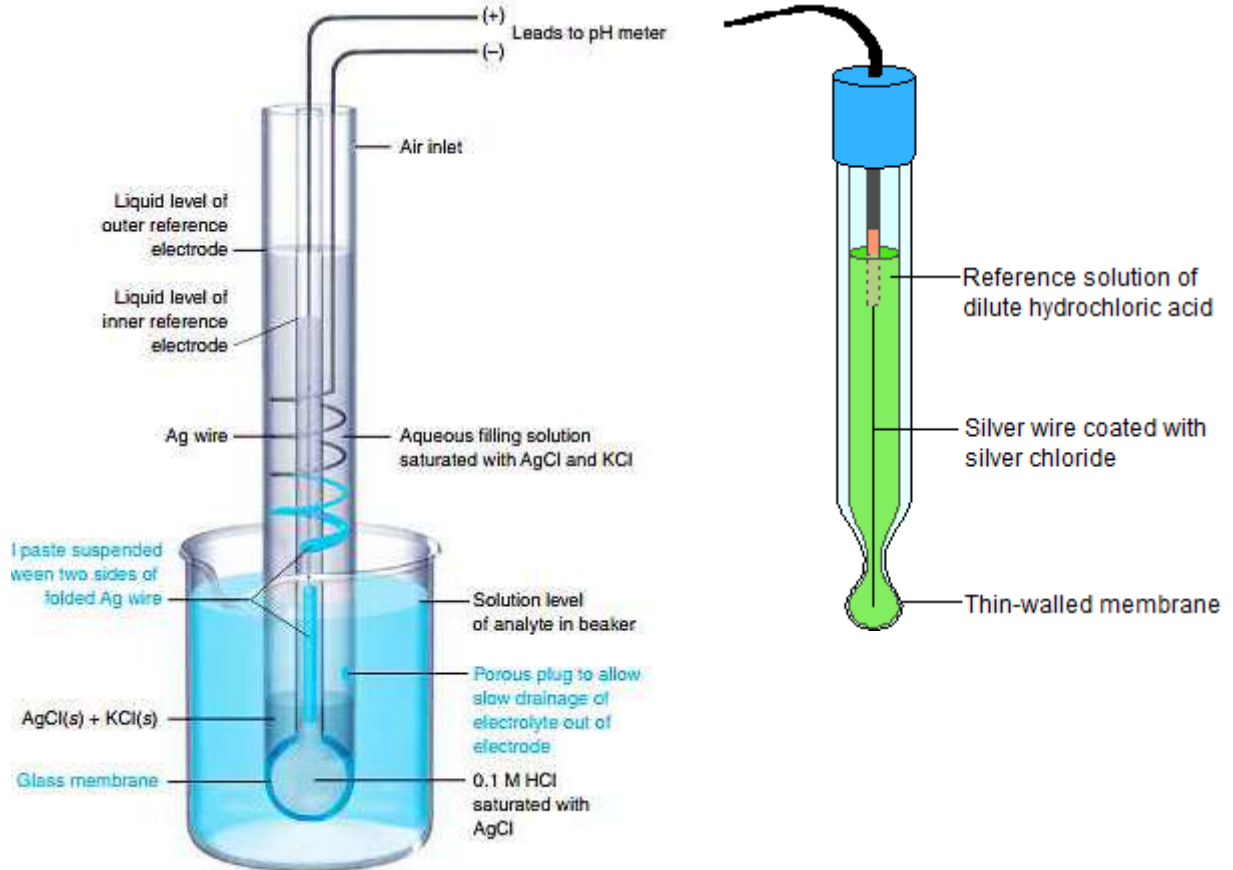
- ١) المحلول الخارجي.
- ٢) طبقة الهلام المُمَيَّ (الخارجية) (outer، layer gel Hydrated).
- ٣) طبقة الزجاج الجافة (layer glass Dry).
- ٤) طبقة الهلام المُمَيَّ (الداخلية) (inner، layer gel Hydrated).
- ٥) المحلول الداخلي.

تتكون طبقات الهلام المُمَيَّاة من السيليكا المُمَيَّاة (H_2SiO_4).

مبدأ العمل (Principle Working)

الجهد المتولد عن قطب الزجاج هو دالة لفرق نشاط أيون الهيدروجين عبر الغشاء الزجاجي. بما أن تركيز $[H^+]$ الداخلي ثابت عند 0.1 M ، فإن القطب يستجيب لـ pH المحلول الخارجي. يُعطى جهد الخلية (الكاملة، عند توصيلها بقطب مرجعي) بواسطة:

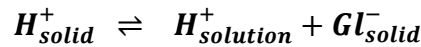
$$E_{Cell} = E^0_{Cell} + 0.05916 \text{ pH}$$



الشكل (١٣): رسم تخطيطي لقطب كهربائي مركب من زجاج مع قطب مرجعي من كلوريد الفضة والفضة. يُغمر القطب الزجاجي في محلول ذي درجة حموضة مجهولة، بحيث يكون السدادة المسامية في أسفل اليمين أسفل سطح السائل. يقيس القطبان الفضيّان الجهد عبر الغشاء الزجاجي.

الشكل (١٢): قطبًا زجاجيًا يُستخدم بالاشتراك مع قطب مرجعي في جهاز قياس الرقم الهيدروجيني.

تفاعل الاتزان عند سطح الزجاج (تفاعل تبادل الأيونات):



حيث Gl يمثل الحالة الزجاجية.

معادلة نيرنست للخلية الزجاجية (بعد تبسيط ثوابت الأقطاب المرجعية):

$$E_{cell} = E^0_{cell} - \frac{2.303}{nf} PH$$

وبصيغة أخرى (عندما تكون التراكيز الداخلية ثابتة):

$$E_{cell} = E^{\circ} - 0.059 \log [H^{+}]_{internal}/[H^{+}]_{external}$$

حيث K يجمع E° وجميع التراكيز الثابتة.

ملخص مجموعة المعادلات (Set Equation Summary)

العلاقة (Relationship)	الصيغة (Expression)	الوصف (Description)
جهد الخلية	$E_{cell} = E_{indicator} - E_{reference}$	فرق الجهد المقاس
جهد قطب المؤشر	$E_{indicator} = E_{cell} + E_{reference}$	الجهد مقابل SHE
معادلة نيرنست	$E_{indicator} = E^{\circ}_{glass} - (0.05916 \times pH)$	استجابة قطب الزجاج
حساب pH	$pH = (E_{glass} - E_{indicator}) / 0.05916$	العلاقة النظرية

مثال رقم (٣)

حساب قيمة pH مجهولة باستخدام قطب الزجاج

عندما تم غمر قطب كهربائي زجاجي في محلول منظم بدرجة حموضة ٣.٦، وجد أن جهد القطب هو $E = -0.111$ فولت. ومع ذلك، عندما تم غمر نفس القطب الكهربائي الزجاجي في محلول آخر بدرجة حموضة غير معروفة، تغير جهد القطب إلى $E = -0.041$ فولت. بناءً على ما سبق، احسب قيمة الرقم الهيدروجيني للمحلول غير المعروف.

الحل :

نستخدم معادلة نيرنست، التي تصف السلوك الكهروكيميائي للقطب الزجاجي:

$$E = K - 0.059 pH$$

مع ذلك، تحتوي المعادلة أعلاه على ثابت K، لذا يجب علينا أولاً إيجاد قيمته باستخدام الجزء الأول من السؤال:

$$-0.111 = K - 0.059 (3.6)$$

لذلك، نجد أن

$$K = 0.212 - 0.111 = 0.101$$

وأخيراً، نوجد الرقم الهيدروجيني للمحلول الثاني باستخدام معادلة نيرنست:

$$E_{cell} = K - 0.059 pH$$

$$-0.041 = 0.101 - 0.059 pH$$

$$pH = 0.141/0.059 = 2.39$$

مثال رقم (4)

تحديد pH باستخدام قطب الزجاج

المعطيات:

درجة الحرارة: 25.0 °C ، و جهد الخلية المقاس (E_{cell}): +0.177 V (مقابل قطب Ag/AgCl).

جهد القطب المرجعي (Ag/AgCl) مقابل SHE: $E_{\text{ref}} = +0.197 \text{ V}$

الجهد القياسي لقطب الزجاج مقابل SHE: E°_{glass} . والمطلوب: تحديد pH المحلول؟

الحل :

الخطوة ١: التعبير عن جهد الخلية المقاس

يُعرف جهد الخلية (E_{cell}) بأنه الفرق بين قطب المؤشر (الزجاج) والقطب المرجعي:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{indicator}} - E_{\text{reference}} = +0.177 \text{ V}$$

ومن ثم فإن إمكانية القطب الزجاجي (المؤشر) بالنسبة للقطب الهيدروجيني القياسي هي:

$$E_{\text{indicator}} = E_{\text{cell}} + E_{\text{reference}}$$

بالتعويض بالقيم المعطاة:

$$E^{\circ}_{\text{indicator}} = 0.177 \text{ V} + 0.197 \text{ V} = +0.374 \text{ V (vs SHE)}$$

الخطوة ٢: ربط جهد القطب بالـ pH عبر معادلة نيرنست

بالنسبة للقطب الزجاجي الحساس لأيونات الهيدروجين، يُعطى جهد القطب بمعادلة نيرنست:

$$E_{\text{indicator}} = E^{\circ}_{\text{glass}} - (0.05916 \times \text{pH})$$

إعادة الترتيب لـ pH:

$$\text{pH} = (E_{\text{glass}} - E_{\text{indicator}}) / 0.05916$$

الخطوة ٣: التفسير العملي

في الممارسة العملية، فإن القيمة المطلقة لـ E°_{glass} غير معروفة بدقة، لأنها تعتمد على تكوين الزجاج

وخصائص الغشاء. لذلك، نادراً ما يتم الحساب المباشر باستخدام الصيغة أعلاه. وبدلاً من ذلك، يتم معايرة

(calibrated) أقطاب pH باستخدام محاليل منظمة قياسية (solutions buffer standard) (مثل pH

4.00, 7.00, and 10.00) لتحديد الميل الفعلي (slope) وإزاحة (offset) استجابة القطب. وتعوض عملية

المعايرة عن:

جهود الاتصال (potentials Junction).

تغيرات جهد القطب المرجعي.

سلوك القطب غير المثالي.

الخطوة ٤: الملخص المفاهيمي

يعمل قطب الزجاج كغشاء حساس لأيون الهيدروجين، ويطور جهداً يتناسب مع نشاط (activity) أيونات H^+

في المحلول. يُقاس فرق الجهد بين قطب الزجاج وقطب مرجعي مستقر بواسطة مقياس جهد ذي مقاومة عالية

(potentiometer high-impedance). يقارن هذا الجهد المقاس بمنحنى المعايرة ليعطي pH المحلول

المجهول.

الخطوة ٥: ملاحظة نظرية (للفهم المتقدم)

الميل المثالي (S) لقطب انتقائي لأيون الهيدروجين عند 25 °C هو تقريباً:

$$S = (2.303 \times RT) / F = 0.05916 \text{ V per pH unit}$$

أي انحراف كبير عن هذا الميل (على سبيل المثال < 0.058 or > 0.060 V e.g., أثناء المعايرة يشير إلى تقادم القطب، أو التلوث، أو مشاكل في الاتصال.

٦.٤.٢ أقطاب أيون المعدن-المعدن (Electrodes Ion Metal–Metal)

يتكون هذا النوع من أقطاب نصف الخلية من معدن نقي (metal pure) يتلامس مع محلول يحتوي على أيوناته المعدنية المقابلة.

تمثيل نصف الخلية:



حيث: (M) هو المعدن الصلب. و (M^{n+}) هو أيون المعدن في المحلول. و (a) هو نشاط الأيون.

الخط العمودي (l) يشير إلى الحد الفاصل بين الطورين (boundary phase) بين المعدن الصلب والمحلول المائي.

تفاعل القطب لهذا النظام:



يتحكم في جهد القطب معادلة نيرنست:

$$E_{M^{n+},M} = E_{M^{n+},M}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \dots\dots(1)$$

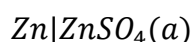
بما أن نشاط المادة الصلبة النقية (aM) يُعرّف بأنه ١، فإن المعادلة (١) تبسط إلى:

$$E_{M^{n+},M} = E_{M^{n+},M}^{\circ} + \frac{RT}{nf} \ln a_{M^{n+}} \dots\dots\dots(2)$$

ملاحظة هامة: يجب أن تكون جميع أقطاب أيون المعدن-المعدن قابلة للعكس (reversible) بالنسبة لأيوناتها في المحلول. هذا يعني أن جهد القطب يمكن قياسه مباشرة بناءً على نشاط الكاتيونات في المحلول الإلكتروني.

مثال: قطب الزنك (Electrode Zinc)

يُمثل قطب الزنك القابل للعكس المتلامس مع محلول كبريتات الزنك كالتالي:



يُحسب جهده باستخدام معادلة نيرنست (عند ٢٥°C):

$$E_{Zn^{+2},Zn} = E_{Zn^{+2},Zn}^{\circ} + \frac{RT}{2f} \ln a_{Zn^{+2}}$$

حيث:

$E_{zn^{+2},zn}^{\circ}$ هو الجهد القياسي للاختزال للزنك.

$a Zn^{+2}$ هو نشاط أيونات الزنك في المحلول.

$\nu = n$ (عدد الإلكترونات المتبادلة).

الأقطاب المعدنية الشائعة (Electrodes Metal Common)

تشمل أقطاب أيون المعدن-المعدن شائعة الاستخدام ما يلي:

(1) قطب النحاس (electrode Copper): $(Cu|Cu^{2+})$

(2) قطب الفضة (electrode Silver): $(Ag|Ag^{+})$

(3) قطب القصدير (electrode Tin): $(Sn|Sn^{2+})$

(4) قطب الحديد (electrode Iron): $(Fe|Fe^{2+})$

لتوصيل الكهرباء، غالباً ما يتم توصيل هذه الأقطاب بموصل معدني خامل (conductor metal inert) مثل البلاتين أو الذهب، والذي لا يتفاعل مع مادة القطب أو أيوناته في المحلول.

٦.٤.٣ الأقطاب الانتقائية الجزيئية (Electrodes Selective Molecular)

تتضمن هذه الأقطاب:

أقطاب استشعار الغاز (electrodes Gas-sensing): تستخدم لقياس الغازات المذابة (مثل CO_2 و NH_3).

الأقطاب القائمة على الإنزيمات (electrodes Enzyme-based): تُعرف باسم أجهزة الاستشعار الحيوية (biosensors)، وتستخدم لتحديد المواد العضوية من خلال تفاعلات إنزيمية تولد أيونات يمكن قياسها بواسطة ISEs.

٦.٤.٣.١ أقطاب الغشاء لاستشعار الغاز (Electrodes Membrane Probe Gas-Sensing)

يتكون قطب استشعار الغاز عادةً من:

(1) قطب مرجعي.

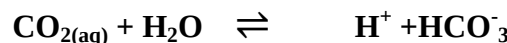
(2) قطب غشاء انتقائي.

(3) محلول إلكتروليت داخلي.

تُوضع جميعها داخل مسبار أسطواني (probe cylindrical) مُحكم الإغلاق في نهايته بغشاء رقيق نفاذ للغاز (membrane gas-permeable).

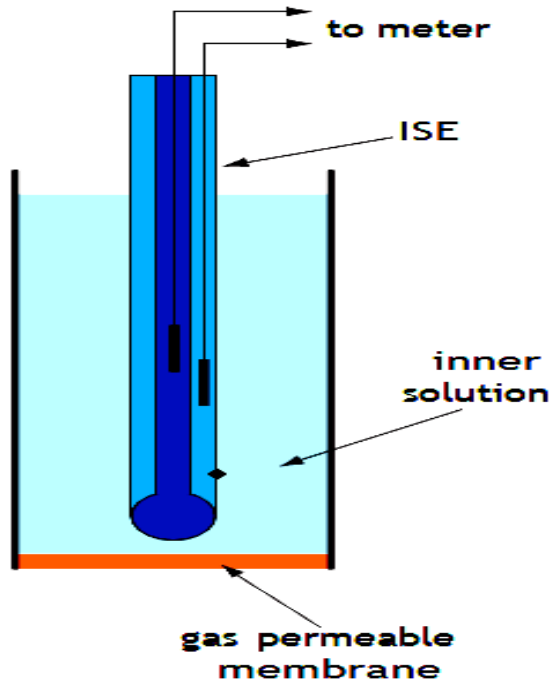
مثال: قطب استشعار CO_2

يسمح هذا القطب لثاني أكسيد الكربون المذاب (CO_2) من المحلول الخارجي بالانتشار عبر الغشاء إلى المحلول الداخلي الذي يحتوي على أيونات البيكربونات (HCO_3^-). يسبب هذا تحولاً في الاتزان التالي:



يؤدي التحول نحو اليمين إلى زيادة تركيز H^+ ، مما يقلل من pH بالقرب من الغشاء الزجاجي. يكون تغير الـ pH الناتج متناسباً مع تركيز CO_2 في المحلول الخارجي.

تطبيقات أقطاب استشعار الغاز (Electrodes Gas-Sensing of Applications)



تم تطوير أقطاب استشعار الغاز للكشف عن الغازات التالية:

- (١) CO_2
- (٢) HCN (سيانيد الهيدروجين)
- (٣) HF (فلوريد الهيدروجين)
- (٤) H_2S (كبريتيد الهيدروجين)
- (٥) SO_2 (ثاني أكسيد الكبريت)
- (٦) NH_3 (الأمونيا)

يمكن قياس هذه الغازات في الهواء أو المحاليل المائية، مما يجعل هذه الأقطاب ذات قيمة في المراقبة البيئية، والعمليات الصناعية، والتشخيص السريري.

الشكل (١٤): رسم تخطيطي لأقطاب غشائي لاستشعار الغاز

٦.٥ الأقطاب المرجعية الشبهية (QRE) / Quasi-Reference Electrodes (QRE)

القطب المرجعي شبه (QRE) هو مصطلح عام لأي قطب مرجعي غير محدد بدقة أو غير مضبوط (Unpoised). عادةً يتكون QRE من سلك معدني خامل مثل البلاتين أو الذهب. يمكن أيضاً استخدام سلك فضة، بشرط ألا تتداخل أيونات الفضة مع القياسات. يُفترض أن يكون الجهد مستقراً، لكن الجهد الفعلي غير قابل للتنبؤ إذا لم يكن القطب مضبوطاً. ومن الطرق المستخدمة لتجاوز مشكلة الجهد غير المحدد:

- مقارنة الجهد بقطب مرجعي تقليدي.
- أو تضمين زوج كهروكيميائي كمعيار داخلي.

يُعتبر QRE قطباً مرجعياً منخفض المقاومة (Low-impedance)، لكنه أيضاً قطب قابل للاستقطاب (Polarizable electrode).

٦.٥.١ الوصلات (Junctions)

كما ذكر سابقاً، فإن المهمة الأساسية للوصلة في القطب المرجعي هي فصل محلول الملء للقطب المرجعي عن إلكتروليت الخلية الكهروكيميائية. إذا احتوت المحلولات المفصولة على إلكتروليكات ذات حركات أيونية مختلفة، أو نفس الإلكترونيات في مذيبات مختلفة، فسيكون جهد وصلة (Junction Potential). الهبوط في الجهد (ΔV) عبر الوصلة هو حاصل ضرب المقاومة (Z) للوصلة في تدفق الأيونات (i التيار) المار خلالها، وفقاً لقانون أوم:

$$\Delta V = iZ$$

عملياً، من الأفضل تقليل جهد الوصلة وضمان ثباته أثناء أي تجربة. التيار الذي يمر عبر القطب المرجعي عادةً ما يكون محدوداً بواسطة مقاومة دخل البوتنتشيوستات في جهاز القياس الكهربائي، وهو عادةً خارج سيطرة الباحث. وتحدد مقاومة الوصلة بواسطة حجم المسام وكثافة المادة، وكذلك طبيعة الإلكترونيات على جانبي الوصلة. ولتقليل الهبوط في الجهد لأي وصلة، يجب أن تكون الإلكترونيات على جانبيها ذات حركات أيونية متشابهة (انظر الجدول ٣). وعند استخدام وصلة ذات معدل تدفق مرتفع، تنخفض المقاومة بشكل فعال، لكن كمية محلول الملء التي يمكن أن تتفاعل مع العينة تزداد، مما يتطلب تصميماً دقيقاً وأحياناً حلولاً وسطية. تُعرض بعض البيانات عن المواد المسامية الشائعة في الجدول ٤.

جدول (٣): الحركات الأيونية عند التخفيف اللامتناهي (٢٥ °م) Ionic Mobilities at Infinite Dilution (٢٥ °م)
(٢٥ °م) (٢٤)

الأيونات الموجبة (Cations)	الحركية (cm ² /(V·s))	الأيونات السالبة (Anions)	الحركية (cm ² /(V·s))
H ⁺	(3.625 X 10 ⁻³)	OH ⁻	(2.05 X 10 ⁻³)
K ⁺	(7.619 x 10 ⁻⁴)	Cl ⁻	(7.912 x 10 ⁻⁴)
Na ⁺	(5.193 x 10 ⁻⁴)	Br ⁻	(8.13 x 10 ⁻⁴)
Li ⁺	(4.010 x 10 ⁻⁴)	I ⁻	(7.96 x 10 ⁻⁴)
NH ₄ ⁺	(7.61 x 10 ⁻⁴)	NO ₃ ⁻	(7.404 x 10 ⁻⁴)
½ Ca ²⁺	(6.166 x 10 ⁻⁴)	OAc ⁻ (أسيتات / Acetate)	(4.24 x 10 ⁻⁴)
		ClO ₄ ⁻ (Perchlorate)	(7.05 x 10 ⁻⁴)
		½ SO ₄ ²⁻ (Sulfate)	(8.27 x 10 ⁻⁴)
		HCO ₃ ⁻ (Bicarbonate)	(4.610 x 10 ⁻⁴)
		⅓ Fe(CN) ₆ ³⁻ (Ferricyanide)	(1.047 X 10 ⁻³)
		¼ Fe(CN) ₆ ⁴⁻ (Ferrocyanide)	(1.145 X 10 ⁻³)

ملاحظات مهمة:

- الحركية الأيونية (Ionic mobility) هي السرعة الحدية للأيون في مجال كهربائي بقوة وحدة واحدة.
- الرموز مثل ½ Ca²⁺ أو ⅓ Fe(CN)₆³⁻ تشير إلى معاملات التجزئة (TIMS-style notation) المستخدمة لتطبيع الشحنة عند حساب الحركية.
- هذه القيم محسوبة عند التخفيف اللامتناهي (Infinite dilution)، أي عندما لا تتأثر حركة الأيونات بتفاعلات بينية مع أيونات أخرى.

⁷⁴ A. J. Bard, L. R. Faulkner, op. cit., p. 68, and references cited therein,

جدول ٤ : المواد الشائعة للوصلات المسامية Common Frit Materials

النوع (Type)	حجم المسام (Pore size)	المقاومة (Impedance, saturated KCl)	معدل التسرب (Leak rate, $\mu\text{l/h}$)	مشكلات التوافق (Compatibility issues)
Vycor ^(٧٥)	4 نانومتر	500 M	متوسط (Modest)	غير متوافق مع القواعد القوية و HF
Polyethylene ^(٧٦)	—	—	—	يُستخدم في المحاليل القاعدية القوية
Ceramic	—	1000 M	3–30	يمكن استخدامه في القواعد القوية؛ يجب تجنب الرواسب والمواد الغروية
Ceramic/Conductive Polymer Composite	مسام مملوء ببوليمر موصل	500 M – 2.7 kM	(7.4×10^{-4}) إلى 5.7×10^{-5}	مقاوم للأحماض القوية، القواعد، والمذيبات العضوية

ملاحظة : يعتمد معدل التسرب على عدة عوامل بالإضافة إلى مسامية الوصلة، بما في ذلك:

- ارتفاع المحلول فوق الوصلة.
- الضغط الواقع على المحلول.
- عمق غمر الوصلة والضغط على ذلك المحلول.

محلول الملء Filling Solution

عند اختيار محلول ملء للقطب المرجعي (RE)، يجب أخذ عدة عوامل في الاعتبار^(٧٧):

- يجب ألا يتفاعل محلول الملء مع أي نوع كيميائي موجود في الخلية الكهروكيميائية، أو يتداخل مع القياس بأي شكل.
- في المحاليل شديدة الحموضة أو القلوية، يكون الأمر أكثر صعوبة بسبب الحركة العالية لأيونات الهيدرونيوم (H_3O^+) وأيونات الهيدروكسيد (OH^-).
- من الأفضل مطابقة حركات الأيونات على جانبي الوصلة لتقليل فرق الجهد الناتج.

٦.٥.٢ الجسور الملحية Salt Bridges

تُستخدم الجسور الملحية لتقليل وتثبيت جهد الوصلة بين محاليل مختلفة التركيب، وكذلك لتقليل أي تلوث متبادل بين المحاليل. أحد الاعتبارات المهمة عند إعداد جسر ملحي بين مذيبات مختلفة هو ضمان أن يكون الإلكتروليت في الجسر قابلاً للذوبان في كلا المذيبين، وألا يتداخل مع أي نوع كيميائي في أي منهما. والإلكتروليتات النموذجية^(٧٨) المستخدمة في الجسور الملحية تشمل:

- KNO_3
- KCl
- Na_2SO_4
- NH_4NO_3

⁷⁵ Corning, VYCOR® Brand Porous Glass 7930 Data Sheet. [Online]. Available at: http://www.corning.com/lightingmaterials/images/Vycor_7930.pdf. Accessed 8 Sept. 2004.

⁷⁶ Princeton Applied Research, <http://www.princetonappliedresearch.com>.

⁷⁷ D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. L. Roberts Jr., op. cit., p. 181.

⁷⁸ H. Kahlert, op. cit., p. 274.

في بعض الحالات، يُجلد الإلكتروليت (gelled) لتقليل التلوث المتبادل مع الحفاظ على التوصيلية العالية. ويُشرح ذلك بمزيد من التفصيل أدناه:

(أ) تَجْلِيدُ الإِلِكْتَرُولَيْتِ (⁹) (Gelling an Electrolyte)

► في المحاليل المائية (Aqueous):

يمكن استخدام محلول أجار (Agar) بنسبة ٤% لتجليد الإلكتروليت، وذلك بإذابة الأجار في ماء ساخن ثم إضافة ملح الإلكتروليت. يُنقل محلول الأجار الساخن إلى الوعاء الهدف إما بالسكب، أو بالسحب باستخدام فراغ، أو بالضغط الخلفي الخفيف (مثل الحقنة)، أو باستخدام ماصة. من المهم جداً ألا تُحتجز فقاعات هواء في المادة المجلدة، لأنها تُحدث انقطاعاً في مسار تدفق الأيونات. ويُترك محلول الأجار ليبرد إلى درجة حرارة الغرفة، فيتكون الجل. هذه الطريقة مفيدة لتجليد الإلكتروليت في القطب المرجعي، أو الجسر الملحي، أو القطب المرجعي مزدوج الوصلة، لكنها غير مناسبة للربط بين محلول مائي ومذيب عضوي.

► في المحاليل العضوية (Organic):

يمكن استخدام ميثيل سيلولوز (Methylcellulose) كعامل تجليد في البيريدين وربما مذيبات عضوية أخرى. يتم ذلك بإضافة ٥ غرام من الميثيل سيلولوز إلى ١٠٠ مل من محلول LiClO_4 بتركيز ٠.٥ م في البيريدين. وينتج عن ذلك إلكتروليت جل عديم اللون، شفاف، وموصل كهربائياً.

التطبيقات والمزايا (Advantages and Applications)

يُستخدم بشكل شائع في قياسات الجهد، وأجهزة قياس pH، وقياس الفولتامترية (voltammetry). يوفر جهداً مستقراً، وحساسية منخفضة لدرجة الحرارة، وسهولة التحضير.

غالباً ما يُفضّل على قطب الهيدروجين القياسي (SHE) بسبب طابعه العملي ومتانته.

الأقطاب المرجعية التجارية (Electrodes Reference Commercial)

توضح هذه الأشكال الأقطاب المرجعية التجارية النموذجية:

(أ) قطب Ag/AgCl القياسي.

(ب) سلك فضي مطلي بـ AgCl مغمور في محلول كلوريد.

تتميز هذه الأقطاب بأنها مدمجة، وموثوقة، ومتوفرة على نطاق واسع للاستخدام في المختبر والميدان.

٦.٦ الأقطاب المرجعية مزدوجة الوصلة Double-Junction Reference Electrodes

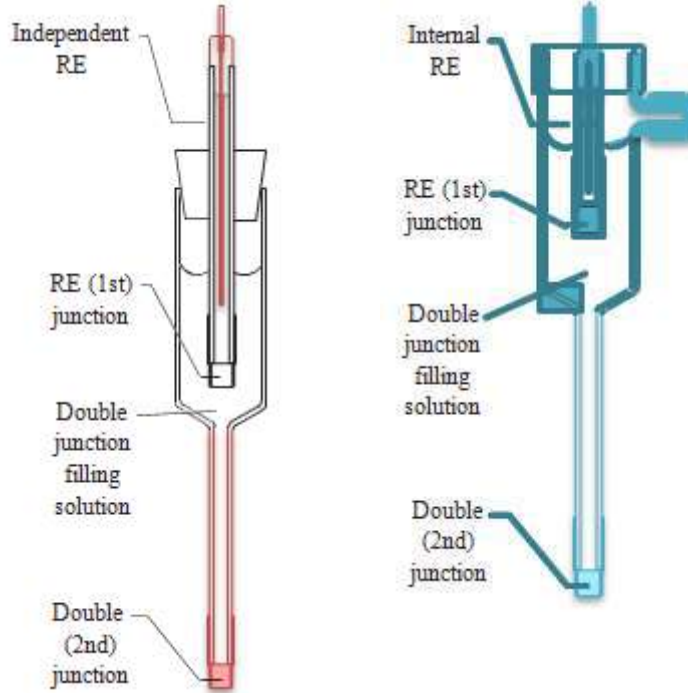
يُدمج القطب المرجعي مزدوج الوصلة (Double-junction RE) جسراً ملحياً في تصميمه، وذلك عادةً لتحسين توافق الإلكتروليتات في محلول الملء مع تلك الموجودة في الخلية الكهروكيميائية. وغالباً ما تُعزل الأقطاب المحتوية على الكلوريد عن الخلية الكهروكيميائية بسبب احتمالية التلوث أو تسميم المحفز بواسطة أيونات الكلوريد. يمكن

⁷⁹ D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. L. Roberts Jr., op. cit., pp. 182–184.

تحقيق ذلك بسهولة باستخدام محلول K_2SO_4 بين الوصلتين. ويُعرض نوعان من الوصلات المزدوجة في الشكل

١٥.

A. Temporary Double Junction using an independent RE B. Permanent Double Junction with the RE built-in



الشكل (١٥) : الوصلة المزدوجة (Double Junctions): (A) وصلة مزدوجة مؤقتة باستخدام قطب مرجعي مستقل. و (B) وصلة مزدوجة دائمة مدمجة في تصميم القطب المرجعي.

مقاومة القطب المرجعي Reference Electrode Impedance

يمكن قياس مقاومة القطب المرجعي باستخدام أي بوتنشيوستات مزود بخاصية التحليل الطيفي للممانعة الكهروكيميائية (EIS)، أو بإضافة محلل استجابة ترددية منفصل (FRA). إحدى الطرق موصوفة أدناه:

(أ) قياس مقاومة القطب المرجعي^(٨٠)

يُوضع القطب المرجعي (RE) وقطب معاكس خامل (CE) ذو حجم كافٍ في كأس يحتوي على إلكتروليت.

يُوصَل القطب المرجعي (RE) إلى الطرف الخاص بالقطب العامل (WE) في البوتنشيوستات.

يُوصَل القطب المعاكس (CE) إلى كل من أطراف RE و CE في الجهاز.

يُضبط مسح الممانعة (Impedance scan) ليغطي نطاقاً من ١٠ كيلوهرتز على الأقل وحتى ١ هرتز،

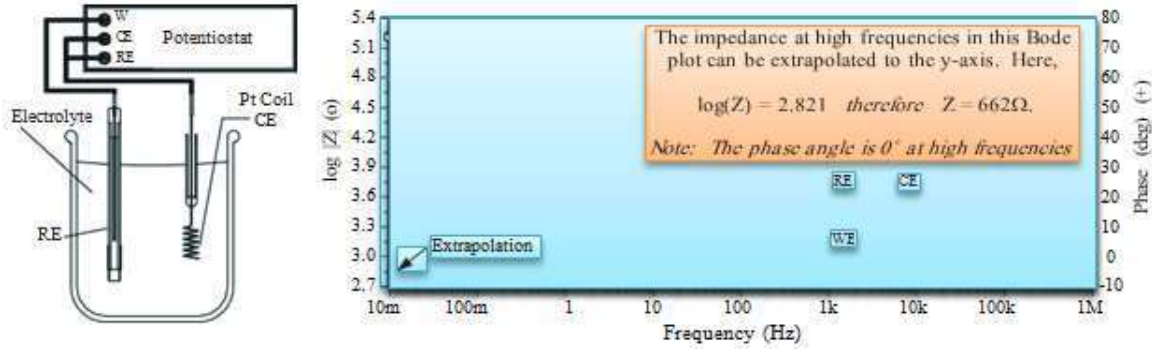
دون تطبيق جهد مستمر (DC) (حيث يكون $V_{DC} = V_{OCP}$)، أي جهد الدائرة المفتوحة).

يُستخدم موجة متناوبة (AC waveform) بسعة ١٠-٥ ملي فولت.

⁸⁰ Gamry Instruments. Reference Electrode Impedance Check. [Online]. Available at: [http:// www.gamry.com/App_Notes/ReferenceElectrodes/Reference_Impedance_Check.htm](http://www.gamry.com/App_Notes/ReferenceElectrodes/Reference_Impedance_Check.htm). Accessed 28 Oct. 2004.

تحذير: إذا تم ضبط (V_{DC}) على أي جهد غير جهد الدائرة المفتوحة (Open Circuit Potential)، فقد يتدفق تيار ملحوظ يؤدي إلى تدمير القطب المرجعي (RE)!

- ▶ عند الترددات العالية، تكون الممانعة المقاسة هي ممانعة القطب المرجعي نفسه.
- ▶ في هذه الترددات، يجب أن يكون للممانعة مكون حقيقي فقط، دون أي مكونات تخيلية (أي أن زاوية الطور يجب أن تكون عند أو قريبة من 0°).
- ▶ يوضح الشكل أدناه تفسير بيانات نموذجية مع مخطط يوضح إعداد التجربة المطلوب لهذا القياس.



الشكل (١٦) : قياس ممانعة القطب المرجعي Measuring the Impedance of a Reference Electrode

٦.٦.١ الأقطاب المرجعية في المذيبات غير المائية Reference Electrodes: Nonaqueous Solvents

تُدخل أنظمة المذيبات غير المائية اعتبارات إضافية عند اختيار القطب المرجعي (RE) للقياسات الكهروكيميائية. فهناك عدد قليل نسبياً من الأقطاب المرجعية المصممة لهذه الأنظمة، وغالباً ما تكون مبنية على تركيبات خاصة بالنظام الكهروكيميائي قيد الدراسة. وبسبب قيود المساحة، يُوصف هنا فقط القطب المرجعي $Ag|Ag^+$. في بعض الظروف، يمكن استخدام أقطاب مرجعية مائية، لكن يجب أن يكون الإلكتروليت قابلاً للذوبان في المذيب غير المائي. وفي بعض الحالات، يمكن استخدام محاليل ملء بديلة ^(٨١) لأقطاب $Ag|AgCl$ أو SCE المائية، مثل:

- كلوريد الليثيوم المائي (LiCl).
- كلوريد الأمونيوم الرباعي (Quaternary ammonium chloride).

حل آخر لاستخدام قطب مائي في مذيب غير مائي هو عبر جسر ملحي أو قطب مزدوج الوصلة. كل من بيكرات رباعي إيثيل الأمونيوم (TEA picrate) و تترافينيل بورات رباعي بيوتيل الأمونيوم (NBu_4BPh_4) يُعتبران تقريباً متكافئين في النقل (Equitransferent) في العديد من المذيبات العضوية، ويمكن استخدام أي منهما داخل جسر ملحي.

ملاحظة مهمة: عند استخدام أقطاب مرجعية مائية في مذيبات غير مائية، لا يمكن ربط القياسات الجهدية من مذيب إلى آخر حتى لو استُخدم نفس القطب المرجعي. وذلك بسبب اختلاف جهود الوصلة (Junction potentials) بين الأنظمة المختلفة. يُلخص الجدول ٤.٩ مدى قبول الأقطاب المرجعية المختلفة في المذيبات المختلفة. ويمكن استخدام

⁸¹ D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. L. Roberts Jr., op. cit., p. 200.

القطب المرجعي $Ag|Ag^+$ مع مجموعة متنوعة من المذيبات العضوية. استخدام نفس المذيب في محلول ملء القطب المرجعي كما في الخلية الكهروكيميائية يقلل من جهد الوصلة.

قيود هذا القطب:

- يمكن استخدامه فقط في المذيبات التي يكون فيها ملح الفضة قابلاً للذوبان.
 - يجب ألا يتأكسد المذيب بواسطة أيون الفضة (Ag^+).
- مثل الصعوبة في مقارنة الجهود بين مذيبات مختلفة باستخدام أقطاب مائية، يعاني هذا القطب من نفس القيد. وأحد الحلول لهذه المشكلة هو معايرة القطب المرجعي باستخدام معايير داخلية كما هو موضح في فقرات سابقة.
- في بعض الحالات مع المذيبات غير المائية، تؤدي قيود الذوبانية إلى انخفاض التوصيلية في الخلية الكهروكيميائية، مما ينتج عنه مقاومات غير معوضة كبيرة بين القطب المرجعي (RE) والقطب العامل (WE).

طريقة لتقليل المقاومة غير المعوضة:

- ▶ استخدام شعيرة لُجِن (Luggin capillary) لأخذ عينات من الخلية الكهروكيميائية بالقرب من القطب العامل (WE).
- ▶ يجب وضع مخرج شعيرة لُجِن بالقرب من WE، لكن لتجنب حجب WE، يجب ألا تقل المسافة بين الشعيرة وWE عن ضعف قطر WE ($2r$).
- ▶ يوضح الشكل ١٧ وضع الشعيرة بالنسبة للقطب العامل.

جدول (٥) : الأقطاب المرجعية المستخدمة في المذيبات ثنائية القطب غير البروتونية (Dipolar Aprotic Solvents)

Reference Electrodes for Use in Dipolar Aprotic Solvents ⁽⁸³⁾

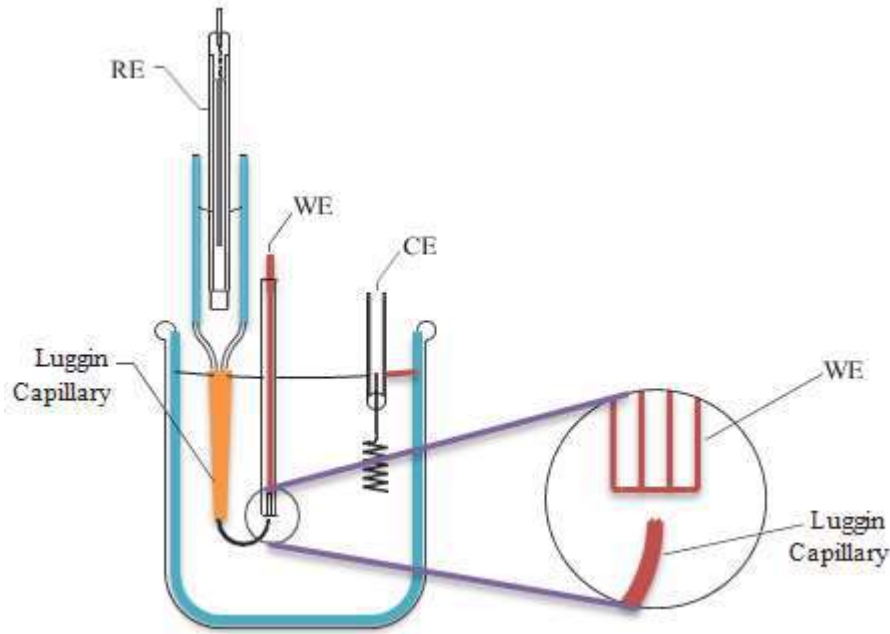
	ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO)	ثنائي ميثيل فوراميد (DMF)	كربونات البروبيلين (Propylene carbonate)	أسيتونتريل (Acetonitrile)	القطب المرجعي (RE)
				H_3O^+ , H_2	Pt
NR	NR	NR	S	Ag^+	Ag
NR	S	S	S	AgCl	Ag
S	S	S	S	AgCl	Ag
NR	NR	NR	NR	Hg_2Cl_2	Hg
S	S	S	S	Hg_2Cl_2	Hg
S	S	S		$Li(OH)^+$	Li

(Legend): المفاتيح:

- S: استقرار وتكرارية مرضية (Satisfactory stability and reproducibility).
- NR: غير موصى به (Not recommended) – غير مستقر و/أو غير قابل للتكرار.
- الرمز || يشير إلى وجود جسر ملحي (Salt bridge).

⁸² A. J. Bard, L. R. Faulkner, op. cit., p. 27.

⁸³ J. N. Butler, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, in Electrochemistry*, P. Delahay, Ed., John Wiley & Sons: New York, Vol. 7, 1970



الشكل (١٧): وضع شعيرة لُجِن (Luggin Capillary Placement)

يوضح الشكل كيفية وضع شعيرة لُجِن بالنسبة للقطب العامل (WE) بحيث يكون مخرج الشعيرة قريباً منه لتقليل المقاومة غير المعوضة، مع مراعاة أن المسافة لا تقل عن ضعفي قطر القطب العامل لتجنب حجب أو تظليل WE.

٦.٧ معايرة الأقطاب المرجعية Reference Electrode Calibration

٦.٧.١ مقابل قطب مرجعي ثانٍ Versus a Second Reference Electrode

يجب فحص جهد جميع الأقطاب المرجعية (REs) بشكل دوري. يتم ذلك بسهولة باستخدام فولتمتر عالي المقاومة وقطب مرجعي ثانٍ يُحفظ كمعيار مختبري^(٨٤)، كما هو موضح في الشكل ٤.٢٠.

- يجب أن يكون القطب المرجعي المعياري قطباً حسن السلوك، مثل Ag|AgCl (مشبع)، ويُحفظ في المختبر حصراً لغرض المعايرة.
- هذا الإجراء يمنع أي شكوك تتعلق بالتلوث أو انسداد الوصلة أو التسمم، ويعطي ثقة في نتائج المعايرة.

خطوات المعايرة:

- (١) يُوضع القطب المرجعي المراد معايرته والقطب المرجعي المعياري في إلكتروليت مشترك عالي التوصيلية (مثل KCl مشبع) عند درجة حرارة ثابتة.
 - (٢) يُوصَل القطب المرجعي المعياري إلى جهاز القياس المشترك.
 - (٣) يُقرأ الجهد للقطب المرجعي قيد الفحص.
- a. إذا استغرق الجهد وقتاً طويلاً للاستقرار، يجب تقييم القطب وربما إعادة بنائه، إذ أن الوصلة غالباً ما تكون مسدودة.

⁸⁴ H. Kahlert, op. cit., pp. 276–277.

- b. يُعتبر القطب المرجعي مقبولا إذا كان جهده ضمن بضعة ملي فولت من الجهد القياسي المقبول.
- c. لا ينبغي ترك القطبين متصلين بالفولتميتر أو البوتنشيوستات لفترة طويلة، لأن قياس الجهد يتطلب مرور تيار صغير غير صفري.

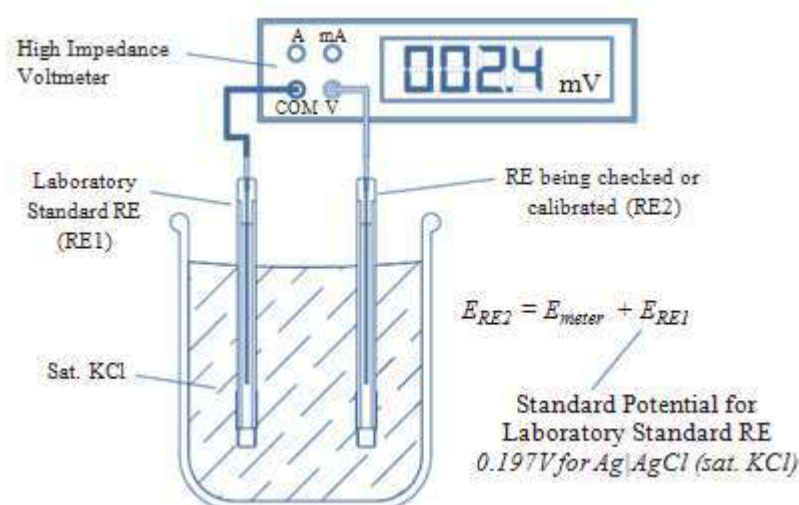
٦.٧.٢ استخدام زوج أكسدة-اختزال محدد جيداً Using a Well-Defined Redox Couple

يمكن استخدام زوج أكسدة-اختزال محدد جيداً لمعايرة القطب المرجعي أو كمعيار داخلي في التجارب الكهروكيميائية. وشروط الزوج المرجعي:

► يجب أن يكون مستقراً طوال فترة القياس.

► يجب أن يظهر جهداً قابلاً للتكرار في النظام المستخدم.

زوج أكسدة-اختزال جيد للأنظمة غير المائية، وبعض الأنظمة المائية المضبوطة بعناية، هو زوج فيروسين/فيروسينيوم ($\text{Fc}|\text{Fc}^+$) بتركيز ٠.٥-١٠.٠ ملي مول. تُعرض جهود الاختزال القياسية (E°) لمذيبات مختلفة في الجدول ٦. ويمكن العثور على أزواج أخرى في المراجع (^{٨٥}) (^{٨٦}).



ملاحظة إضافية: يمكن أيضاً استخدام مقياس الجهد* للتحقق من جهد القطب المرجعي. وصل RE1 بـ RE، ووصل RE2 بـ WE. وراقب الجهد (مقابل الزمن). ولا تقم بتوصيل وحدة التحكم الإلكترونية (CE)، أو تشغيل الخلية، أو محاولة التحكم في التيار أو الجهد. لا توفر جميع مقياس الجهد إمكانية تتبع الجهد مقابل الزمن في البرنامج.

الشكل (١٨): معايرة قطب مرجعي مع قطب مرجعي ثان.

الجدول (٦) : أنظمة الأكسدة والاختزال المرجعية المقترحة (^{٨٧})

Solvent ^a	$E^\circ_{\text{Fc} \text{Fc}^+ \text{ solven}}$	(V versus NHE)
Ferrocene ferrocenium		
H ₂ O	0.40	
MeCN	0.69	
DMF	0.72	
Py	0.76	

ملاحظة: تشمل أنظمة الأكسدة والاختزال المرجعية الأخرى: Rb^+/Rb و $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{+3}/\text{Fe}(\text{bpy})_3^{+2}$ (حيث 2,2 bpy: ثنائي البيريدين). و a - غير مستقر في بعض المواد العضوية بسبب التحلل.

⁸⁵ A. Tagni, T. Hayashi, Ferrocenes, VCH: Weinheim, 1995.

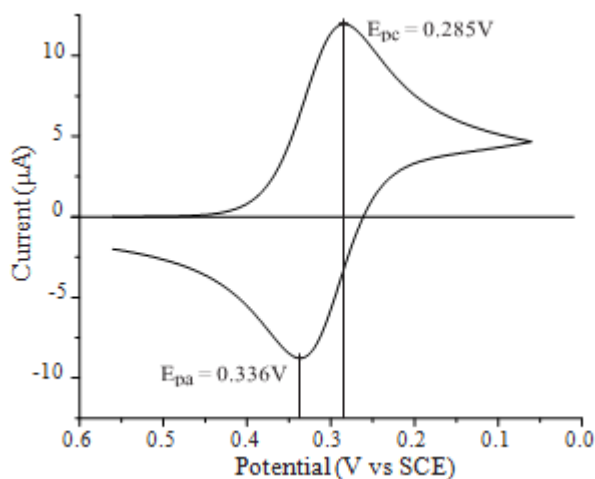
⁸⁶ D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. L. Roberts Jr., op. cit., p. 203, and references cited therein.

⁸⁷ A. J. Bard, L. R. Faulkner, op. cit., p. 812, and references cited therein.

٦.٧.٣ التحقق من جهد القطب المرجعي باستخدام زوج أكسدة-اختزال محدد جيداً

Verifying the Potential of an RE with a Well-Defined Redox Couple

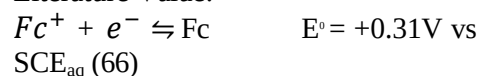
بالإضافة إلى فحص الجهد المرجعي باستخدام قطب مرجعي ثانٍ، يمكن التحقق من القطب المرجعي باستخدام زوج أكسدة-اختزال محدد جيداً. ويتم ذلك عبر تشغيل فولتامتريّة دورية (Cyclic Voltammetry, CV) ومقارنة قيمة نصف الجهد ($E_{1/2}$) بالقيمة المتوقعة للزوج المرجعي، كما هو موضح في الشكل ١٩. وكما هو الحال عند فحص القطب المرجعي مقابل قطب معياري مختبري، فإن التوافق بين القيمة المحسوبة والتجريبية لـ $E_{1/2}$ ضمن بضعة ملي فولت للزوج المرجعي يُشير إلى أن القطب المرجعي مقبول.



$$E_{1/2} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2}$$

$$E_{1/2} = \frac{0.285\text{V} + 0.336\text{V}}{2} = 0.311\text{V}$$

Literature Value:



Experimental value is the same as the literature value.

الشكل (١٩): معايرة RE باستخدام زوج أكسدة-اختزال محدد جيداً^(٨٨).

تعريف الجهود باستخدام زوج أكسدة-اختزال محدد جيداً كمعيار داخلي

Defining Potentials with a Well-Defined Redox Couple as an Internal Standard⁽⁸⁹⁾

تُستخدم المعايير الداخلية بشكل روتيني في القياسات التحليلية للمساعدة في تكميم إشارات الأناليت في الكروماتوغرافيا، أو كمعايير طاقة مرجعية في NMR. يمكن أيضاً استخدام معيار داخلي في الكهروكيمياء كمعيار جهد مرجعي في الحالات التي لا يوفر فيها القطب المرجعي وحده جهداً معروفاً بشكل كافٍ في نظام معين.

أمثلة على هذه الحالات:

- ▶ عند استخدام قطب شبه مرجعي (QRE).
- ▶ عند مواجهة جهود وصلات كبيرة داخل خلية كهروكيميائية، كما يحدث عند استخدام قطب مائي في نظام غير مائي.

في كلا الحالتين، يمكن استخدام زوج أكسدة-اختزال محدد جيداً كمعيار داخلي.

يجب أن يكون جهد الأكسدة-الاختزال ($E_{1/2}$) للمعيار الداخلي منفصلاً بشكل جيد عن النظام الكهروكيميائي قيد الدراسة، وألا يتداخل كيميائياً معه. كما يجب الحذر من حدوث تلوث أو تعطيل للقطب بسبب استخدام المعيار الداخلي.

⁸⁸ R. D. Williams, University of Texas at Austin, simulated data.

⁸⁹ R. R. Gagné, C. A. Koval, G. C. Lisensky, Inorg. Chem. 19, 2854 (1980).

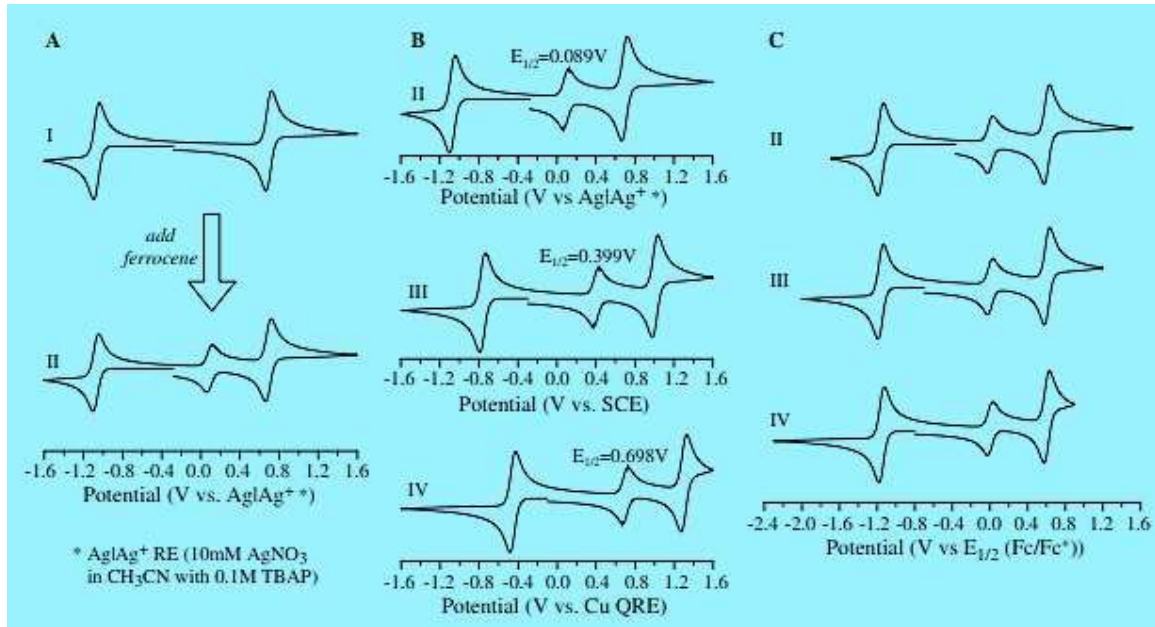
مثال توضيحي (الشكل ٢٠) : يوضح الشكل كيفية حساب مقياس الجهد باستخدام معيار داخلي في نظام تجريبي يحتوي على:

► ٥ ملي مول من $\text{Ru}(\text{acac})_3$ في CH_3CN .

► ٠.١ م من TBAP كإلكتروليت داعم.

الخطوات:

- (١) في البداية (الشكل A٢٠)، يتم الحصول على CV بدون معيار داخلي (منحنى I).
- (٢) يُضاف مقدار محدد من فيروسين (Ferrocene)، ويتم جمع CV إضافي (منحنى II).
 - a. هذا يؤكد وجود فصل كافٍ بين قمم الأناليت والمعيار الداخلي.
 - b. كما يوفر طريقة بسيطة لتحديد أي قمة تخص المعيار الداخلي.
- (٣) يُحسب نصف الجهد ($E_{1/2}$) للمعيار الداخلي كما هو موضح في الشكل ١٩.
- (٤) يُظهر الشكل B٢٠ نفس النظام مع إضافة الفيروسين كمعيار داخلي مقابل ثلاثة أقطاب مرجعية مختلفة.
- (٥) يمكن بعد ذلك تعديل مقياس الجهد التجريبي بحيث يُستخدم $E_{1/2}$ للزوج المرجعي كنقطة مرجعية عند ٠ فولت على محور الجهد.
- (٦) يُظهر الشكل C٢٠ مقاييس الجهد لكل CV بعد تطبيعها إلى القيمة التجريبية لـ $E_{1/2}$ للفيروسين، مما يوضح أنه بهذه التقنية تصطف القمم بغض النظر عن القطب المرجعي المستخدم، طالما أن القطب المرجعي مستقر طوال فترة التجربة.



الشكل (٢٠): (أ-ج) حساب مقياس محتمل باستخدام معيار داخلي.

٦.٧.٤ الصيانة

تحتاج جميع الأقطاب المرجعية إلى إعادة البناء أو التجديد عدة مرات خلال فترة استخدامها، ولكن من خلال التعامل الحذر وظروف التخزين المناسبة يمكن إطالة الفترة الزمنية بين دورات إعادة البناء. حتى مع أقصى درجات العناية،

فإن الوصلات ستتعرض للانسداد، وسيحدث مرور للتيار، كما أن محلول الملء سيتلوث بمرور الوقت. يقدم هذا القسم معلومات حول التخزين السليم وصيانة الأقطاب المرجعية.

أ-التخزين

يجب تخزين معظم الأقطاب المرجعية في محاليل مماثلة لمحلول الملء الخاص بها، مثل القطب الكالوميل المشبع (SCE) في محلول KCl مشبع. يقوم المصنعون لبعض الأقطاب المرجعية المتخصصة بتوفير تعليمات خاصة بها. أما الأقطاب المرجعية ذات محاليل الملء غير المشبعة فيجب أن تُحْمَى محاليل التخزين الخاصة بها من فقدان التبخر، وإلا فإن تركيز محلول الملء سيزداد نتيجة الانتشار مع محلول التخزين. لا ينبغي أبداً السماح للقطب المرجعي بأن يجف. بعض الأقطاب المرجعية حساسة للضوء مثل $Ag|AgCl$ و MSRE، ويجب حمايتها من مصادر الضوء لضمان أطول عمر ممكن لها.

ب-تنظيف الوصلات

يمكن أن تنسد الوصلات بعدة طرق، منها الترسيب داخل الوصلة، أو انسداد المسام بالغرويات القادمة من محاليل العينات، أو ارتباط البروتينات داخل المسام، أو التلوث العضوي. إن استخدام قطب مرجعي في إلكتروليت غير متوافق مثل K^+ مع ClO_4^- يؤدي إلى تكوين ملح غير ذائب يسد الوصلة. وبسبب الطبيعة عديمة اللون لمادة Vycor، فإنها عادةً ما يتغير لونها عند التلوث، حيث تتحول إلى اللون الأصفر عند التلوث العضوي، وقد تصبح بنية اللون عند التلوث العضوي الشديد مع التعرض للحرارة. في كثير من الحالات يمكن تجديد الوصلة المسدودة، بينما في حالات أخرى يجب استبدالها. في أبسط الحالات يمكن إذابة الملح المترسب، أما في حالات أخرى فيجب هضم الملوثات. عند تنظيف الوصلة يجب الانتباه إلى كل من مادة الوصلة ونوع الملوث، وإلا فقد تذوب الوصلة نفسها مع الملوث. وتُعرض عدة طرق لتنظيف الوصلات في الجدول ٧.

جدول (٧) : إجراءات تنظيف الوصلات (Junction Cleaning Procedures)

المرحلة	المحتوى
قبل التنظيف	يجب إزالة محلول الملء من القطب المرجعي، وإذا أمكن يُزال الجزء الفعّال أو الوصلة المسامية (frit) من جسم القطب وتنظف منفصلة لتجنب التلوث أو التفاعلات التي قد تُتلف القطب.
نوع الملوث	الإجراء (Procedure)
البروتينات	نقع الوصلة في محلول يحتوي على ٠.١ م HCl و ١% وزناً من البييسين، ثم شطفها جيداً بماء منزوع الأيونات.
كبريتيد الفضة	نقع الوصلة في محلول يحتوي على ٠.١ م HCl و ٧.٥% وزناً من الثيوبوريا، ثم شطفها جيداً بماء منزوع الأيونات.
التلوث العضوي	نقع الوصلة في محلول مؤكسد قوي مثل ٣٠ H_2O_2 % أو حمض النيتريك المركز مع بضع بلورات من $KClO_3$ أو $NaClO_3$ ، وتسخين المحلول إلى ١٠٠ °م حتى يختفي اللون. بعدها تُغسل الوصلة جيداً بماء منزوع الأيونات.
بعد التنظيف	يجب شطف الوصلة وجسم القطب المرجعي بمحلول الملء لإزالة جميع آثار محاليل التنظيف، ثم يُعاد بناء القطب المرجعي وإعادة ملئه.

ج- استبدال محاليل الملء

من خلال الاستخدام الطبيعي للقطب المرجعي، فإن محلول الملء والإلكتروليت في الخلايا الكهروكيميائية التي يُستخدم معها سيتبدلان الانتشار، مما يؤدي إلى تخفيف وتلوث كل منهما. وهذا يتطلب تغيير محلول الملء لأي قطب مرجعي بشكل دوري، وتختلف وتيرة التغيير حسب الاستخدام الفعلي لكل قطب. عند تغيير محلول الملء، يجب أن يكون المحلول البديل ذا تركيز مناسب للقطب المرجعي، فعلى سبيل المثال في حالة Ag|AgCl (KCl) مشبع يجب أن يكون محلول الملء مشبعاً بـ KCl و AgCl . يجب تجنب إدخال فقاعات الهواء عند إدخال محلول الملء الجديد، وإذا حدث ذلك عن غير قصد فيجب إزالتها.

د- تجديد القطب المرجعي

عند الحاجة، يمكن تجديد معظم الأقطاب المرجعية بسهولة باستخدام محلول ملء جديد أو وصلة مسامية جديدة، ولكن في بعض الحالات يجب إعادة بناء القطب بالكامل. تُلخص الإجراءات الممكنة لكل قطب مرجعي في الجدول 8.

جدول (٨): إمكانيات التجديد وإعادة البناء للأقطاب المرجعية (Renewal and Regeneration Possibilities for Reference Electrodes)

القطب المرجعي (Electrode)	إجراءات التجديد (Possible Actions for Regeneration)
SHE أو NHE	استبدال محلول الملء؛ إذا كان مصدر H_2 غير جيد يجب استبداله؛ إعادة طلاء القطب بالبلاتين. (Replatinize)
CHE	استبدال محلول الملء و/أو الوصلة؛ إعادة ملئه بالهيدروجين؛ إعادة طلاء القطب بالبلاتين.
DHRE	استبدال محلول الملء؛ إذا لم تظهر فقاعات أو كان التيار منخفضاً، يجب استبدال مصدر الطاقة و/أو إعادة طلاء قطب الهيدروجين بالبلاتين.
SCE ، MSRE ، Hg	HgO
Ag	AgCl
Ag	Ag^+

إذا لم تنجح عملية استبدال محلول الملء أو الوصلة الجديدة، يجب إعادة بناء القطب باستخدام زئبق جديد أو منقى والملح المناسب للزئبق كما هو موضح في الأقسام السابقة.

إذا لم تنجح عملية استبدال محلول الملء أو الوصلة الجديدة، يجب إعادة كلورة السلك الفضي. يتم ذلك بإزالة طبقة AgCl القديمة بنقع السلك في NH_4OH مركز، ثم اتباع نفس خطوات بناء قطب جديد كما في القسم ٤.٣.٣.١.

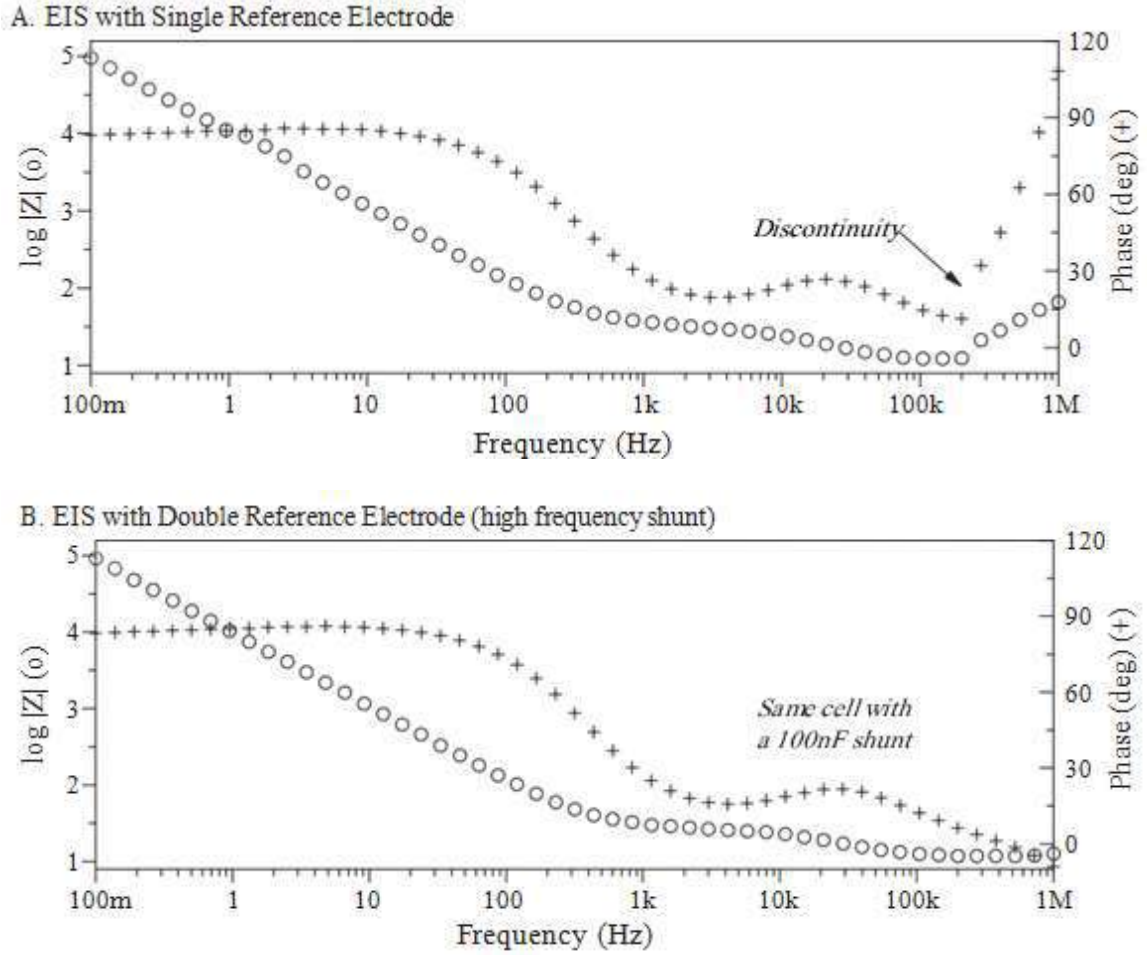
استبدال محلول الملء و/أو الوصلة؛ تنظيف سلك الفضة.

٦.٧.٥ استكشاف الأعطال (Troubleshooting)

٦.٧.٥.١ تأثيرات التردد العالي (High-Frequency Effects)

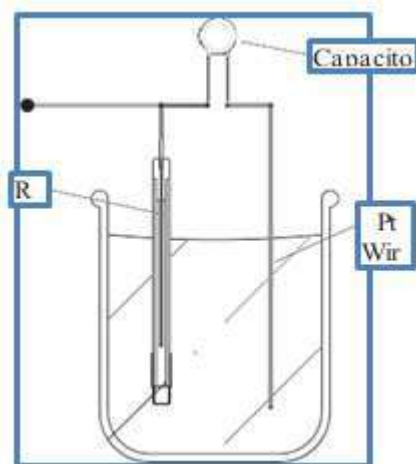
يمكن أن تكون لممانعة القطب المرجعي (RE)، خصوصاً إذا كانت كبيرة، تأثيرات غير مرغوبة في التجارب الكهروكيميائية، كما هو موضح في الجدول ٩. يظهر ذلك بشكل خاص في القياسات عالية التردد أو عالية السرعة، حيث قد يظهر على شكل ضوضاء في معظم الطرق، أو على شكل عدم استمرارية في قياسات EIS عند الترددات

العالية. يوضح الشكل A٢١ مخطط بود (Bode plot) لقياس EIS يُظهر هذه الخاصية المميزة بين ترددات ١٠٠ كيلوهرتز و ١ ميغاهرتز.



الشكل (٢١): مشاكل معاوقة أقطاب مرجعية عالية التردد في مطيافية المعاوقة الكهروكيميائية. مطيافية المعاوقة الكهروكيميائية مع (أ) قطب مرجعي واحد و (ب) قطب مرجعي مزدوج (تحويل عالية التردد).

تحدث هذه اللااستمرارية حتى مع الأقطاب المرجعية ذات الممانعة المنخفضة جداً ($\sim 600 \text{ M}\Omega$). يمكن معالجة هذه المشكلات باستخدام قطب مزدوج (Double RE) أو وصلة تحويل عالية التردد (High-frequency shunt). يتم إنشاء هذه الوصلة باستخدام قطب مرجعي نموذجي متصل على التوازي مع مكثف وسلك بلاتيني يوضع مباشرة في الخلية الكهروكيميائية، كما هو موضح في الشكل ٢٢. الغرض منها هو تمرير الترددات العالية مباشرة إلى محلول الخلية، متجاوزةً القطب المرجعي عبر مرشح تمرير عالي (High-pass filter). يوضح الشكل B٢١ أن اللااستمرارية عند الترددات العالية تختفي عند دمج هذه الوصلة.



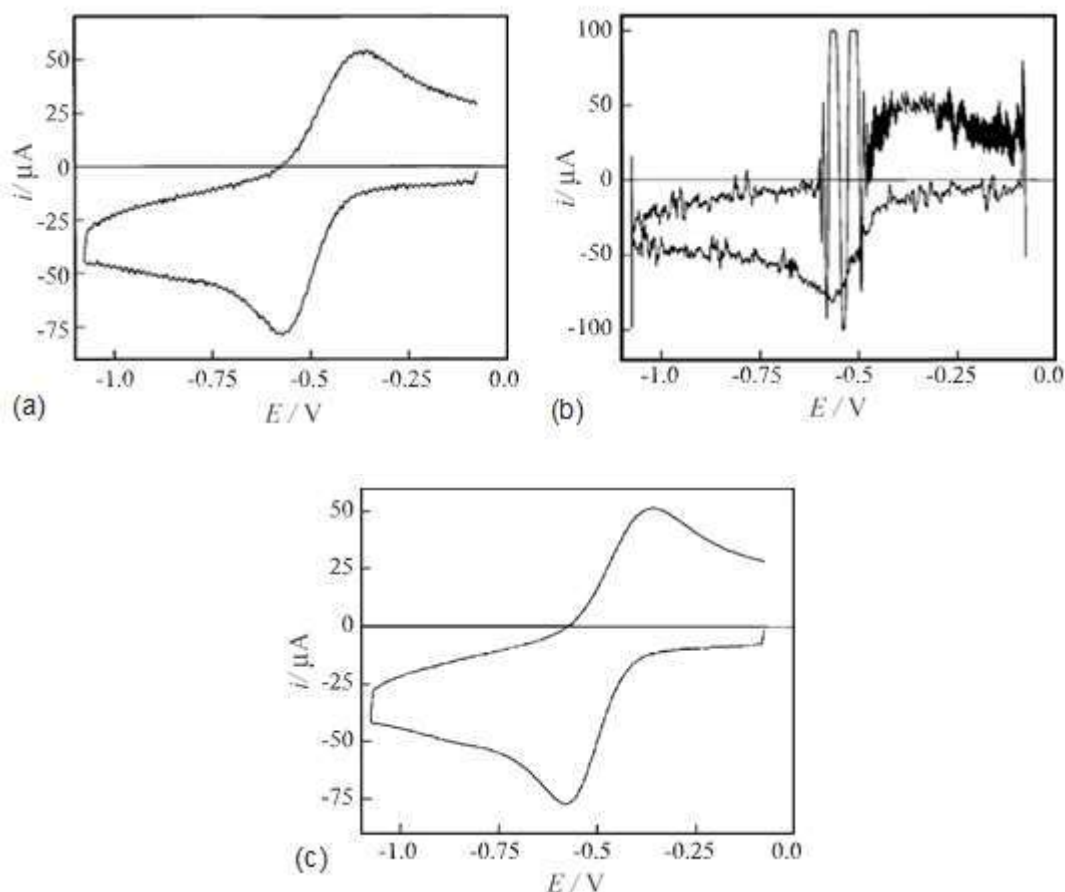
الشكل (٢٢): قطب مرجعي مزدوج.

جدول (٩): استكشاف أعطال الأقطاب المرجعية (Troubleshooting Reference Electrodes)

المشكلة (Problem)		السبب (Cause)	الحل (Solution)
جهد غير صحيح (Incorrect potential)		تركيز محلول الملع غير صحيح، أو الأنواع المنتشرة داخل القطب المرجعي تتداخل مع زوج الأكسدة-الاختزال	استبدال محلول الملع
وصلة مسامية مسدودة (Clogged frit)		انسداد الوصلة بأملاح غير ذائبة	تنظيف أو استبدال الوصلة المسامية (frit). ملاحظة: لا يجب صقل الوصلة لأن ذلك يؤدي إلى إدخال مواد الصقل وبقايا الوصلة داخلها
الملح ضعيف الذوبان ذاب بالكامل مثل سلك الفضة في Ag		AgCl يبدو كفضة نقية	فقدان طبقة AgCl أو الملح الزئبقي
بطء الاستجابة (Sluggish) – الجهد يتغير أو يستقر ببطء أثناء التجربة		انسداد الوصلة المسامية	تنظيف أو استبدال الوصلة
طلاء البلاتين سميك جداً (Platinization too thick)		تراكم طبقة البلاتين بشكل زائد	إزالة الطلاء القديم وإعادة طلاء القطب بالبلاتين
طبقة الملح الزئبقي سميكة جداً (Mercury salt too thick)		تراكم الملح الزئبقي بشكل زائد	إعادة بناء القطب باستخدام زئبق جديد أو منقى وملح زئبقي جديد
استجابة غير منتظمة أو بطيئة (Erratic/sluggish)		وجود فقاعات هواء على الوصلة	النقر أو هز القطب لإزالة الفقاعات
فولتية ضوضائية (Noisy voltammetry) أو عدم استمرارية في EIS		ممانعة القطب المرجعي عالية جداً	استخدام قطب مزدوج (Double RE) مع وصلة تحويل عالية التردد (High-frequency shunt)

في الفولتية الدورية ذات معدل المسح السريع، يمكن أن يتسبب القطب المرجعي ذو الممانعة العالية في ظهور ضوضاء فوق بيانات الـ CV، وذلك نتيجة بطء استجابة البوتنشيوستات، بالإضافة إلى مساهمات من مصادر

الضوضاء البيئية. يوضح الشكل ٢٣ هذا التأثير من خلال منحنيات CV عند معدل مسح ١٠ فولت/ثانية في محلول يحتوي على ٠.٥٩ ملي مول من Co(III)(Salen)^+ في DMF مع ٠.١ م من NBu_4PF_6 كإلكتروليت داعم. إعدادات الحساسية في البوتنشيوسات عند 10^{-4} A/V (الشكل ٢٣) وعند 10^{-5} A/V (الشكل ٢٣) تؤدي إلى بيانات مليئة بالضوضاء. إدخال قطب مرجعي مزدوج (Double RE)، كما تم وصفه سابقاً، ينتج عنه منحنى CV أقل ضوضاء، كما هو موضح في الشكل ٢٣C.



الشكل (٢٣): (أ-ج) تأثير معاوقة RE العالية على معامل التباين CV لمعدل المسح السريع^(٩٠).

٦.٧.٥.٢ الأقطاب المرجعية الميكروية (μREs) Microscale Reference Electrodes

في كثير من الحالات، يقوم الكيميائيون الكهربيون المعاصرون بدراسة أنظمة تكون فيها الأقطاب المرجعية التقليدية كبيرة الحجم جداً. لذلك بدأ استخدام الأقطاب المرجعية الميكروية (μREs)، مثل الأقطاب المرجعية الصلبة المدمجة في أجهزة الاستشعار الحيوية. هذه الأقطاب عادةً ما تكون نسخاً مصغرة من الأقطاب التقليدية، وتستخدم حلاً مبتكرة للوصول إلى الحجم المطلوب، غالباً عبر استخدام أغشية بوليمرية لكل من الإلكتروليت ومواد الوصلة. الأكثر شيوعاً في الأدبيات هو القطب المرجعي $\text{Ag|AgCl } \mu\text{RE}$ ، الذي يُحضّر باستخدام تقنيات الأغشية البوليمرية السمكية أو الرقيقة لإنشاء خليط من البوليمر-الإلكتروليت، مع طبقة بوليمر إضافية تعمل كغشاء وصلة. قام

⁹⁰ B. Gollas, B. Krauss, B. Speiser, H. Stahl, Curr. Seps.,13, 42 (1994). A. W. Bott, Curr. Seps. 14, 64 (1994).

Simonis وزملاؤه^(٩١) مؤخراً بمقارنة تقنيات الأغشية الرقيقة مقابل السمكة في تصنيع Ag|AgCl μ RE. بالإضافة إلى ذلك، تم وصف أقطاب Ag|Ag⁺ μ RE^(٩٢) ، كما عرض Suzuki^(٩٣) طرقاً عامة لتصغير الأقطاب المرجعية باستخدام تقنيات الميكروماكينة (Micromachining). يمكن أيضاً تصغير قطب DHRE باستخدام تقنيات التصنيع الميكروي القياسية.

⁹¹ A. Simonis, H. Luth, J. Wang, M. J. Schoning, Sens. Actuators B 103, 429 (2004).

⁹² M. Ciobanu, J. P. Wilburn, I. Nicholas, P. Ditavong, D. A. Lowy, Electroanalysis 14, 989 (2002).

⁹³ H. Suzuki, Chem. Sens. 13, 55 (1997).

الأقطاب الكهربائية الدقيقة والنانوية

Micro and nano electrodes

نظرة شاملة وفلسفية: عبور الحدود إلى عالم النانو (Crossing Boundaries) (into the Nanoworld)

إن هذا الجزء الذي سنتناوله بهذا الفصل حول الأقطاب الكهربائية الدقيقة والنانوية يمثل نقطة تحول جوهريّة في الكيمياء الكهربائية (Electrochemistry). فلقد مثلت الأقطاب التقليدية (Macroelectrodes) حاجزاً أمام تحقيق استجابات مستقرة وسريعة في بيئات معقدة أو صغيرة الحجم. فلسفياً، كانت هذه الأقطاب الكبيرة تقيدنا بقياسات متوسطة الحجم (Bulk Measurements)، مما يُخفي التباينات والتفاصيل الدقيقة التي تحدث على المستوى الجزيئي والخلوي.

مع ظهور الأقطاب الدقيقة (Microelectrodes)، ثم الأقطاب النانوية (Nanoelectrodes)، انتقل العلم من قياس "المُجمّع" إلى قياس "الفرد". هذا التحول لا يقتصر على مجرد تصغير الأبعاد، بل هو تغيير جذري في:

١. ديناميكيات نقل الكتلة (Mass Transport Dynamics): الانتقال من الانتشار الخطي (Linear

Diffusion) إلى الانتشار شبه الكروي أو الشعاعي (Spherical/Radial Diffusion)، مما يوفر تيارات حالة مستقرة (Steady-State Current) تكون مستقلة عن معدل المسح (Scan Rate) وتسمح بالقياس في الأوساط ذات المقاومة العالية.

٢. البيانات القابلة للدراسة: القدرة على إدخال هذه الأقطاب إلى بيئات حية، مثل الخلايا البيولوجية، والأنسجة، والمسام النانوية، دون إحداث اضطراب كبير.

هذه التقنيات تمثل الجسر الذي عبره العلماء من العالم الماكروسكوبي إلى العالم الميكروسكوبي والنانوي، مما أتاح إمكانيات غير مسبوقة في التحليل والكشف.

الوصف العلمي والتقني للتقنيات الأساسية (Scientific and Technical Description)

لقد تناول هذا الفصل عدة تقنيات متقدمة، يمثل كل منها حلاً فريداً لتحديات القياس المختلفة:

١. أقطاب البلاتين الدقيقة (Platinum Microelectrodes - Pt UMEs)

- التقنية: هي الأقطاب الدقيقة الأكثر شيوعاً، وتُصنع عن طريق ختم سلك بلاتين رفيع داخل غمد زجاجي أو بوليمري، ثم صقل الطرف لكشف قرص بلاتيني صغير.
- الأهمية: تستخدم كمعيار أساسي للدراسات الكهروكيميائية الانتقالية والمستقرة. تسمح بقياس سريع للتيارات المحدودة بالانتشار (Diffusion-Limited Currents).

- **التطبيق الحيوي:** أساسية في دراسات النقل العصبي والكشف عن النواقل العصبية (Neurotransmitters) مثل الدوبامين والسيروتونين في الأنسجة الحية، حيث تتيح زمن استجابة سريعاً جداً (≈ 70 ms).

٢. أقطاب الزئبق الدقيقة شبه الكروية (Hemispherical Mercury Microelectrodes - (Hg/Pt UMEs

- **التقنية:** يتم ترسيب الزئبق (Mercury) كهربائياً على طرف قطب بلاتين دقيق لتشكيل قطب شبه كروي.
- **الأهمية:** الزئبق هو المادة المفضلة في الكيمياء الكهربائية للاختزال (**Reduction**) نظراً لارتفاع جهد اختزال البروتون لديه. يوفر هذا القطب نافذة جهد سالبة واسعة (**Wide Negative Potential Window**)، مما يسمح بدراسة العديد من الأنواع التي يصعب اختزالها على أقطاب صلبة (Solid Electrodes).
- **التطبيق الحيوي/التحليلي:** مثالي لدراسات قياس الفولتية بالتجريد (Stripping Voltammetry) لكشف وتحديد تركيزات أيونات المعادن الثقيلة (Heavy Metal Ions) النزرة مثل الكاديوم والرصاص في العينات البيئية والبيولوجية.

٣. مستشعرات الأكسجين من نوع كلارك (Clarke Oxygen Microsensors)

- **التقنية:** تعديل لقطب كلارك التقليدي باستخدام قطب دقيق (عادةً Pt) مغطى بطبقة غشائية نافذة للغاز (Gas Permeable Membrane)، مثل (Polyethylene) HDPE، مع وجود طبقة إلكتروليت بين الغشاء والقطب العامل.
- **الأهمية:** الغشاء يمنح انتقائية (**Selectivity**) عالية للأكسجين، حيث يمنع وصول الأنواع المتداخلة الأخرى. قياس تركيز الأكسجين يتم عن طريق اختزاله.
- **التطبيق الحيوي:** ضروري في مراقبة تركيز الأكسجين المذاب في السوائل البيولوجية (مثل الدم) وفي دراسات الأيض الخلوي (**Cellular Metabolism**)، خاصة عند استخدامه مع تقنية المجهر الكيميائي الكهربائي الماسح (SECM).

٤. مستشعرات أكسيد النيتريك (Nitric Oxide Microsensors - NO)

- **التقنية:** أقطاب دقيقة (مثل Pt المطلي بالبلاتين) يتم تعديلها كيميائياً (**Chemically Modified**) باستخدام أفلام بوليمرية أو محفزات كهربائية (Electrocatalysts) مثل معقدات الميتالوبورفيرين (Metalloporphyrin) لزيادة حساسية وسرعة أكسدة أكسيد النيتريك. غالباً ما تُغطى بغشاء انتقائي لـ NO.
- **الأهمية:** أكسيد النيتريك (NO) هو جزيء إشارة حيوي (**Biological Signaling Molecule**) مهم جداً (دوره في توسع الأوعية العصبية والمناعة). المستشعرات الدقيقة ضرورية لقياس تركيز NO القصير العمر في الموقع (**In Situ**) وعلى مقربة من مصدره (الخلايا).
- **التطبيق الطبي:** مراقبة إطلاق NO من الخلايا البطانية (Endothelial Cells) والمواد العلاجية، مما يساعد في أبحاث أمراض القلب والأوعية الدموية والمناعة.

٥. أقطاب المسام النانوية الزجاجية (Glass Nanopore Electrodes - GNEs)

- **التقنية:** يمثل هذا الجيل الأحدث من الأقطاب. يتم إنشاء مسام على شكل مخروط مقطوع (**Truncated Conical Pore**) في الزجاج، ويوضع قطب قرصي دقيق من Pt في قاع هذا المسام.
- **الأهمية:** تمتاز هذه الهندسة بتركيز مقاومة النقل الكتلي عند فتحة المسام (**Orifice**)، مما يسمح بتحقيق **توطين عالي (High Localization)** للقياس. كما أنها تسمح بدراسة نقل الجزيئات الفردية (**Single Molecule Transport**) من خلال فتحة المسام النانوية، وقياس حجم المسام بدقة.
- **التطبيق النانوي والفيزيائي:** يُستخدم كمنصة لدراسة ديناميكيات فصل البروتينات، وقياس الموصلية الأيونية عبر الأغشية النانوية، واكتشاف الجزيئات الحيوية المفردة.

الاستخدامات الحياتية والآفاق المستقبلية (Life Applications and Future Prospects)

إن أهمية هذه التقنيات لا تكمن في الجانب الأكاديمي فحسب، بل تمتد لتشمل مجالات ذات تأثير مباشر على حياة الإنسان والبيئة:

المجال	الأهمية	التطبيق الحياتي
الطب والتشخيص	الكشف في الموقع (In Situ Detection): تتيح قياسات داخل الأنسجة والخلايا الحية دون الحاجة لاستخلاص العينات.	مراقبة الجلوكوز المستمرة (Continuous Glucose Monitoring): تطوير مستشعرات حيوية مصغرة يمكن زرعها لمراقبة مستويات السكر. جراحة الدماغ: الكشف الفوري عن النواقل العصبية أثناء العمليات.
مراقبة البيئة	الحساسية العالية: تتيح الكشف عن الملوثات عند تراكيز منخفضة جداً (Traces).	كشف المعادن الثقيلة: استخدام أقطاب الزئبق الدقيقة في الموقع لقياس الرصاص والكاديوم في مصادر المياه بفعالية وسرعة.
صناعة الأدوية	تحليل حركية الأدوية (Pharmacokinetics): دراسة كيفية إطلاق الدواء وامتصاصه في بيئات دقيقة.	مستشعرات الإطلاق: تطوير مواد ذكية مطلقة لأوكسيد النيتريك ومراقبة معدل إطلاقها في النماذج البيولوجية.
تكنولوجيا النانو	قياس الظواهر الفردية: الانتقال إلى الكشف عن الجزيء الواحد (Single Molecule Detection).	تسلسل الحمض النووي (DNA Sequencing): استخدام المسام النانوية (Nanopores) لقراءة تسلسل الحمض النووي عن طريق قياس التغيرات في التيار الأيوني عند مرور كل قاعدة نيتروجينية عبر المسام.

لقد فتحت هذه الأقطاب الصغيرة عالماً ضخماً من الاكتشافات، وباتت أدوات لا غنى عنها في تطوير الجيل القادم من الأجهزة الطبية القابلة للزرع (**Implantable Medical Devices**)، وأجهزة التشخيص عند نقطة الرعاية (**Point-of-Care Diagnostics**).

٦.٨ الأقطاب الدقيقة المخروطية المصنوعة من البلاتين (Platinum Conical Ultramicroelectrodes)

تكتسب الأقطاب الدقيقة المخروطية الشكل (Conical-shaped UMEs) (**Ultramicroelectrodes**) أهمية خاصة فيما يتعلق بتصوير الأسطح (**imaging of surfaces**)، وفي الدراسات الحركية (**kinetic studies**)،

وفي فحص الأغشية الرقيقة (probing thin films)، وفي استكشاف البيئات الدقيقة (minute envi-ronments)، مثل الخلايا المفردة (single cells).
الإجراء الأكثر شيوعاً لتصنيعها هو عن طريق حفر (etching) سلك البلاتين أو ألياف الكربون (carbon fibers)، يليه طلاء (coating) بمادة عازلة باستثناء قمة (apex) القطب. في هذا القسم، سيتم مناقشة تصنيع كل من الأقطاب المخروطية غير الحادة (blunt conical electrodes) والحادة (sharp conical electrodes).

٦.٨.١ الأقطاب الدقيقة المخروطية غير الحادة (Blunt Conical UMEs)

يتم إنشاء الأقطاب الدقيقة المخروطية المصنوعة من البلاتين (Pt conical UMEs) من أسلاك بلاتين (Pt) أو بلاتين-إيريديوم (Pt-Ir) بقطر ٢٥ µm أو ٥٠ µm. يتم توصيل سلك بلاتين بطول ٢ cm بسلك موصل (conductive wire) باستخدام إيبوكسي الفضة (silver epoxy) (Epotek, H20E, Epoxy Technology, Inc., Billerica, MA). ثم يتم إحاطة التجميع في شعيرة زجاجية (glass capillary)، والتي تم سحبها أولاً إلى نقطة دقيقة (fine point) باستخدام صاحب ماصات (pipette puller)، بحيث يبرز حوالي ٥ mm من السلك الدقيق (microwire). يتم إغلاق سلك البلاتين (Pt wire) في الشعيرة الزجاجية (glass capillary) عن طريق صهر طرف الشعيرة الزجاجي حول السلك باستخدام ملف تسخين (heating coil) أو عن طريق التسخين على لهب غاز/أكسجين (gas/oxygen flame) (الشكل ٢٤). وبعد ذلك، يتم حفر سلك البلاتين (Pt wire) كيميائياً كهربائياً (electrochemically etched) في محلول يحتوي على كلوريد الكالسيوم المشبع (60%) (CaCl₂ saturated بالحجم)، وماء (36%) (H₂O بالحجم)، وحمض الهيدروكلوريك المركز (4%) (HCl concentrated بالحجم) (٩٤). يمكن أيضاً استخدام محاليل حفر أخرى، مثل نترات الصوديوم المركز (٩٥) (NaNO₂ concentrated)، أو سيانيد الصوديوم (NaCN)، أو هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) (٩٦).

يتم غمر حوالي ٢ mm من السلك في المحلول. يتم تطبيق جهد متناوب (alternating voltage) يبلغ حوالي ٥ V rms بين سلك البلاتين (Pt wire) ولوح كربون كبير المساحة (large area carbon plate electrode) باستخدام محول متغير الجهد (Variac transformer). مع استمرار عملية الحفر (etching) عند السطح الفاصل بين الهواء/المحلول (air/solution interface)، تتشكل فقاعات عند السطح الفاصل بين البلاتين/المحلول (Pt/solution interface). يتم إيقاف تشغيل محول Variac فور توقف تكون الفقاعات حيث يفقد الجزء العلوي من القطب الموجود في الهواء الاتصال بالمحلول. وشكل القطب في هذه المرحلة ليس مخروطياً تماماً وله بروز حاد أطول من الطرف (أي أن السلك المحفور حاد جداً). يتم "تشذيب" ("trimmed") هذا عن طريق إعادة تشغيل محول Variac وغمر الطرف بسرعة كبيرة في محلول الحفر (etching solution) لفترات قصيرة جداً (أقل من 1sec) عدة مرات. قد يكون "التشذيب" المتكرر ضرورياً للحصول على نسبة أبعاد (aspect ratio) مرغوبة للقطب المخروطي.

⁹⁴ F. R. F. Fan, C. Demaille, in *Scanning Electrochemical Microscopy*, A. J. Bard, M. V. Mirkin, Eds., Marcel Dekker: New York, 2001, pp. 75–110

⁹⁵ C. J. Slevin, N. J. Gray, J. V. Macpherson, M. A. Webb, P. R. Unwin, *Electrochem. Commun.* **1**, 282 (1999)

⁹⁶ L. A. Nagahara, T. Thundat, S. M. Lindsay, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 3128 (1989).

بعد "التشذيب"، يتم شطف السلك بالكامل بالماء منزوع الأيونات (deionized water). ثم يُغمس السلك المحفور لمدة 3sec في محلول $HCl:HNO_3$ بنسبة ٣:١ لتنظيف سطح البلاتين (Pt surface)، ويُغسل بكميات وفيرة من الماء منزوع الأيونات، ثم يُجفف في فرن عند $110^\circ C$ لمدة 2h. وبعد ذلك، يتم طلاء الأطراف المخروطية المحفورة المصنوعة من البلاتين بمادة عازلة، باستثناء قمة (apex) الطرف.

تم الإبلاغ عن عدد من إجراءات الطلاء (coating procedures) في الأدبيات، بما في ذلك:

- الترسيب بالرش باستخدام ترددات الراديو (RF sputtering) للمواد العازلة (^{٩٧}).
- غمس الطرف في ورنيش (varnish) أو برافين مصهور (molten paraffin) (^{٩٨}).
- تحريك الطرف عبر خرزة زجاجية مصهورة (molten bead of glass)، أو بولي (α -ميثيل ستيرين) ($poly(\alpha\text{-methylstyrene})$) (^{٩٩})، أو شمع الأبيزون (apiezon wax) محفوظة على حامل مسخن (^{١٠٠}).
- تم أيضاً طلاء الأقطاب الدقيقة المحفورة المصنوعة من البلاتين عن طريق الترسيب الكهربائي (electrodeposition) لطبقات عازلة على السطح المعدني.

يتكون الطلاء الكهربائي الأنودي الشائع الاستخدام (anodic electrophoretic paint) من حمض بولي (الأكريليك) (poly(acrylic acid), PAAH) مع إضافة كمية زائدة من قاعدة لجعله قابلاً للذوبان في الماء عن طريق إزالة بروتونات (deprotonation) المجموعات الحمضية، وبالتالي تشكيل نوع ($-PAA$). قبل الاستخدام، يتم تخفيف الطلاء الأنودي بالماء (١:١٥ بالحجم). يتم غمر السلك المحفور (etched wire) في محلول الطلاء المائي المخفف ووضعه في مركز ملف بلاتين (Pt coil) بقطر 0.5 mm، كما هو موضح في الشكل 24b.

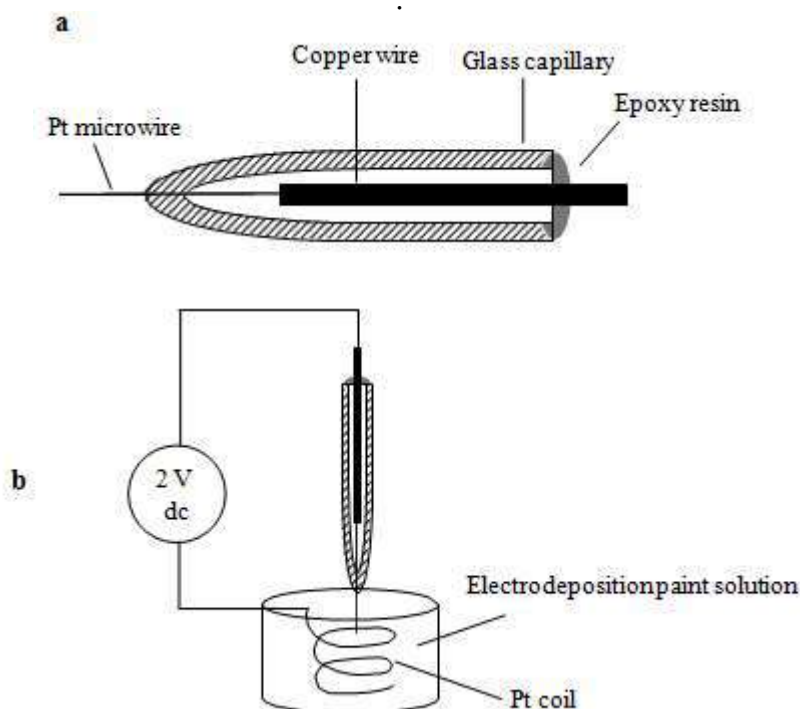
يؤدي تدفق التيار الأنودي إلى انخفاض موضعي في الأس الهيدروجيني (decrease pH) على سطح القطب، ناتج عن أكسدة الماء، ويولد PAAH غير قابل للذوبان في الماء يترسب على السطح المعدني المحفور. يتم إزالة القطب المعزول (insulated electrode) من المحلول وتجفيفه عند $150^\circ C$ لمدة ٣ min. أثناء المعالجة الحرارية (heat curing)، تنقل الطبقة العازلة بحيث ينكشف الطرف الحاد للطرف، بينما يكون ساق الطرف معزولاً بالكامل. عادة، يتم تكرار إجراء الطلاء بالكامل مرة أو مرتين بمحلول طلاء أنودي أكثر تخفيفاً (١:٢٠ بالحجم) لضمان إغلاق أي ثقب دقيقة (pinholes) تكونت في المعالجة الأولى. وعادة ما يكون الطرف المكشوف (exposed end) للأقطاب المخروطية (conical electrodes) المُعدّة باستخدام النهج الموضح أعلاه بحجم النانومتر (nanometer sized).

⁹⁷ T. Abe, K. Itaya, I. Uchida, *Chem. Lett.* 399 (1988).

⁹⁸ C. M. Vitus, S. C. Chang, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.* **95**, 7559 (1991).

⁹⁹ R. M. Penner, M. J. Heben, T. L. Longin, N. S. Lewis, *Science* **250**, 1118 (1990).

¹⁰⁰ M. V. Mirkin, F.-R. F. Fan, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* **328**, 47 (1992).



الشكل (٢٤): مخطط يوضح طريقة تصنيع وحدات UMES المخروطية المصنوعة من البلاتين. (أ) سلك من البلاتين محكم الغلق داخل أنبوب شعري زجاجي. (ب) السلك المحفور معزول بطلاء كهربائي. ويتم تطبيق جهد مستمر (potential dc) يبلغ حوالي ٢ V بين السلك المحفور وملف البلاتين (Pt coil) حتى يصل التيار إلى حالة مستقرة (steady state) (بعد حوالي ٣٠ sec).

٦.٨.٢ الأقطاب الدقيقة المخروطية الحادة (Sharp Conical UMES)

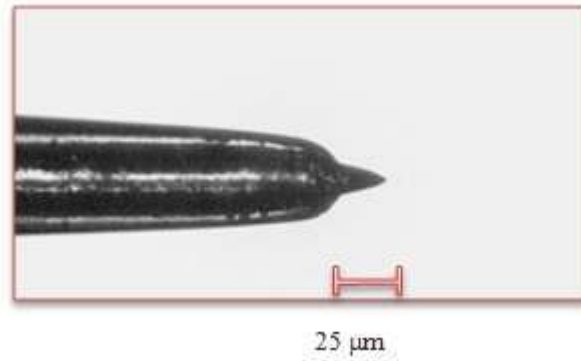
تم مؤخراً تطوير طريقة لإعداد أقطاب بلاتين (Pt) مخروطية بحجم الميكرومتر (micrometer-sized conical Pt electrodes) (١٠). في هذه الطريقة، يتم إنشاء الأقطاب الدقيقة المخروطية المصنوعة من البلاتين (conical Pt microelectrodes) من سلك بلاتين (Pt) بقطر ٢٥ μm . يتم حفر سلك البلاتين (Pt wire) كيميائياً كهربائياً (electrochemically etched) كما هو موضح أعلاه. وبالعمل تحت مجهر ضوئي (optical microscope)، يتم إدخال سلك البلاتين المحفور (etched Pt wire) في أحد طرفي شعيرة زجاجية مسحوبة (pulled glass capillary) بقطر داخلي حوالي ٢٠ μm بحيث يكون الطرف الحاد للبلاتين (Pt) متساقطاً (flush) مع فتحة الشعيرة (capillary opening)، والتي يتم بعد ذلك صهرها حول سلك البلاتين (Pt wire) باستخدام لهب غاز/أكسجين (gas/oxygen flame).

توضع الشعيرة الزجاجية على منصة المجهر الضوئي، ويتم إدخال السلك المحفور في الشعيرة حتى يصبح الطرف الحاد للسلك متساقطاً مع فتحة الشعيرة. تتم مراقبة عملية الإدخال تحت المجهر الضوئي. يتم تحضير الشعيرة الزجاجية التي يبلغ قطرها ٢٠ μm عن طريق سحب أنبوب زجاج البورسليكات (borosilicate glass tube) (القطر الخارجي = ١.٠ mm، القطر الداخلي = ٠.٥٨ mm) باستخدام صاحب ماصات دقيقة

¹⁰¹ C. G. Zoski, B. Liu, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **76**, 3646 (2004).

(micropipette puller) (موديل P-٢٠٠٠، Sutter Instrument Co). يمكن استخدام برنامج سطر واحد (one-line program) في عملية السحب بالمعلومات التالية: Heat (التسخين) = ٣٠٠، Filament (الفتيلة) = ٤، Velocity (السرعة) = ٣٥، Delay (التأخير) = ٢٠٠، و Pull (السحب) = ٠.

تعد المراقبة الدقيقة لدرجة حرارة اللهب (flame temperature) ووقت التسخين أمراً بالغ الأهمية للحصول على طرف محكم الإغلاق. وبالتالي، يتم الإمساك بتجميع طرف البلاتين/الشعيرة (Pt tip/capillary assembly) في الجزء المخروطي من اللهب بالقرب من مخرج الفوهة لحوالي ٢ sec. ينكمش الزجاج المصهور (melted glass) بعيداً عن الطرف عند التبريد، مما يعطي أقطاب بلاتين (Pt) مخروطية (conical Pt electrodes) بنصف قطر قاعدة المخروط حوالي ١٠-٥ μm وارتفاع المخروط حوالي ١٠-٢٠ μm ، كما هو موضح في الشكل ٢٥.

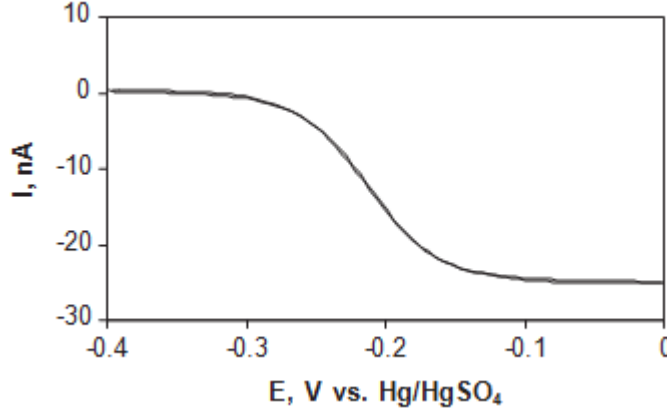


الشكل (٢٥): صورة بصرية لأقطاب بلاتيني مخروطي بحجم ميكرومتر.

بمجرد تصنيعها، يمكن توصيف الأقطاب المخروطية بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) (Scanning Electron Microscopy)، والمجهر الإلكتروني النافذ (TEM) (Transmission Electron Microscopy)، وقياس الفولتية في الحالة المستقرة (Steady-state voltammetry) (SSV)، والمجهر الكيمياء الكهربية الماسح (Scanning Electrochemical Microscopy) (SECM).

توصيف الأقطاب المخروطية (Characterization)

يتم أولاً توصيف الأقطاب الدقيقة المخروطية (UMEs) عن طريق قياس الفولتية في الحالة المستقرة (steady-state voltammetry) للحصول على تقدير لنصف القطر (radius) من التيار المحدد (limiting current). عند استخدام قياس الفولتية في الحالة المستقرة بهذه الطريقة، يتم استخدام أنظمة موصوفة جيداً (well-characterized systems) ولديها انتقال سريع للإلكترون غير المتجانس (rapid heterogeneous electron transfer). وتشمل الأنظمة المائية شائعة الاستخدام أكسدة فيروسينميثانول (ferrocenemethanol) واختزال سداسي أمين الروثينيوم (ruthenium hexamine). يوضح الشكل ٢٦. منحني جهد-تيار (CV) (current-potential curve) نموذجياً تم الحصول عليه عند طرف بلاتين (Pt) مخروطي.



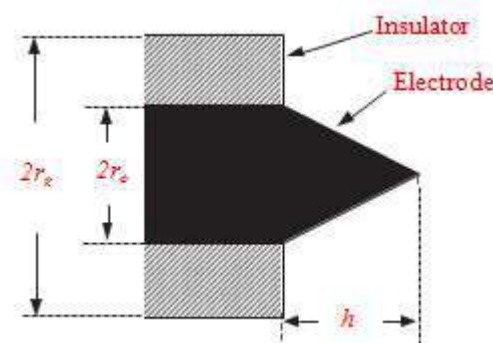
الشكل (٢٦): مخطط فولتاموغرام ثابت لطرف مخروطي من البلاتين في محلول مائي يحتوي على ١ ملي مولار من فيروسين ميثانول و ٠.١ مولار من كلوريد البوتاسيوم. كان معدل المسح الكامن ٢٠ ملي فولت/ثانية⁻¹ (20 mV sec⁻¹).

في قياس الفولتية في الحالة المستقرة (steady-state voltammetry) عند الأقطاب الدقيقة (UMEs)، يكون منحنى التيار-الجهد ذا شكل سيني (sigmoidal in shape). تظهر استجابة الفولتية لقطب دقيق (UME) معزول جيداً (well-insulated UME) القليل من التخلفية (hysteresis) في مسح العودة (return scan). يشير التخلفية الكبيرة في مسح العودة إلى أن معدل المسح (sweep rate) سريع جداً، أو أن هناك إغلاقاً رديئاً (poor seal) بين العازل (insulator) والسلك المعدني. يتم حساب نصف القطر الكهروكيميائي الظاهري (apparent electrochemical radius) للقطب من تيار هضبة محدد الانتشار (diffusion-limited plateau current)، i_{lim} ، بافتراض شكل هندسي نصف كروي (hemispherical) أو قرص (disk).

$$i_{lim} = 2nFDC * r_o \quad (\text{hemisphere}) \quad (1)$$

$$i_{lim} = 4nFDC * r_o \quad (\text{disk}) \quad (2)$$

حيث أن n هو عدد الإلكترونات (number of electrons)، و F هو ثابت فاراداي (Faraday's constant)، و D هو معامل الانتشار (diffusion coefficient)، و C^* هو التركيز الكلي للأنواع النشطة كهربائياً (bulk concentration of electroactive species)، و r_o هو نصف قطر نصف الكرة أو القرص. باستخدام هذه المعادلات، يمكن تحديد نصف قطر القطب (electrode radius) لشكل هندسي معين للقطب الدقيق (UME) ومقارنته بالقيم التي تم الحصول عليها من صور المجهر الإلكتروني (electron microscopy images).



الشكل (٢٧): مخطط قطب مخروطي منتهي (Finite Conical Electrode)

توصيف الأقطاب الدقيقة المخروطية (Characterization of Conical UMEs)

لقد تم أيضاً استخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) (Scanning Electron Microscopy) والمجهر الإلكتروني النافذ (TEM) (Transmission Electron Microscopy) لتوصيف الأقطاب الدقيقة المخروطية (UMEs). من صور SEM أو TEM، يمكن للمرء الحصول على تقدير لنصف قطر القطب (radius of the electrode) وكذلك نصف قطر المادة العازلة (radius of the insulating material) (١٠٢). يمكن لصور المنظر الجانبي (side-view images) أيضاً توفير معلومات حول ما إذا كان المعدن أو الليف (fiber) في مستوى (in the plane of)، أو مجوفاً داخل (recessed within)، أو بارزاً من (protruding from) المادة العازلة. أثبت المجهر الكيمائي الكهربي الماسح (SECM) (Scanning Electrochemical Microscopy) أنه أداة قيمة لتوصيف الأقطاب الدقيقة المخروطية (UMEs) للحصول على المعلومات الهندسية (geometrical parameters) للقطب الدقيق (UME)، بما في ذلك الغلاف العازل (insulating sheath) (١٠٣).

يعتمد توصيف القطب باستخدام SECM على قياسات منحنى الاقتراب (approach curve measurements) لتيار طرف القطب الدقيق، i_T ، كدالة للفصل بين الطرف والركيزة (tip-substrate separation)، d ، سواء كان فوق ركيزة موصلة (conducting substrate) أو عازلة (insulating substrate). وتعتمد منحنيات الاقتراب لـ SECM على النسبة بين نصف قطر قاعدة المخروط (r_0) وارتفاع المخروط (h) وعلى سمك الغلاف العازل (thickness of the insulating sheath) ($RG = r_g/r_0$)، حيث r_g هو نصف قطر الغلاف العازل). يمكن الحصول على معلومات شكل القطب المخروطي، بما في ذلك r_0 ، h ، و RG عن طريق مطابقة (fitting) منحنيات الاقتراب التجريبية لـ SECM مع المنحنيات النظرية.

اختبار جودة العزل باستخدام SECM

يمكن أيضاً استخدام SECM للحصول على معلومات حول جودة العزل (quality of the insulation) على الأطراف المخروطية. يتم الحصول على منحنى اقتراب (approach curve) عند السطح الفاصل بين الهواء/المحلول (air/solution interface)، حيث يحتوي المحلول على وسيط أكسدة واختزال (redox)

¹⁰² J. J. Watkins, J. Chen, H. S. White, H. D. Abruna, E. Maisonhaute, C. Amatore, *Anal. Chem.* **75**, 3962 (2003)

¹⁰³ Y. H. Shao, M. V. Mirkin, G. Fish, S. Kokotov, D. Palanker, A. Lewis, *Anal. Chem.* **69**, 1627 (1997).

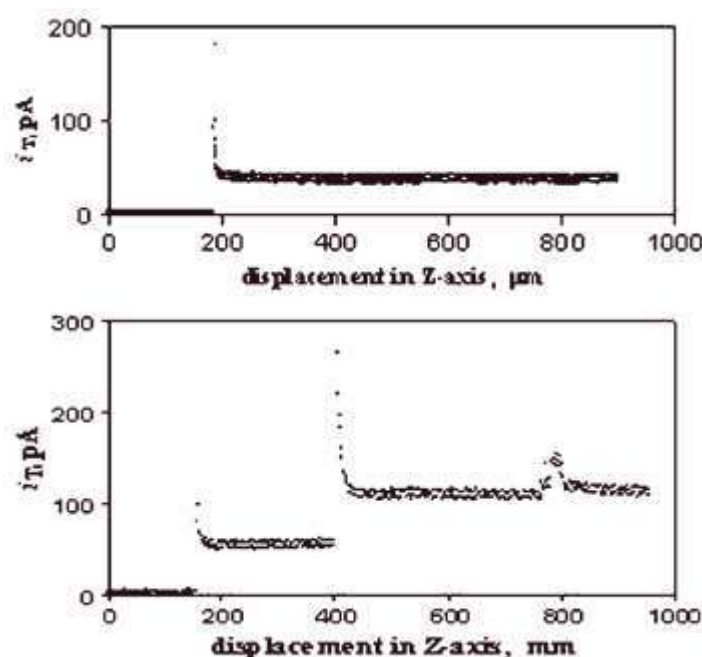
(mediator) مثل Fe(CN)_6^{3-} . ويتم تطبيق الجهد الكافي لاختزال Fe(CN)_6^{3-} على الطرف ويتم مراقبة تيار الطرف (**tip current**) أثناء تحريك الطرف من الهواء إلى محلول فيريسيانيد المائي (**aqueous ferricyanide solution**).

١. القطب مع العزل الجيد

يظهر الشكل a^{٢٨} منحنى الاقتراب بين الهواء/المحلول لطرف مخروطي منتهٍ (**finite conical tip**) معزول بطلاء أنودي (**anodic paint**). لا يتدفق أي تيار حتى يدخل الطرف المحلول أولاً، حيث يرتفع التيار فجأة (**risers sharply**) في حالة عابرة للقطب الدقيق (UME transient)، والتي تتلاشى (**decays**) إلى قيمة تيار حالة مستقرة (**steady-state current**) ثابتة. يتم الحفاظ على هذه القيمة الثابتة مع غمر المزيد من الطرف في المحلول. يشير هذا السلوك (الشكل a^{٢٨}) إلى أن الطرف معزول تماماً، وأن النهاية القصوى فقط من الطرف هي المكشوفة.

٢. القطب مع العزل الضعيف

في المقابل، أظهر طرف معزول بشكل سيئ (**poorly insulated tip**) تسريبات (**leaks**) على طول الجوانب مع غمر المزيد من الطرف في المحلول (الشكل b^{٢٨}). يزداد تيار الطرف بشكل متدرج (**stepwise**) مع دخول المزيد من الطرف إلى المحلول. يعد هذا السلوك مؤشراً على وجود ثقوب دقيقة (**pinholes**) في الفيلم العازل (**insulating film**).



الشكل (٢٨): منحنيات الاقتراب

الكهروكيميائية (**electrochemical**)

لقطب بلاتين (**approach curves**)

معزول بطلاء الفصل (Pt UME)

الكهربائي (**electrophoretic**)

باتجاه السطح الفاصل بين

الهواء/المحلول^(١٠٤).

(a) عزل القطب جيد. (b) عزل القطب

ضعيف. احتوى المحلول على 10 mM

$\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ and 0.1 M KCl. The

tip potential was 0.1 V vs.

Ag/AgCl.

¹⁰⁴ The data was from the Electrochemistry Laboratory of the Department of Chemistry and Biochemistry, University of Austin at Texas.

٦.٩ ألياف الكربون النانوية المحفورة باللهب (Flame-etched Carbon Nanofibers)

من بين المزايا الأكثر بروزاً في تحضير أقطاب ألياف الكربون المحفورة باللهب (flame-etched carbon fiber electrodes) هو أنه يمكن الحصول عليها بسهولة بأقل تكلفة وفي وقت تصنيع قصير (^{١٠٥}). علاوة على ذلك، يتضمن تحضيرها مواد حميدة فقط، مما يتجنب الحاجة إلى المواد المسببة للتآكل (corrosive substances) والفولتية العالية (high voltages) التي غالباً ما تستخدم في تقنيات الحفر الرطب (wet-etching techniques) (^{١٠٦}). وبعد الحفر باللهب (flame etching) والعزل بالرحلان الكهربائي (electrophoretic insulation)، يتراوح نصف قطر انحناء (radius of curvature) ألياف الكربون عند القمة (apex) بين عدة عشرات إلى أقل من ٢٠٠ nm، اعتماداً أساساً على التباينات في وقت الحفر، ودرجة حرارة اللهب، والموقع الدقيق للطرف في اللهب.

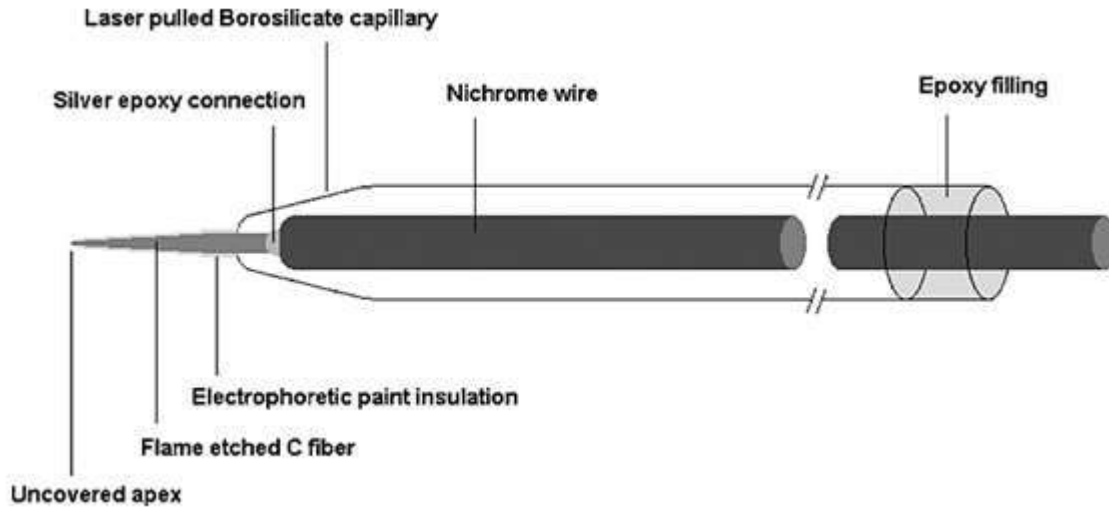
تحضير المسبار (Probe Preparation)

- أ- تُغمر أنابيب البورسليكات (Borosilicate tubes) (Sutter Instrument Co., Novato, CA) بقطر خارجي ١.٠ mm وقطر داخلي ٠.٥٨ mm في محلول HNO₃ بتركيز ٠.٥ M لمدة ١٥ min ويتم غمرها بالموجات فوق الصوتية (sonicated) لمدة ١٠ min في الماء منزوع الأيونات (deionized water).
- ب- ثم يتم سحب الأنابيب باستخدام صاحب ماصات ليزري (laser pipet puller) (موديل P-2000, Sutter Instrument Co.)، باستخدام معلمات السحب التالية:
pull = 0، delay = 150، velocity = 30، filament = 4، heat = 385
- ج- ينتج عن ذلك أطراف ماصات دقيقة (micropipet tips) بأقطار داخلية تقارب ٢٠ μm ومدمبة (tapers) بطول حوالي ٠.٥ cm.
- د- يتم توصيل حوالي ١ cm من ليف كربون (carbon fiber) بقطر ١٠ μm (Strem Chemicals, Newburyport, MA) بأحد طرفي سلك مستقيم من النيكل-كروم (Ni-Cr wire) باستخدام كمية صغيرة من إيبوكسي الفضة (silver epoxy) ويُعالج في فرن لمدة 45 min عند ١٠٠ °C.
- هـ- يتم بعد ذلك إدخال تجميع السلك/الليفة (wire/fiber assembly) يدوياً في الجزء العلوي من الماصة الدقيقة ودفعه بحيث يبرز حوالي ٣ mm من الليف من طرف الماصة الدقيقة. في تلك المرحلة، يتم وضع إسمنت إيبوكسي (epoxy cement) لإغلاق الجانب الآخر من الشعيرة. ثم يتم إغلاق الشعيرة حول ليف الكربون باستخدام لهب غاز طبيعي بارد منخفض الأكسجين عن طريق إدخال طرف الماصة في اللهب لحوالي ٠.٥ sec. لضمان الأختام المحكمة، يتم غمر الأطراف في الماء منزوع الأيونات (DI water) ثم فحصها بواسطة مجهر ضوئي. يتم إعادة إغلاق الأطراف التي تظهر امتصاصاً للماء، بينما يتم التخلص من الأقطاب التي تظهر انحناءً طفيفاً.

¹⁰⁵ W. H. Huang, D. W. Pang, H. Tong, Z. L. Wang, J. K. Cheng, *Anal. Chem.* **73**, 1048 (2001).

¹⁰⁶ Ran Tel-Vered, 2007, 6.3.5 Flame-etched carbon nanofibers, Department of Chemistry and Biochemistry, The University of Texas at Austin, Austin, Texas 78712-0165, USA.

- و- حفر الجزء من ليف الكربون الذي يبرز من ماصة الزجاج باللهب (flame-etched) في لهب غاز طبيعي غني بالأكسجين إلى طول $50\ \mu\text{m}$ أو أقل (الشكل ٢٩). يتم ذلك عبر تقريب الليف ببطء من قاعدة اللهب (الشكل ٣٠) مع مراقبته بالمجهر. يشير التوهج البرتقالي إلى أن عملية الحفر جارية.
- ز- عزل ليف الكربون المحفور باستخدام طلاء الفصل الكهربائي الأنودي (anodic electrophoretic paint) (Glassophor ZQ 84-3225 من BASF, Münster, Germany). يُغمر الليف في محلول ١:٢٠ من الطلاء في الماء، ويحيط ملف بلاتين (Pt coil) بالطرف ويستخدم كقطب مرجعي/مساعد.
- ح- تطبيق جهد مستمر قدره $2.2\ \text{V}$ على قطب الكربون لمدة $40\ \text{sec}$ ، ويظهر تيار أكسدة ينخفض من عدة عشرات من النانوأمبيرات إلى $0.2-1.0\ \text{nA}$ حسب طول الليف.
- ط- يُغسل التجميع بالماء منزوع الأيونات (DI water) ويُسخن عند $150\ \text{C}^\circ$ لمدة $3\ \text{min}$ ، مما يسمح لفيلم الطلاء بالاندماج والانكماش مع كشف قمة الطرف.
- ي- تُكرر عملية الترسيب والتسخين مرة ثانية لضمان العزل، ويكون تيار الأكسدة في المرة الثانية في نطاق عشرات البيكوأمبيرات.



الشكل (٢٩): رسم تخطيطي لقطب كهربائي من ألياف الكربون النانوية المحفورة باللهب.

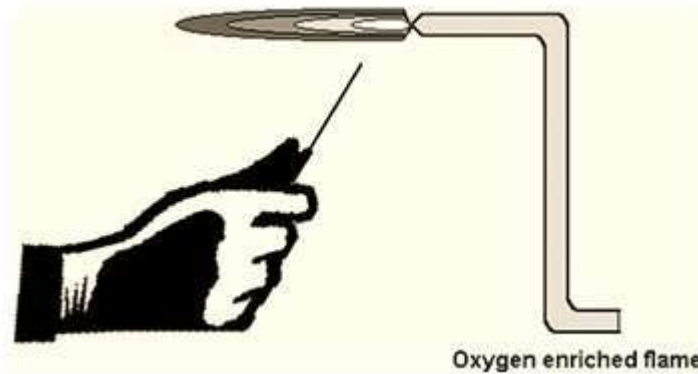


Figure . Slow, manual approach of the fiber to the outer region at the base of the flame.

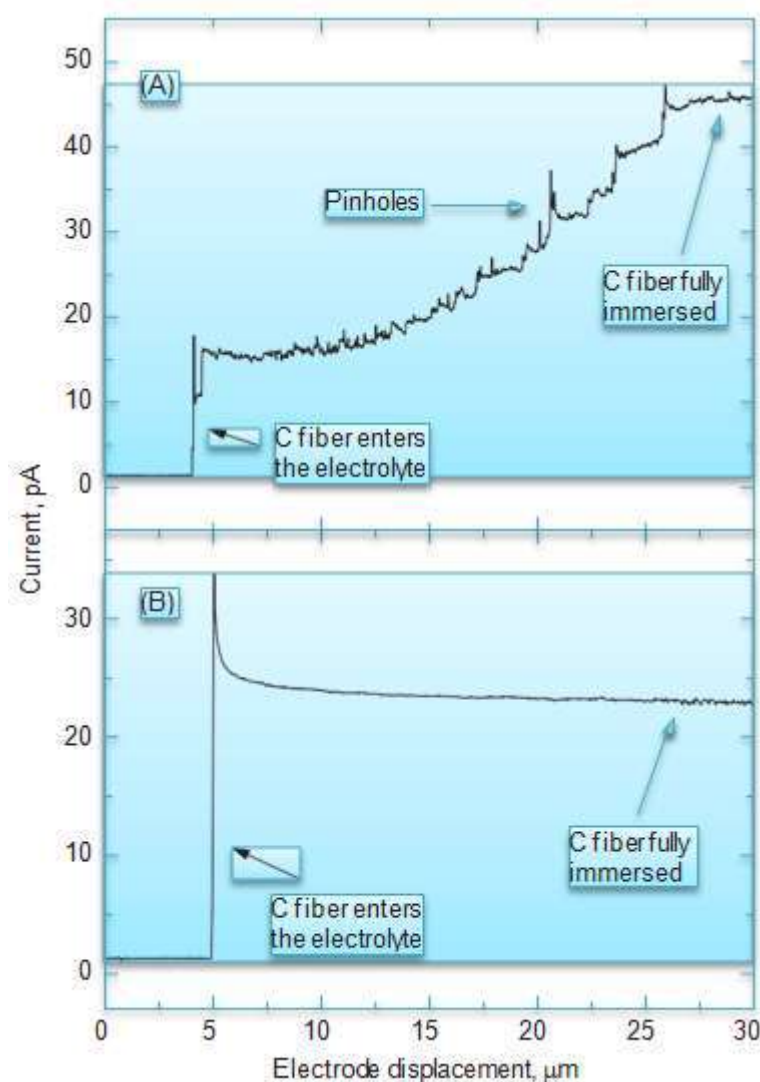
الشكل (٣٠): الاقتراب اليدوي البطيء للألياف إلى المنطقة الخارجية عند قاعدة اللهب.

توصيف طرف الليف (Tip Characterization)

لاختبار الثقوب الدقيقة (pinholes) في عزل طلاء الفصل الكهربائي (electrophoretic paint) insulation)، يتم اختبار أقطاب ألياف الكربون النانوية (carbon nanofiber electrodes) باستخدام مجهر كيميائي كهربائي ماسح (SECM) (Scanning Electrochemical Microscope).

اختبار الاقتراب في السائل (Approach into Liquid Test)

تُستخدم تقنية قياس شدة التيار (amperometric technique) تُعرف باسم "الاقتراب في السائل" (approach into liquid) (١٠٧). يوضح الشكل ٣١ مثلاً للأطراف المعزولة بشكل صحيح (A) والأطراف المعزولة بشكل سيئ (B). ويتم وضع طرف الكربون (carbon tip) في الهواء على بعد $500\ \mu\text{m}$ تقريباً فوق سطح محلول ١ mM فيروسينميثانول (FcOH) في 0.1M KCl، ويتم استقطابه (polarized) عند 0.35 V مقابل Ag/AgCl، حيث يُتوقع حدوث تيار أكسدة (FcOH oxidation current) في الحالة المستقرة عندما تكون الأجزاء المكشوفة من الكربون ملامسة لمحلول الإلكتروليت (electrolyte solution).



الشكل (٣١): اقتراب من الهواء إلى السائل لألياف نانوية كربونية محفورة باللهب مع ثقوب صغيرة (أ) وبدونها (ب). الإلكتروليت هو ١ ملي مولار من فيروسين ميثانول (FcOH) في ٠.١ مولار من كلوريد البوتاسيوم 0.1 M KCl. تُثبت الأطراف عند جهد ٠.٣٥ فولت مقابل الفضة/كلوريد الفضة. سرعة الاقتراب: ٢٠٠ نانومتر/ثانية^١.

¹⁰⁷ Y. Lee, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **74**, 3626 (2002)

في المرحلة التالية، يتم إنزال الطرف ببطء (200 nm sec^{-1}) نحو المحلول، حتى يتم تحقيق التلامس الأولي (initial touch) بين قمة الكربون المكشوفة (exposed carbon apex) ومحلول الإلكتروليت، كما يشار إليه بحدوث قفزة في التيار الفاراداي/الشحن (combined faradaic/charging current jump). يستمر مسح الطرف للأسفل حتى لا يتم الكشف عن أي زيادة في التيار المقاس، وهو ما يتوافق مع الغمر الكامل داخل المحلول. نظراً لأن الطرف يُحتفظ به عند جهد أعلى من جهد أكسدة الوسيط (mediator's oxidation potential)، فإن أي ارتفاعات مفاجئة في التيار (current spikes) على طول مسار المسح يمكن أن تُعزى إلى وجود ثغوب دقيقة (pinholes) في طبقة طلاء الفصل الكهربائي (electrophoretic paint layer).

ملاحظة هامة: من المهم ملاحظة أنه على الرغم من أن حدوث الثغوب الدقيقة ينخفض بشكل حاد عن طريق حفر ليف الكربون باللهب إلى طول بضعة ميكرومترات فقط؛ وأنه في معظم الحالات، لا يتم الكشف عن أي ثغوب حتى عند سرعات المسح البطيئة جداً، إلا أنه قد تظل الثغوب الدقيقة الصغيرة غير قابلة للكشف بسبب التيارات الصغيرة المرتبطة بحجمها.

التوصيف الهندسي بواسطة (SEM) Geometry Characterization by (SEM)

يُعد المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) (Scanning Electron Microscopy) فعالاً في توصيف الهندسة (geometry) ونصف القطر والشكل لألياف الكربون النانوية المحفورة باللهب. يوضح الشكل ٩ قمة طرف شبه كروي (hemispherical tip apex) تدعم نصف قطر انحناء (radius of curvature) يقارب 150 nm . من الناحية العملية، يمكن تصنيع أطراف أصغر وصولاً إلى $50 \text{ nm} = r$ اعتماداً على الاختلافات في وقت الحفر (etching time)، ودرجة حرارة اللهب (flame temperature)، والموقع الدقيق للطرف في اللهب. بالنسبة للطرف المعزول بشكل صحيح، تُظهر مقارنة بين نصف القطر المرئي (visible radius) (r_{vic}) المقاس بواسطة SEM ونصف القطر المقيم كهروكيميائياً في الحالة المستقرة (steady state electrochemically) (r_{ec}) (evaluated radius) المقاس بقياس الفولتية الدوري (cyclic voltammetry) بمعدل مسح بطيء في وجود وسيط أكسدة واختزال نيرنستي (nerenstian redox mediator)، توافقاً جيداً مع معادلة نصف الكرة بخطأ أقل من ١٠%، وبالتالي:

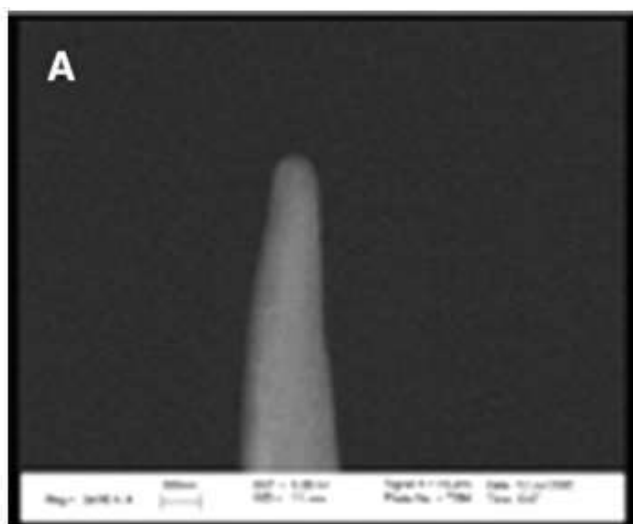
$$r_{vic} \approx r_{ec} = 2\pi n F D o C^* i_{ss} \quad (1)$$

حيث أن Do هو معامل الانتشار (diffusion coefficient) لنوع الوسيط (mediator species)، و C^* هو التركيز الكلي (bulk concentration) للوسيط، و i_{ss} هو تيار محدد الانتشار في الحالة المستقرة (steady-state diffusion limiting current).

يشير التوافق الجيد بين أنصاف الأقطار المقاسة بالطرق المختلفة إلى أنه بالنسبة للألياف المعزولة بشكل صحيح، فإن معظم المساحة النشطة كهربائياً (electroactive area) تتركز في نهاية القمة، وأن مساهمة الثغوب الدقيقة غير المكتشفة في إجمالي التيار الفاراداي (total faradaic current) ضئيلة (negligible).

علاوة على ذلك، فإن الارتباط بين أنصاف الأقطار مفيد في تقييم نسبة الأبعاد (aspect ratio) (H) عند قمة الليف النانوي. تُظهر نظرة فاحصة على الشكل 32 نصف قطر انحناء يقارب 150 nm . بما أن الطرف يبدأ في الاتساع

مباشرة من قمته، فإن هذه الهندسة تتوافق مع نسبة أبعاد تقارب $0.5=H$ أو أقل. تعتبر أطراف ألياف الكربون النانوية هذه مفيدة بشكل خاص لفحص الأسطح كهروكيميائياً (**electrochemically probing surfaces**)، لأنها تمتلك هندسة مخروطية (**conical geometry**) تسهل الاقتراب الأقرب من الركيزة (**substrate**) وتحافظ على حساسية عالية لتيارات التغذية الراجعة للأكسدة والاختزال (**redox feedback currents**) وفقاً لقيمة H الصغيرة.



الشكل (٣٢): صورة SEM مجهر إلكتروني مسحي لألياف نانوية كربونية بعد عزلها بالطلاء الكهربائي. طاقة الشعاع ٥.٠٠ كيلو فولت 5.00 kV، والمسافة البؤرية 11 mm.

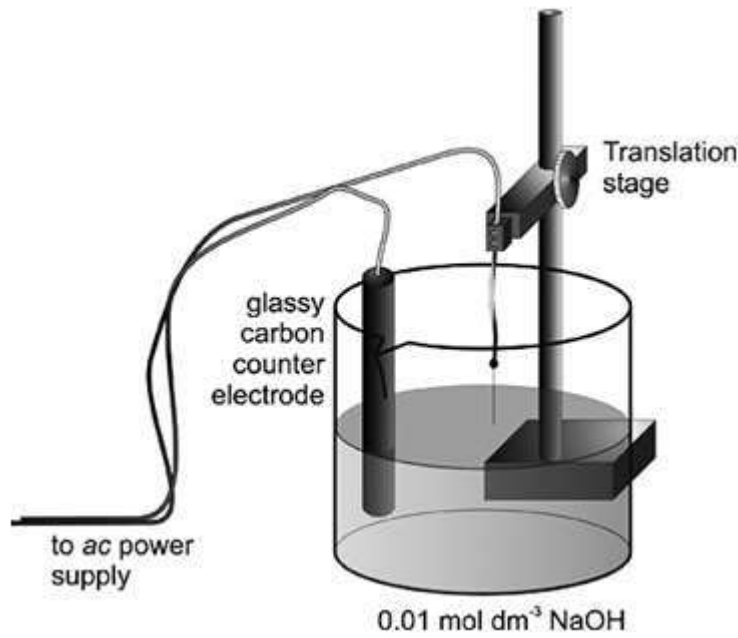
٦.١٠ أقطاب ألياف الكربون المحفورة كهروكيميائياً (Electrochemically Etched Carbon Fiber Electrodes)

يمكن تحضير أقطاب ألياف الكربون المعزولة والمحفورة (**Etched insulated carbon fiber electrodes**) من مصدر مناسب لألياف الكربون المغرافيتية (**graphitized carbon fibers**) (على سبيل المثال، **copper** (Carbon, Zoltek Corporation, MO, USA %٩٥، CF ٣٣®PANEX wire)، وغرافيت غرواني (**colloidal graphite**) (على سبيل المثال، النوع ٣٠٣G من Agar Scientific Ltd., UK)، وطلاء فصل كهربائي كاثودي (**cathodic electrophoretic paint**) (على سبيل المثال، Clearclad HSR من LVH Coating Ltd., UK). ويتطلب حفر الأقطاب الكهربائية مصدراً لجهد متناوب (**variable voltage AC source**) (AC) متغير الجهد (50 Hz, 1–10 Vac)، ومقياس تيار متناوب (**AC current meter**) قادر على القياس في نطاق الميكروأمبيرات (μA range)، ومنصة تحريك خطي (**linear translation stage**) مناسبة. يتطلب عزل القطب الكهربائي مصدر طاقة تيار مستمر (supply power DC) (٢٠–٢٠ V)، ومنصة تحريك خطي، ومجهرًا، وفرناً. يتطلب اختبار الأقطاب الكهربائية مقياس جهد/تيار (**potentiostat**) عالي الكسب ومنخفض الضوضاء (**high-gain low-noise**).

تشمل العمليات المتضمنة في إنتاج هذه الأقطاب الكهربائية تثبيت ألياف الكربون (**mounting the carbon fibers**) وحفرها لإنتاج طرف حاد (**sharp tip**)، والعزل اللاحق للطرف بحيث يتم كشف الطرف النهائي فقط (**pinholes**) في العزل. (١٠٨، ١٠٩).

٦.١.١ تحضير وحفر الأقطاب الكهربائية (Preparation and Etching of Electrodes)

تُثبت الألياف المفردة (**Individual single fibers**) التي يبلغ طولها حوالي ٥-٦ mm بأحد طرفي سلك نحاسي (**copper wire**) بقطر ١ mm باستخدام قطرة من الغرافيت الغرواني (**colloidal graphite**).



يمكن بعد ذلك ترك الليف المثبت ليُعالج في الهواء في درجة حرارة الغرفة لعدة ساعات. قبل حفر الليف، يُسطف متتابعاً بالإيثانول (**ethanol**) والماء. وتُجهز منصة تحريك خطي (**linear translation stage**) بموصل لولبي بحيث يمكن تثبيت ليف الكربون المثبت بالمنصة عبر السلك النحاسي. يوفر الموصل اللولبي أيضاً اتصالاً كهربائياً بمصدر الطاقة. يظهر التكوين في الشكل ٣٣.

الشكل (٣٣): رسم تخطيطي للتكوين التجريبي المستخدم في نقش أقطاب ألياف الكربون المركبة.

بعد ذلك، يتم تحريك الليف المثبت بلطف إلى محلول الحفر (**solution etching**) (**0.01M NaOH**) مع غمر حوالي 1-0.5 mm من الليف. ثم يتم تطبيق جهد متناوب (**voltage AC**) بتردد 50 Hz بين الليف المثبت وقطب مساعد من الكربون الزجاجي (**glassy carbon rod auxiliary electrode**) لفترة زمنية محددة.

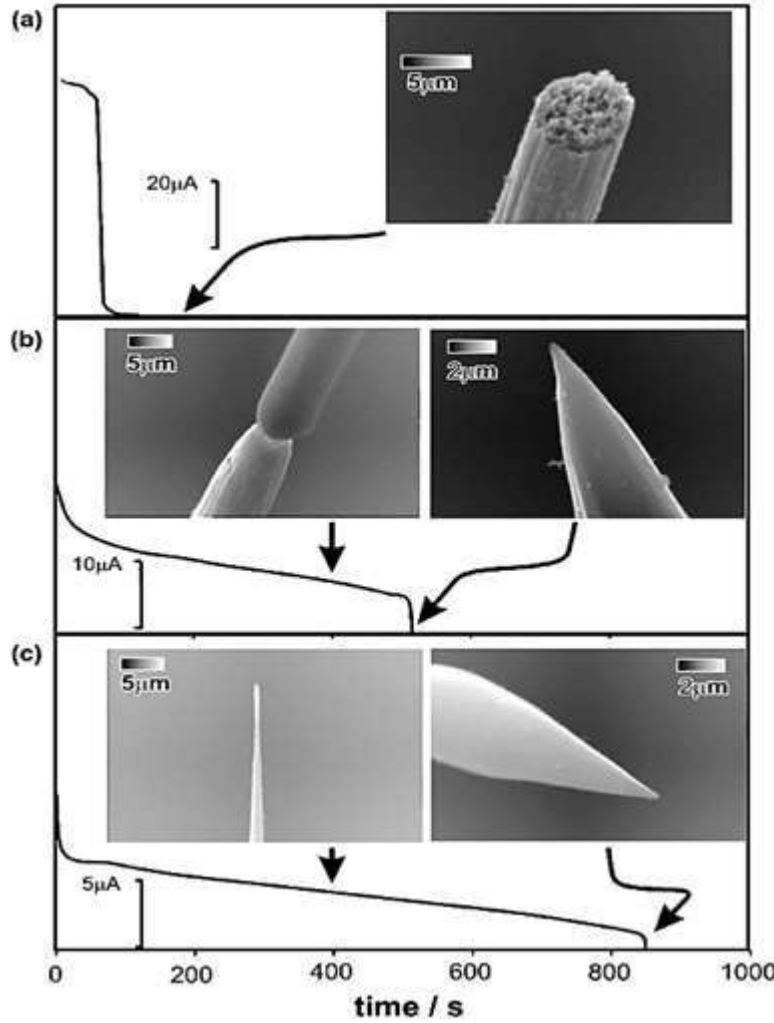
تأثير الجهد المطبق وشكله:

إن مقدار الجهد المتناوب المطبق (**applied AC voltage**) ومدته لهما تأثير حاسم على شكل الطرف الناتج، وكذلك مصدر ليف الكربون. من أجل إنتاج أقطاب كهربائية جيدة، يجب أن تكون زاوية مخروط الطرف (**cone-angle of the tip**) حوالي 30°- إذا كانت الزاوية أصغر بكثير، فسيكون الطرف هشاً بشكل مفرط (**overly fragile**) وعرضة للكسر أثناء المناولة. إذا كانت زاوية المخروط أكبر بكثير، يصبح من الصعب أثناء عملية العزل منع نهاية القطب من أن تُغطى بالطلاء.

¹⁰⁸ S. L. Chen, A. Kucernak, *Electrochem. Commun.* **4**, 80 (2002).

¹⁰⁹ S. Chen, A. Kucernak, *J. Phys. Chem. B* **106**, 9369 (2002).

بشكل عام، يمكن توصيف ثلاث أنظمة حفر مختلفة (etching regimes) كما هو موضح في الشكل ٣٤. ١. **الجهد العالي** ($V_{\text{applied}} = 8 \text{ Vac}$) - **الشكل ٣٤ (a)**: عندما يكون الجهد المطبق عالياً جداً، يستمر حفر الكربون بمعدل سريع جداً ($i = 70 \mu\text{A}$) مصحوباً بكميات كبيرة من تطور الغاز (gas evolution). يضمحل التيار المقاس بسرعة، ويظهر القطب الناتج نهاية محفورة ومنقرعة بشدة (severely pitted and etched end) دون أي تدبيب (tapering) في الليف.



الشكل (٣٤): تباين التيار المتناوب (AC current) مع الوقت وصور المجهر الإلكتروني المساح (SEM images) لأشكال الأطراف المختلفة (tip morphologies) التي تم الحصول عليها في أوقات مختلفة أثناء حفر ألياف الكربون Zoltek PANEX®33 CF في محلول ٠.٠١ M NaOH كدالة للجهد المتناوب (AC) المطبق. 8 Vac (a); 5 Vac (b); 3 Vac (c)

٢. **الجهد المتوسط** ($V_{\text{applied}} = 5 \text{ Vac}$) - **الشكل ٣٤ (b)**: إذا تم تقليل الجهد المطبق، ينخفض تيار التيار المتناوب المقاس بشكل كبير ($i = 5-10 \mu\text{A}$) ويستمر الحفر بشكل أساسي عند السطح الفاصل بين الإلكتروليت/الهواء (electrolyte/air interface)، مما يؤدي في البداية إلى ليف يحتوي على "عنق" ("neck"). يبدو حفر الجزء المغمور من الليف بطيئاً جداً. إذا سُمح للحفر بالاستمرار، يصبح العنق في النهاية ضيقاً جداً لدرجة أن الجزء المغمور من الليف يسقط، ويصبح التيار صغيراً جداً.

٣. **الجهد المنخفض** ($V_{\text{applied}} = 3 \text{ Vac}$) - **الشكل ٣٤ (c)**: عند جهود تطبيق أقل، يحدث الحفر بشكل أبطأ بكثير ($i = 2-6 \mu\text{A}$)، ولكنه يتوزع بشكل متجانس (homogeneously distributed) على طول الليف بالكامل، مما يؤدي في البداية إلى قطب كربوني رقيق بشكل كبير (significantly thinned). هذه الأقطاب الكربونية الرقيقة

هشة للغاية، وتُدمر بسهولة. يؤدي استمرار الحفر إلى انحلال كلي للكربون في نهاية المطاف باستثناء طرف حاد يتكون عند السطح الفاصل بين الإلكتروليت/الهواء. عادة ما يكون لأنصاف الأقطار المنتجة عند أي من الجهدين الأقل (المتوسط والمنخفض) نصف قطر انحناء (radius of curvatures) يقل عن ٥٠ nm وهي مناسبة للخطوات اللاحقة.

٦.١٠.٢ عزل أقطاب ألياف الكربون المحفورة (Insulation of Etched Carbon Fiber) (Electrodes)

تتضمن عملية العزل مرحلتين منفصلتين: الترسيب الكهربائي (electrophoretic deposition) للطلاء على سطح الطرف يليه خطوة المعالجة (curing step) في درجات حرارة عالية حيث تندمج جسيمات الطلاء معاً. نظراً لحدوث بعض الانكماش (shrinkage) في الفيلم المترسب المصاحب لعملية التسخين، يميل الفيلم العازل إلى التراجع قليلاً عن قمة الطرف (tip apex)، مما يسمح لكشف سطح قمة الطرف بطريقة طبيعية وعفوية دون الحاجة إلى أي تدخل يدوي (manual intervention). هذه ميزة رئيسية لعملية الترسيب الكهربائي في صناعة الأقطاب الكهربائية بحجم النانومتر مقارنة بتقنيات العزل الأخرى. ومع ذلك، فإن عملية الانكماش تثير أيضاً بعض التعقيدات:

- للتأكد من كشف نهاية الطرف أثناء مرحلة التسخين، يجب ترسيب طبقة طلاء رقيقة (thin paint layer). وإلا، فسيتم إنتاج قطب معزول بالكامل حتى بعد مرحلة التسخين اللاحقة.
 - في المقابل، إذا كانت طبقة الطلاء رقيقة جداً، تميل الثقوب الدقيقة (pinholes) إلى البقاء في الفيلم، وربما يكون سببها نتوءات خشنة (rough protrusions) على سطح الليف. ستوفر هذه الثقوب الدقيقة تياراً فاراداي إضافياً (additional faradaic current contribution)، مما يسبب شكوكاً في استجابة الفولتية (voltammetric response).
- يُفضل استخدام طلاء الفصل الكهربائي الكاثودي (Cathodic electrophoretic paint) كمادة بوليمرية لعزل ألياف الكربون، حيث تتجنب الجهود السالبة المطلوبة للترسيب أي احتمالية لمزيد من الانحلال التأكسدي (oxidative dissolution) لليف الكربون. النهج المعتاد للترسيب الكهربائي هو تعليق المادة التي يتم طلاؤها في معلق مناسب من جزيئات البوليمر (polymer particles) واستقطاب المادة مقابل قطب ثانوي.

تعديل عملية الترسيب (Deposition Process Modification)

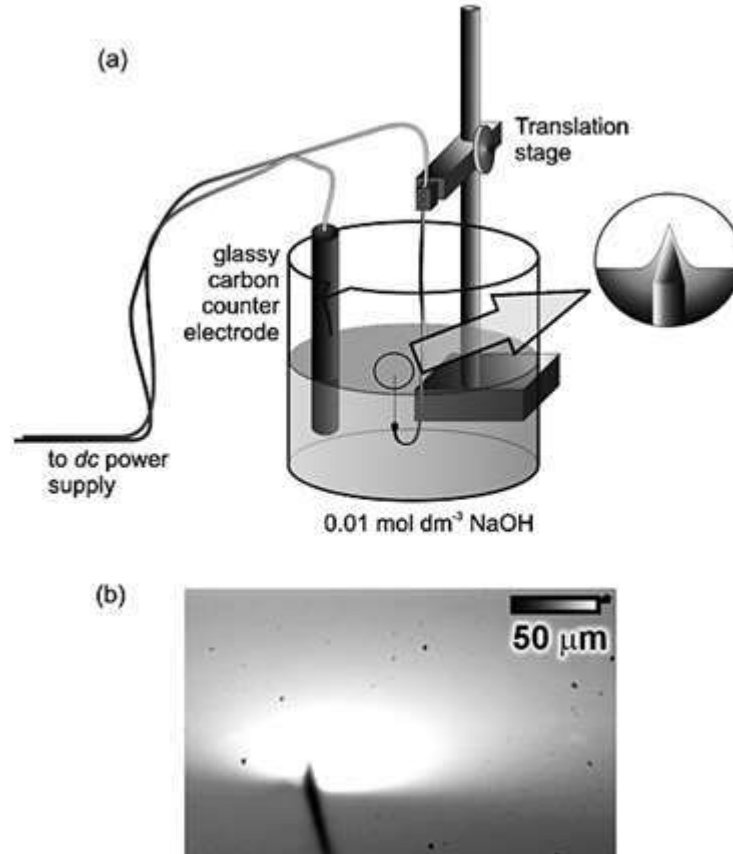
يسمح تعديل هذه العملية بتكوين ترسب مدبب (tapering deposit) من جزيئات البوليمر، بحيث بعد عملية المعالجة، يتم طلاء ساق قطب الكربون (shaft of the carbon electrode) بطبقة سميكة نسبياً من البوليمر، بينما تصبح طبقة البوليمر أرق بالقرب من الطرف. ويتضمن تعديل العملية غمر قطب الكربون في محلول الفصل الكهربائي (electrophoretic solution) وتحريك القطب بالكامل بحيث يكاد طرف القطب يكسر سطح السائل. كما هو موضح في الشكل ٣٥(a)، تظل قمة الطرف (tip apex) على اتصال بالمحلول بواسطة هلال سائل رقيق جداً (very thin liquid meniscus).

سيؤدي هذا الترتيب إلى عدم وجود ترسب تقريباً على الطرف النهائي، وزيادة في كثافة الترسيب بالابتعاد عن الطرف. يوضح الشكل ٣٥ (b) صورة مجهرية علوية (**overhead photomicrograph**) تم التقاطها بإضاءة جانبية. ينعكس الضوء عن الهلال السائل، وينتج بقعة ساطعة صغيرة حيث يوجد الهلال.

يُستخدم جهد ترسيب (**deposition voltage**) يتراوح بين ٧-٥ V لمدة ٦٠-٩٠ sec أثناء الترسيب الأول. تستخدم خطوات الترسيب اللاحقة نفس الجهد وزمن ترسيب يتراوح بين ٢٠-٤٠ sec. تم استخدام قطب مساعد من الكربون الزجاجي، ومرة أخرى، لم يكن هناك تأثير واضح لموقع القطب المساعد.

بعد الترسيب، يُستخدم شطف بالرش (**spray rinsing**) لإزالة أي محلول سائب من الليف. ثم يتم تسخين تجميع النحاس-ليف (**copper-fiber assembly**) عند حوالي ١٩٥ Co لمدة ٣٠ min تقريباً للسماح للفيلم المترسب بالمعالجة. تعمل عملية المعالجة الحرارية هذه على تصلب الفيلم ودمج جزيئات الراتنج (**resin particles**) معاً لتشكيل فيلم عازل. ويتم إجراء خطوات ترسيب ومعالجة متكررة للحصول على أقطاب ذات أنصاف أقطار فعالة أصغر. يتم عادةً إجراء دورتين للترسيب/المعالجة لإنتاج أقطاب كبيرة نسبياً، وما يصل إلى خمس دورات لإنتاج أقطاب كربون ذات أصغر مساحة سطح نشطة.

الخطوة الأخيرة هي إغلاق تجميع النحاس-ليف في أنبوب زجاجي براتنج الإيبوكسي (**epoxy resin**). يجب السماح للليف الكربون المعزول فقط بالبروز من الأنبوب الزجاجي المغلق بالإيبوكسي. يمكن إعادة استخدام الأقطاب الكهربائية ولها فترات حياة تصل إلى بضعة أسابيع.



الشكل (٣٥): (أ) رسم تخطيطي لتكوين "الترسيب المعكوس" المستخدم أثناء الترسيب الكهربائي للعازل على قطب الكربون المحفور. (ب) صورة مجهرية ضوئية لسطح الطلاء الكهربائي تُظهر ألياف الكربون تختفي في المحلول ومدى الهلال (القرص الأبيض) الذي أصبح مرئياً بواسطة الإضاءة الموازية لسطح محلول الطلاء.

٦.١.٣ اختبار أقطاب ألياف الكربون المعزولة (Testing of Insulated Carbon Fiber Electrodes)

بافتراض أن الجزء المكشوف (exposed portion) من الأقطاب الكهربائية المصنعة أعلاه يمتلك شكلاً شبه كروي (hemi- spherical shape)، فمن المتوقع أن يتبع تيار محدد الانتشار (diffusion-limited current) ما يلي (١١):

$$i = \frac{i_{ss}}{1 + \exp[-F(E - E^*) / RT] + (D_0 / r_0 k_s) \exp[-aF(E - E^*) / RT]} \quad (1)$$

حيث أن D و C^* هما معامل الانتشار (diffusion coefficient) والتركيز الكلي (bulk concentration) للأنواع النشطة كهربائياً (electroactive species) في الإلكتروليت على التوالي، و r_{eff} هو نصف القطر الفعال للقطب (effective radius of the electrode)، و n هو عدد الإلكترونات (number of electron) المشاركة في تفاعل القطب. وبالتالي، يمكن تحديد قيمة r_{eff} من التيار المحدد في الحالة المستقرة المقاس (measured steady-state limiting current) في وجود إلكتروليت داعم (supporting electrolyte) زائد باستخدام المعادلة (١) مع القيم المعروفة لـ D ، C^* ، و n .

تقييم جودة الطلاء (Coating Quality Assessment)

يمكن تقييم جودة طلاء القطب (quality of the coating) بطريقة غير مدمرة (nondestructive manner) عن طريق قياس استجابة التيار المحدد بالانتشار كدالة لمدى غمر القطب في محلول إلكتروليت مناسب. ويشير عدم وجود أي فرق بين عمليتي المسح إلى عدم وجود عيوب (defects) في العزل على طول ساق القطب.

نهج التقييم المدمر (Destructive Assessment Approach)

يمكن إجراء نهج أكثر تدميراً (destructive approach) لتقييم جودة الطلاء عن طريق استقطاب القطب (polarising the electrode) في إلكتروليت يحتوي على ملح معدني مناسب (على سبيل المثال، 0.005 M CuSO_4) عند جهد يترسب عنده النحاس المعدني (metallic copper will deposit)، وفحص القطب تحت المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) بعد إزالة القطب. سيكون وجود أي عيوب واضحاً من خلال النمو الواضح لترسبات النحاس (copper deposits) في المواقع البعيدة عن الطرف.

¹¹⁰ M. I. Montenegro, M. A. Queiros, J. L. Daschbach, *Microelectrodes: Theory and Applications*, Kluwer Academic Press: Dordrecht, The Netherlands, 1991

٦.١١ أقطاب الذهب الدقيقة الكروية (Gold Spherical) (Microelectrodes)

٦.١١.١ الأقطاب الدقيقة الكروية: التجميع الذاتي لجسيمات الذهب النانوية (Spherical) (Microelectrodes: Self-assembly of Gold Nanoparticles)

أ. تقنية التصنيع (Fabrication Technique)

تستخدم تقنية التصنيع الأصلية هذه للقطب الكهربائي الدقيق (UME) (Ultramicroelectrode)، التي طورها بارد وزملاؤه (a,b) (١١)، النتائج التي توصل إليها شيفرين وزملاؤه (١٢) الذين أظهروا أنه في وجود روابط ثنائية الثيول (dithiol linkers)، تتجمع جسيمات الذهب النانوية (gold nanoparticles) ذاتياً لتكوين مادة شبيهة بالذهب موصلة كهربائياً (electrically conductive gold-like material). من خلال حصر جزيئات رابط ثنائي الثيول داخل الطرف الذي يبلغ حجمه الميكرومتر لماصة زجاجية دقيقة (glass micropipette)، والتي يتم غمرها بعد ذلك في محلول من جسيمات الذهب النانوية، يمكن تقييد التقاء الثيول الثنائي (dithiol-nanoparticle encounter) بالطرف النهائي للماصة الدقيقة (micropipette)، مما يحد من نمو المادة المجمعة ذاتياً (self-assembled material) في هذه المنطقة. لوحظ أن هذه الطريقة تؤدي إلى تكوين هياكل كروية مثالية (perfectly spherical structures) عند طرف الماصة الدقيقة، كما هو موضح في الشكل ٣٦.

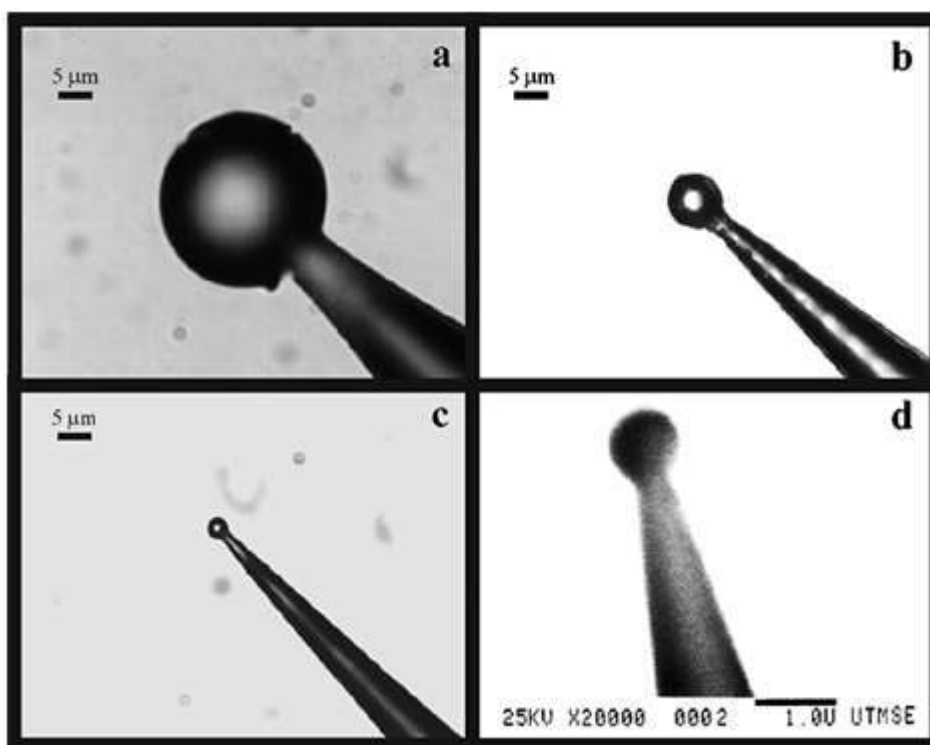
ب. عملية التجميع الذاتي (Self-Assembly Process)

يتم تمثيل عملية التجميع الذاتي الكاملة للهياكل الدقيقة الكروية من الذهب (spherical gold microstructures) بشكل تخطيطي في الشكل ٣٧ وسيتم وصفها بالتفصيل أدناه. يتم سحب الشعيرات الكوارتزية (Quartz capillaries) لتشكيل ماصات دقيقة (micropipettes) بفتحة طرفية يتراوح حجمها من ٠.١ إلى ١ μm اعتماداً على ظروف السحب، باستخدام، على سبيل المثال، صاحب ليزر ٢٠٠٠ P من Sutter Instrument (CA، Novato). تُغمر الماصة الدقيقة بعد ذلك في محلول ١,٩-نونان-ثنائي الثيول (nonanedithiol-١,٩) في ٢-بروبانول (٢-). (propanol) لحوالي ١ h لملء طرف الماصة الدقيقة بكمية صغيرة من محلول ثنائي الثيول (dithiol solution). بعد ذلك، تُشطف الماصة الدقيقة جيداً بالتولوين (toluene) وتُغمر في محلول تولوين يحتوي على جسيمات ذهب نانوية بحجم ٨ nm محمية بالأوكثيل أمونيوم (octylammonium-protected ~8nm gold nanoparticles)، تم تحضيرها كما وصفها شيفرين وزملاؤه.

¹¹¹ (a) C. Demaille, M. Brust, M. Tsionsky, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **69**, 2323 (1997); (b) F.-R. F. Fan, C. Demaille, in *Scanning Electrochemical Microscopy*, A. J. Bard, M. V. Mirkin, Eds., Marcel Dekker: New York, 2001, pp. 81–91; (c) *Ibid*, pp. 94–99

¹¹² (a) M. Brust, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. J. Kiely, *Adv. Mater.* **7**, 795 (1995); (b) D. Bethell, M. Brust, D. J. Schiffrin, C. J. Kiely, *J. Electroanal. Chem.* **409**, 137 (1996)

بعد ذلك، تتجمع الكرة ذاتياً (self-assembles) عند طرف الشعيرة (capillary) في حوالي $h \approx 2$ حيث يعتمد القطر النهائي على تركيز ثنائي الثيول (dithiol concentration) وحجم طرف الماصة الدقيقة. كقاعدة عامة، يتراوح قطر الكرة من 2 إلى 20 ضعف قطر طرف الماصة الدقيقة لتراكيز ثنائي الثيول التي تتراوح من 1 إلى 5 mM على التوالي. يمكن تصنيع كرات بقطر يتراوح من 1 إلى 30 μm بشكل قابل للتكاثر (reproducibly assembled) بهذه التقنية. يمكن إنتاج كرات أكبر ولكنها تميل إلى أن تصبح غير مستقرة ميكانيكياً (mechanically unstable). يمكن أيضاً تصنيع كرات بحجم أقل من الميكرومتر (Submicrometer-sized spheres) ولكن بمردود منخفض فقط.

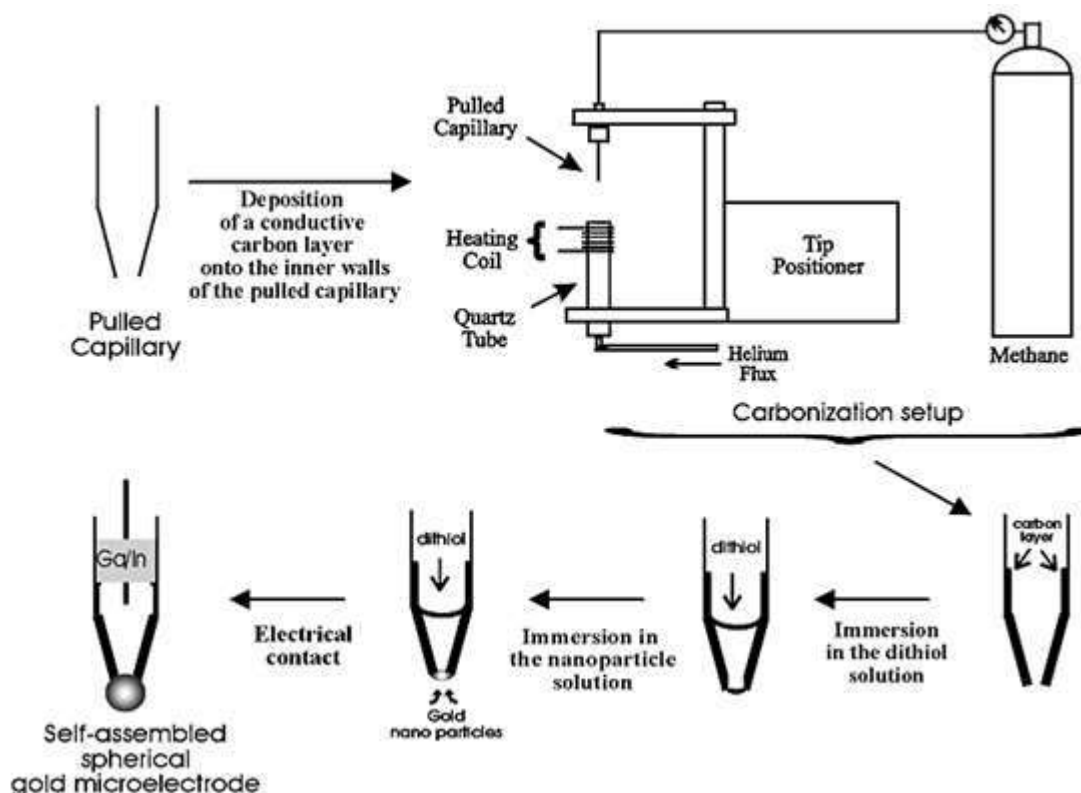


الشكل (٣٦): صور المجهر البصري (a-c) والمجهر الإلكتروني الماسح (d) لأقطاب دقيقة كروية من الذهب (spherical gold UMEs) مُجمعة ذاتياً عند الطرف النهائي للماصات الدقيقة. يمثل شريط القياس الأفقي في (d) قيمة 1 μm . أقطار القطب الكهربائي: (a) 26 μm ، (b) 8 μm ، (c) 3 μm ، و (d) 0.09 μm .

ج. الاتصال الكهربائي (Electrical Contact)

لاستخدام الكرات المجمعة ذاتياً كأقطاب دقيقة (UMEs)، يجب إنشاء اتصال كهربائي بين الكرة والطرف العياني (macroscopic end) للماصة الدقيقة الداعمة. كان الحل الذي اقترحه بارد وزملاؤه^(١١٣) هو طلاء الجدران الداخلية للماصة الدقيقة المسحوبة بطبقة رقيقة من كربون متفحم حرارياً (pyrolytic carbon) تمتد من الأعلى إلى الطرف النهائي للشعيرة.

¹¹³ Demaille, in *Scanning Electrochemical Microscopy*, A. J. Bard, M. V. Mirkin, Eds., Marcel Dekker: New York, 2001, pp. 81–91; (c) Ibid, pp. 94–99.



الشكل ٣٧: تمثيل تخطيطي لتقنية تصنيع UME كروية ذهبية ذاتية التجميع.

تم تكييف تقنية ترسيب فيلم الكربون هذه من عمل سابق^(١١٤). تم بناء إعداد الكربنة (carbonization setup)،

الموضح في الشكل ٣٧، للتحكم بشكل أفضل في جودة فيلم الكربون ويستخدم على النحو التالي:

- يتم ملء الماصة الدقيقة، المحتجزة في حلقة مانعة للتسرب للكروماتوغرافيا الغازية (gas-chromatography ferrule)، بغاز الميثان (methane) تحت ضغط عالٍ (٢٤٠-٥٠٠ psi) وإدخالها في أنبوب كوارتز (quartz tube) مسخن إلى حوالي ١٠٠٠ °C.
- يتم شطف أنبوب الكوارتز باستمرار بالهيليوم (helium) لتجنب احتراق الميثان (methane combustion).
- تم استبدال مصدر الحرارة المقترح أصلاً بموقد بنسن (Bunsen-burner) بملف سلكي من النيكروم (Nichrome wire coil) لسهولة الاستخدام.
- بالنسبة لحجم ماصة دقيقة معين، يكون الضغط المناسب هو الضغط الذي تبدأ عنده فقاعات الميثان بالخروج من الماصة الدقيقة عند غمرها في الماء.
- يتشكل فيلم ذو جودة أفضل عند شفط الأكسجين (oxygen is pumped out) من الماصة الدقيقة قبل ملئها بالميثان عالي الضغط.

¹¹⁴ (a) Y.-T. Kim, D. M. Scarnulis, A. G. Ewing, *Anal. Chem.* **58**, 1782 (1986); (b) D. K. Y. Wong, L. Y. F. Xu, *Anal. Chem.* **67**, 4086 (1995).

يحدث ترسيب لفيلم كربوني موصل رقيق (**thin conducting carbon film**) على الجدران الداخلية للشعيرة عند إدخال الماصة الدقيقة في أنبوب الكوارتز وتمريها ببطء ذهاباً وإياباً عبر المنطقة الساخنة. يضمن هذا أن يتم طلاء الجزء الداخلي من الماصة الدقيقة بشكل صحيح بينما يظل طرف الماصة الدقيقة مفتوحاً. للحصول على تحكم أفضل في عملية الكربنة، يمكن التحكم في حركة الماصة الدقيقة داخل الأنبوب المسخن عن طريق استخدام **محدد موضع ميكانيكي (mechanical positioner)**. تُستخدم الماصات الدقيقة المطلوبة بالكربون بعد ذلك في عملية تجميع الكرة المفصلة أعلاه. يتم إدخال كمية صغيرة من اليوتكتيك الغاليوم-الإنديوم (**gallium indium eutectic**)، من الجانب العياني للماصة الدقيقة، لتأسيس الاتصال النهائي بين طبقة الكربون ودائرة التحيز (**biasing circuit**)، كما هو موضح في الشكل السابق.

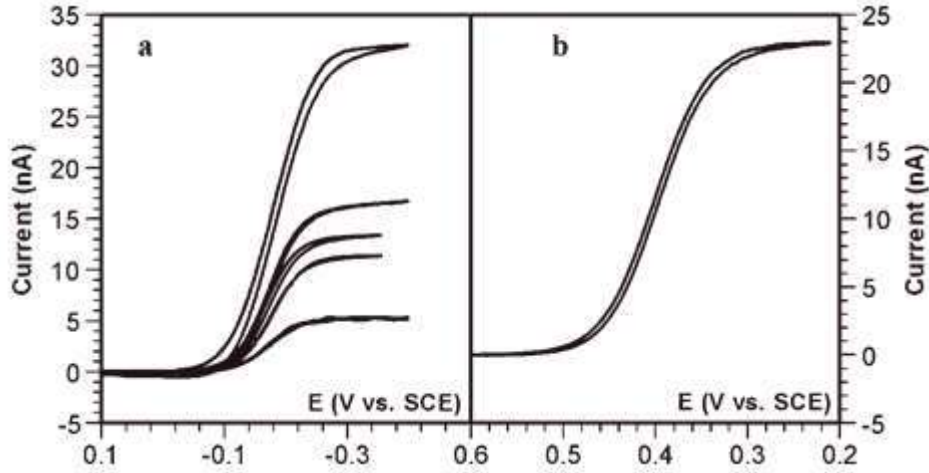
٦.١١.٢ السلوك الكهروكيميائي: الأقطاب الدقيقة الكروية المجمع ذاتياً (Electrochemical Behavior: Self-assembled Spherical UMEs)

على الرغم من إثبات أن الجسيمات النانوية (**nanoparticles**) تحافظ على فريدتها (**individualities**) داخل الكرات المجمع ذاتياً، فإن السلوك الكهروكيميائي للأقطاب الدقيقة (UMEs) المجمع ذاتياً يشبه سلوك الأقطاب الدقيقة المصنوعة من الذهب الكتلي (**bulk gold**). على وجه الخصوص، تم تسجيل قمم الفولتية (**voltammetric peaks**) المقابلة لتكوين/اختزال أكسيد الذهب (**gold oxide formation/reduction**) عند الأقطاب الدقيقة الكروية المجمع ذاتياً في الأوساط الحمضية. وأعطى تكامل قمة اختزال أكسيد الذهب (**gold oxide reduction peak**) خشونة سطح قطب كهربائي (**electrode surface roughness**) تبلغ ١.٠، مما يؤكد النعومة الملحوظة (**remarkable smoothness**) للكرات المجمع ذاتياً. تم اختبار استخدام الهياكل الكروية المجمع ذاتياً كأقطاب دقيقة (UMEs) في كل من المحلول المائي (**aqueous solution**) والأسيتونتريل (**acetonitrile**). في كلتا الحالتين، تم تسجيل منحنيات فولتية دورية (**cyclic voltammograms**) عكوسة مثالية الشكل في الحالة المستقرة (**ideally shaped reversible steady-state**) (١٦). إن تسجيل إشارات فولتية محددة جيداً كهذه، خاصة في المذيبات غير المائية (**nonaqueous solvent**)، إلى جانب حقيقة أن هذا السلوك المثالي استمر حتى عند أقصى معدل مسح تم استكشافه (10V sec^{-1})، يدل على أن الأقطاب الدقيقة الكروية المجمع ذاتياً **غير مسامية (not porous)** ومحكمة الإغلاق (**tightly sealed**) على سطح الشعيرة الزجاجية الداعمة. لقد تم استخدام الأقطاب الكروية المجمع ذاتياً بنجاح كمجسات مقيسة لشدة التيار (**amperometric probes**) في المجهر الكيميائي الكهربائي الماسح (SECM) في كل من وضعي التغذية الراجعة الإيجابية والسلبية. يمكن تحقيق فصل قريب جداً بين الطرف والركيزة (**tip-substrate separation**) بسبب النعومة الكبيرة للهياكل المجمع ذاتياً.

¹¹⁵ D. A. J. Rand, R. Woods, *J. Electroanal. Chem.* **31**, 29 (1971)

¹¹⁶ M. V. Mirkin, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **64**, 2293 (1992)

تبلغ نسبة نجاح تصنيع الأقطاب الكروية المجمعّة ذاتياً أكثر من ٧٠%. في بعض الحالات، شوهد وجود طبقة موصلة ذهبية مجاورة للكرة على الجدار الخارجي لطرف الماصة الدقيقة. يمكن إزالة هذا الفيلم الرقيق عن طريق غمس طرف الماصة الدقيقة لفترة وجيزة في محلول ماء ملكي مخفف (dilute aqua-regia solution) (HNO₃/HCl/H₂O 1:3:10)، تحذير! محلول شديد التآكل!).



الشكل (٣٨): منحنيات الفولتية الدورية (Cyclic voltammograms) المسجلة عند أقطاب دقيقة كروية من الذهب مُجمّعة ذاتياً. (a) في محلول مائي ٧.٥ mM من كلوريد سداسي أمين الروثينيوم (chloride (III) hexaammineruthenium) والكلوريت KCl بتركيز ١ M. أقطار الأقطاب الدقيقة (من الأعلى إلى الأسفل): ١٠، ٥، ٤، ٣، و ١.٧ μm. (b) في محلول ٦.٥ mM من رباعي سيانو كينوديميثان (tetracyanoquinodimethane) في أسيتونتريل، والكلوريت رباعي فلورو بورات رباعي البوتيل أمونيوم (tetrafluoroborate tetrabutylammonium) بتركيز ٠.١ M. قطر القطب الدقيق: ٦ μm.

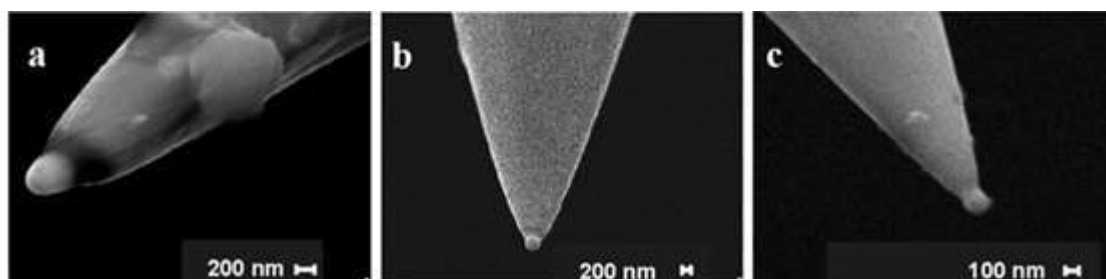
المتانة والتخزين (Robustness and Storage)

لوحظ أن الأقطاب الكروية المجمعّة ذاتياً قوية جداً (quite robust) ويمكن التعامل معها دون أي حذر خاص. في الواقع، عند استخدامها كمجسات SECM، نجت هذه الأقطاب الدقيقة حتى من التلامس القصير مع سطح ركيزة صلبة. لوحظ سقوط الكرة من الشعيرة الزجاجية الداعمة، ولكن فقط نتيجة للتعامل القاسي جداً. تم تخزين الأقطاب الدقيقة الكروية المجمعّة ذاتياً من الذهب في الهواء لمدة أسبوع على الأقل دون أي فقدان لاستقرارها الميكانيكي^(١١٧).

¹¹⁷ A. J. Bard, M. Brust, C. Demaille, M. Tsionsky, Unpublished results (1995)

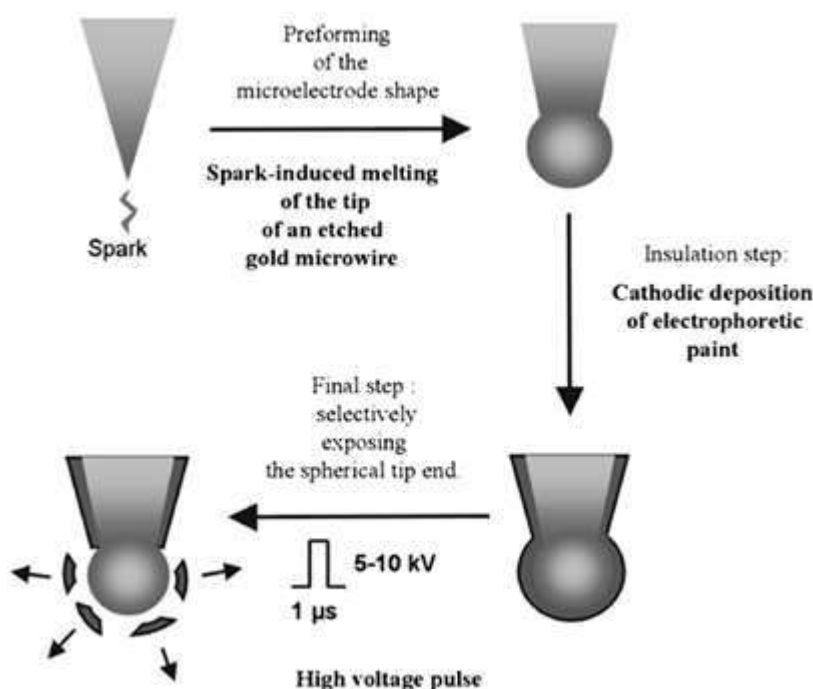
٦.١١.٣ الأقطاب الكروية ذات الحجم دون الميكرومترية الناتجة عن الصهر بالشرر (Submicrometer-sized Spherical Electrodes Produced by Spark-Induced Melting) (تقنية التصنيع) (Fabrication Technique)

في هذه التقنية التي طورها Abbou وآخرون^(١١٨)، يتم استخدام تفريغ شرارة (spark-discharge) بشدة متحكم فيها لصهر طرف سلك ذهبي دقيق مشحوذ (sharpened (etched) gold microwire)، والذي يتكور فوراً عند التبريد. يمكن تشكيل هياكل كروية ناعمة للغاية (Extremely smooth spherical structures) ذات أحجام قابلة للتحكم، تتراوح من ٠.١ إلى ١ μm في القطر، بهذه الطريقة (الشكل ٣٩).



الشكل (٣٩): صور مجهر مسح إلكتروني لأجسام كروية من الذهب، مُشكَّلة بواسطة ذوبان موضعي لطرف أسلاك دقيقة ذهبية محفورة، مُستحثَّ بشرارة.

ويتم تلخيص الخطوات المتتالية لتصنيع الأقطاب الدقيقة الكروية من الذهب (gold spherical UMEs) من هذه الهياكل المشكَّلة مسبقاً بيانياً في الشكل ٤٠.



الشكل (٤٠): تمثيل تخطيطي لتقنية تصنيع أقطاب كهربائية كروية ذهبية بحجم دون الميكرومتر.

¹¹⁸ J. Abbou, C. Demaille, M. Druet, J. Moiroux, Anal. Chem. 74, 6355 (2002)

٦.١٢ أقطاب الزئبق الدقيقة شبه الكروية (Microhemispherical Hg Electrodes)

إن الأقطاب الدقيقة (UMEs) من البلاتين/الزئبق (Pt/Hg) الموصوفة هنا ذات شـكل شبه كروي (hemispherical) ويمكن استخدامها في كل من الدراسات الكهروكيميائية ودراسات المجهر الكيميائي الكهربائي الماسح (SECM) عندما يكون من الضروري العمل في مناطق الجهد السالبة (negative potential regions) حيث يحدث اختزال البروتون عند البلاتين (Pt). وتشمل الأمثلة:

- الكشف عن الثاليوم (Tl(I)) كبديل للبيوتاسيوم (K(I)) في دراسات نقل الأيونات عبر القنوات في الأغشية (١١٩)(١٢٠).
- الدراسات التي تتطلب زوج أكسدة واختزال سالب للغاية، مثل الميثيل فيولوجين (methyl viologen). وهناك طريقتين لتصنيع أقطاب Pt/Hg الدقيقة شبه الكروية:
 ١. الترسيب الكهربائي من محلول زئبق غير عضوي (inorganic mercury solution).
 ٢. الاتصال المتحكم به للقطب الدقيق من البلاتين بقطرة زئبق (mercury drop).كما يمكن إجراء التوصيف الكهروكيميائي باستخدام قياس الفولتية بالمسح الخطي (linear sweep voltammetry)، قياس شدة التيار (amperometry) وتجارب التغذية الراجعة SECM.

٦.١٢.١ أهمية اختيار الركيزة (Importance of the Choice of Substrate)

من الناحية المثالية، يجب أن يكون الدعم الصلب (solid support) قابلاً للتطبيق بسهولة بالزئبق وذا قابلية ذوبان منخفضة فيه.

- في حالة الكربون الزجاجي (glassy carbon)، يكون السطح رطباً بشكل سيئ مما يؤدي إلى تكوين قطرات زئبق متناثرة (scattered mercury droplets) (١٢١).
- بالنسبة للمعادن مثل الذهب، البلاتين، والفضة، يمكن أن يحدث تكوين مركبات بين معدنية (inter-metallic compounds) عند المعدن الأساسي. أظهرت تجارب التبخير الحراري أن تكوين الأنواع البين معدنية يؤدي إلى نافذة جهد (potential window) تمتد إلى جهود أقل سلبية من تلك الخاصة بقطب الزئبق المتدلي (HMDE) (١٢٢).
- نظراً لأن ذوبان البلاتين (Pt) يتم إعاقته بوجود أكاسيد السطح (surface oxides)، فلا يزال من الممكن استخدام دعائم البلاتين في دراسات قياس الفولتية بعد ترسيب طبقة زئبق سميكة بما فيه الكفاية (١٢٣).
- في حالة قطب Hg-Au الملعغ الدقيق (amalgam UME)، أظهر ماندلر وزملاؤه (١٢٤) استخدام هذه المجسات في دراسات SECM لتفاعلات السطح المحفزة بالبلاتين (Pt).

¹¹⁹ M. Rueda, I. Navarro, G. Ramirez, F. Prieto, C. Prado, A. Nelson, *Langmuir* **15**, 3672 (1999)

¹²⁰ J. Mauzeroll, M. Buda, A. J. Bard, F. Prieto, M. Rueda, *Langmuir* **18**, 9453 (2002)

¹²¹ H. P. Wu, *Anal. Chem.* **66**, 3151 (1994)

¹²² Z. Yoshima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 556 (1981).

¹²³ K. R. Wehmeyer, R. M. Wightman, *Anal. Chem.* **57**, 1989 (1985)

¹²⁴ Y. Selzer, I. Turyan, D. Mandler, *J. Phys. Chem. B* **103**, 1509 (1999)

- مادة الركيزة المحتملة الأخرى هي الإيريديوم (**iridium**). قام أوستريونغ وزملاؤه بتصنيع ودراسة أقطاب Hg الدقيقة القائمة على سبيكة الإيريديوم وسبيكة Pt/Ir (^{١٢٥}). إنها مفيدة جداً للدراسات الكهروكيميائية ولكنها أكثر هشاشة (**more brittle**) من أقطاب البلاتين الدقيقة (UMEs Pt).

٦.١٢.٢ تصنيع قطب Pt/Hg الدقيق شبه الكروي بالترسيب الكهربائي (Hg/Pt) (Hemispherical UME Fabrication by Electrodeposition)

الدعم الصلب لنصف الكرة الزئبقية هو قطب Pt دقيق تقليدي (^{١٢٦}).

(أ) المحاليل (Solutions)

- لترسيب الزئبق على قطب Pt دقيق، يُستخدم محلول 10mM من نترات الزئبقوز (J.T.) $Hg_2(NO_3)_2$ في 0.1M KNO_3 مُحمض بنسبة ٠.٥% بحمض HNO_3 .
- بعد الترسيب، تُستخدم أزواج الأكسدة والاختزال التالية في تجارب قياس الفولتية الدوري وتوصيف :SECM
 - 1mM من ثلاثي كلوريد سيبولكريت الكوبالت (**cobalt sepulchrates trichloride**) (Aldrich).
 - كلوريد سداسي أمين الروثينيوم (chloride (III) hexamineruthenium) (Chem Strem، NewburyPort، MA).
 - أو الميثيل فيولوجين (**methyl viologen**) (Aldrich).
- يتكون الإلكتروليت الداعم (**supporting electrolyte**) المستخدم من محاليل 0.1M KCl مخففة بنسبة مولارية ١:١ من NaH_2PO_4/Na_2HPO_4 بتركيز إجمالي ٠.١ M عند درجة حموضة (pH 7).
- تُحضر جميع المحاليل بماء كاشف Milli-Q (Corp Millipore). ويتم تفريغها من الغازات (**degassed**) بغاز الأرجون (Ar) لمدة ٣٠ min قبل جميع التجارب.

(ب) الأدوات (Instruments)

- يمكن استخدام مجهر كيميائي كهربائي ماسح (**scanning electrochemical microscope**) من طراز Model CHI ٩٠٠ (Austin، Instruments CH، TX) للتحكم في جهود طرف القطب الدقيق (potentials tip UME)، والحصول على منحنيات الاقتراب، ومراقبة المسافة بين الطرف والركيزة الأساسية (**underlying substrate**). ويمكن إجراء تجارب قياس الفولتية وتجارب SECM إما:
 - باستخدام رأس SECM في كيس القفازات (**glove bag**) تحت ضغط موجب.
 - أو باستخدام خلية SECM مغطاة ببارافيلم (**parafilm**) وفي وجود غطاء من غاز الأرجون (**argon blanket**).

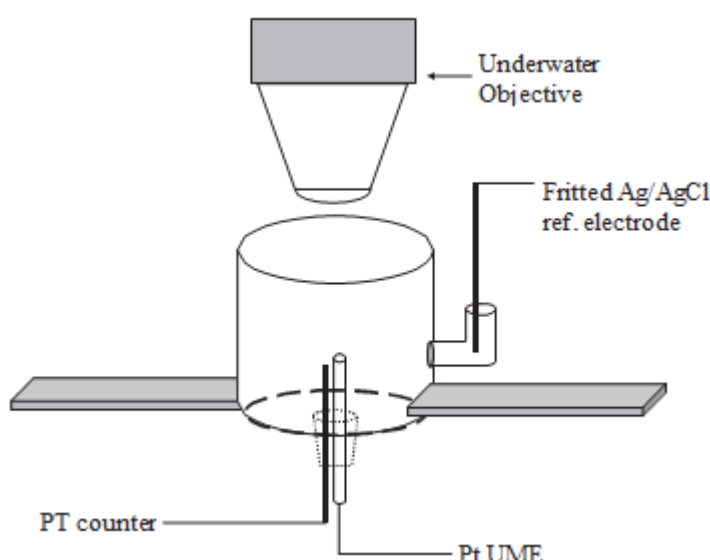
¹²⁵ C. Wechter, J. Osteryoung, *Anal. Chim. Acta* **234**, 275 (1990)

¹²⁶ F.-R. F. Fan, C. Demaille, in *Scanning Electrochemical Microscopy*, A. J. Bard, Ed., Marcel Dekker: New York, 2001, p. 75.

عندما لا يكون توصيف SECM ممكناً، يمكن استخدام أي جهاز قياس جهد/تيار (potentiostat) لترسيب وتوصيف قطب Pt/Hg الدقيق.

(ج) خلية التفاعل (Reaction Cell)

لمراقبة ترسيب الزئبق في الموقع (in situ)، يمكن استخدام خلية تفاعل مجهرية (microscope reaction cell). يتم إدخال قطب Pt الدقيق العامل والقطب المقابل (counter electrode) عبر فتحة في قاعدة الخلية بينما يتم وضع القطب المرجعي (reference electrode) في حجرة جانبية كما هو موضح في الشكل ٤١. بمجرد تثبيتها على مجهر ضوئي مجهز بعدسة شبيئية مغمورة في الماء (water immersion objective) (FLxw40 Olympus)، يمكن استخدام كاميرا وحاسوب شخصي لتسجيل صور ترسيب الزئبق.



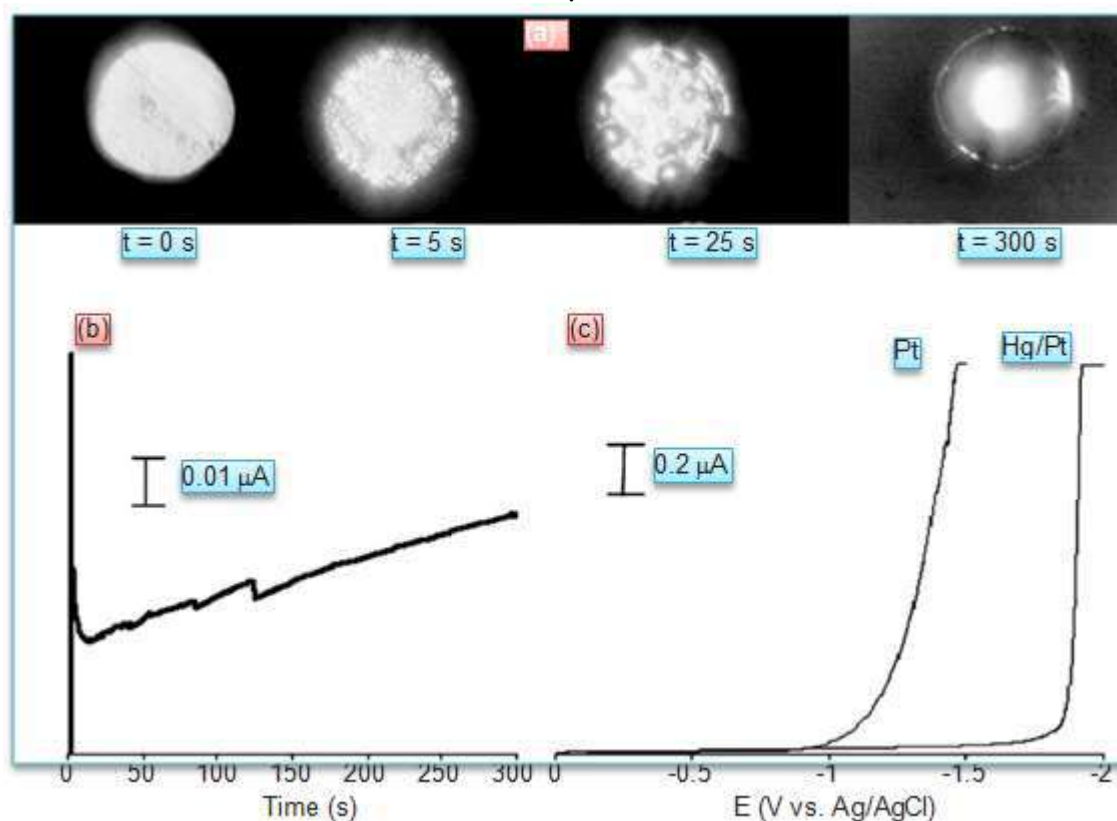
الشكل (41): إعداد تجريبي لتكوين UME نصف كروي من الزئبق والبلاتين عن طريق وضع القطب الكهربائي من Hg/Pt محلول يحتوي على ٠.١ مولار من كلوريد البوتاسيوم ٣مُحمَّض بنسبة ٠.٥% باستخدام HNO_3 كإلكتروليت داعم. رُبِطت هذه الخلية الزجاجية عند قاعدتها بشريحة مجهر. أنزل العدسة الموضوعة تحت الماء في المحلول، وسُجِّل منحنى الترسيب خلال خطوة جهد مدتها ٣٠٠ ثانية تبلغ -٠.١ فولت مقابل الفضة/كلوريد الفضة.

(د) ترسيب الزئبق في الموقع (In-situ mercury deposition)

يتم ترسيب الزئبق على قطب Pt دقيق من محلول $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ في إعداد ثلاثي الأقطاب (three-electrode setup) ويتم التحكم فيه بواسطة جهاز قياس الجهد/التيار (potentiostat).

- يعمل سلك بلاتين بقطر ١ mm كقطب مقابل (counter electrode).
- ويعمل قطب AgCl/Ag مزود بفلتر (fritted) كقطب مرجعي (reference electrode).
- يتم تسجيل منحنى الترسيب أثناء خطوة جهد (potential step) لمدة ٣٠٠ sec عند -٠.١ V مقابل AgCl/Ag.

في المراحل الأولى من الترسيب، تتشكل طبقة رقيقة جداً من الأنواع البين معدنية (inter-metallic species) (Pt /Hg). يتبع ذلك التكوين التلقائي لنوى الزئبق (mercury nuclei) (الشكل ٤٢ بالقرب من حافة الواجهة بين البلاتين والزجاج (Pt glass interface) حيث تكون كثافة التيار هي الأعلى (10^{-7}). مع مرور الوقت، تتجمع النوى (coalesce) حتى يتشكل نصف كرة كامل. يؤدي هذا التجمع إلى تغيير مساحة سطح القطب الكهربائي ويتسبب في ظهور انخفاضات (indentations) في منحنيات ترسيب التيار (الشكل ٤٢ ب). تتفق هذه النتائج مع العمل المبلغ عنه سابقاً.



الشكل (٤٢): توصيف UME نصف كروي ٢٥ ميكرومتر زئبق/بلاتين. (أ) صور مجهرية في الموقع لترسيب الزئبق (٠-٣٠٠ ثانية) من ١٠ مليمول $10 \text{ mM Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ في محلول يحتوي على ٠.١ مولار من كلوريد البوتاسيوم إلكتروليت داعم مُحَمَّض بنسبة ٠.٥% باستخدام HNO_3 . (ب) منحنى الترسيب المُسَجَّل خلال خطوة جهد مدتها ٣٠٠ ثانية -٠.١ فولت مقابل Ag/AgCl . سلك بلاتين بقطر ١ مم يعمل كقطب مضاد، وقطب فضة AgCl مُصَفَّى يعمل كقطب مرجعي. (ج) منحنيات جهد التيار عند مُرَكَّبَات Pt و Hg/Pt UMEs في ٠.١ مولار من KNO_3 .

الخلاصة : يمكن تصنيع الأقطاب الدقيقة شبه الكروية من البلاتين/الزئبق (UMEs Pt/Hg) بطريقتين تنتجان أقطاباً دقيقة متطابقة (identical UMEs)، ويمكن توصيفها باستخدام الأجهزة البصرية والكهروكيميائية.

- تُظهر منحنيات الفولتية (Voltammograms) سلوكاً جيداً، ويُسهل تمديد نافذة الجهد (extension of the potential window) إلى جهود أكثر سلبية استخدام وسائط (mediators) مثل الميثيل فيولوجين (methyl viologen).
- تظهر منحنيات الاقتراب (Approach curves) المسجلة فوق الموصلات (conductors) لأزواج أكسدة واختزال مختلفة توافقاً جيداً مع النظرية شبه الكروية (hemispherical theory).
- يمكن استخدام هذه الأقطاب الكهربائية في دراسات قياس الفولتية (voltammetric)، وقياس شدة التيار (amperometric)، والمجهر الكيميائي الكهربائي الماسح (SECM) في مناطق الجهد السالبة حيث يحدث اختزال البروتون عند البلاتين (Pt). كما أنها ناعمة جداً وسهلة التكيف مع دراسات قياس الفولتية بالتجريد (stripping voltammetry studies).
- القيود: منطقتها الموجبة للجهد (positive potential region) محدودة بعملية تجريد (oxidation) ترسب الزئبق.

٦.١٣ قطب كلارك للأكسجين الدقيق (Clarke Oxygen Microelectrode)

تُستخدم الأقطاب الدقيقة^(١٢٨) من البلاتين والكربون (Pt and C UMEs) بشكل شائع لتحديد تركيز الأكسجين المذاب (dissolved oxygen) في المحلول، عن طريق قياس تيار اختزال الأكسجين^(١٢٩، ١٣٠). ومع ذلك، غالباً ما يتم مواجهة صعوبات في استقرار الإشارة (signal stability)، المرتبطة بالتداخل مع الأنواع النشطة كهربائياً الأخرى (other electroactive species)، أو تسمم سطح القطب بالشوائب الممتزة (adsorbed impurities). ويمكن التغلب على هذه المشكلات عن طريق تغطية القطب بغشاء (membrane) نفاذ للأكسجين ولكنه غير نفاذ لأنواع المحلول الأخرى، كما اقترح كلارك لأول مرة في تصميمه لقطب الأكسجين الغشائي (membrane oxygen electrode)^(١٣١).

إذا تم وضع كلا القطبين العامل والمقابل خلف الغشاء، مع الحفاظ على الاتصال الكهروكيميائي من خلال طبقة رقيقة من الإلكتروليت المثبت (immobilized electrolyte)، يصبح قياسات تركيز الأكسجين في الطور الغازي (gas phase) ممكنة. يسمح استخدام طرف القطب الدقيق (tip UME) كأساس لقطب غشاء كلارك (Clarke membrane electrode) بتوسيع قياس تركيز الأكسجين في الطور الغازي إلى تقنية المجهر الكيميائي الكهربائي الماسح (SECM)^(١٣٢).

¹²⁸ Katherine B. Holt, 2007, Department of Chemistry and Biochemistry, The University of Texas at Austin, Austin, Texas 78712-0165, USA.

¹²⁹ C. Lee, J. Kwak, A. J. Bard, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 87, 1740 (1990)

¹³⁰ B. R. Horrocks, G. Wittstock, in Scanning Electrochemical Microscopy, A. J. Bard, M. V. Mirkin, Eds., Marcel Dekker: New York, 2001, p. 490

¹³¹ J. Linek, V. Vacek, J. Sinuke, P. Benes, "Measurement of Oxygen by Membrane-Covered Probes", in Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry, Ellis Horwood: New York, 1988.

¹³² M. Carano, K. B. Holt, A. J. Bard, Anal. Chem. 74, 5071 (2003)

٦.١٣.١ تركيب والاستجابة الكهروكيميائية لقطب كلارك الدقيق (UME Clarke)

(أ) التركيب (Construction)

يوضح الشكل ٤٣ التركيب التخطيطي لقطب كلارك الدقيق (UME Clarke). يتكون من:

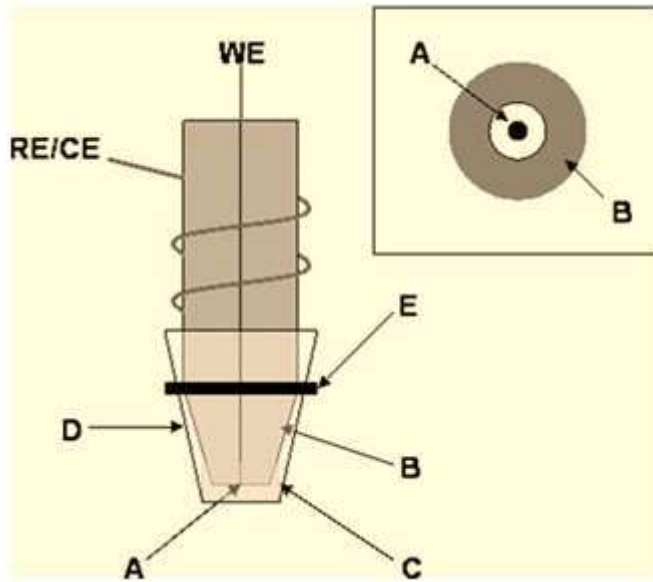
- قطب عامل قرصي من البلاتين (electrode working disk Pt) بقطر ٢٥ μm مختوم في الزجاج (A).

- طلاء فضي (coating Ag) على الجزء الخارجي من الزجاج يعمل كقطب مرجعي/مقابل (B).

- طبقة إلكتروليت رقيقة (C) يتم الاحتفاظ بها خلف غشاء نفاذ للأكسجين (D) يُسحب فوق الطرف ويثبت

في مكانه بحلقة مطاطية (o-ring) (E).

يتم تحقيق الاتصال الكهروكيميائي بين القطبين العامل والمرجعي من خلال طبقة الإلكتروليت الرقيقة هذه.



الشكل (٤٣): مخطط تخطيطي لمستشعر أكسجين قائم على غشاء UME: (أ) قطب عمل من البلاتين بقطر ٢٥ ميكرومتر، مُغلف بالزجاج؛ (ب) طبقة فضية تعمل كقطب مرجعي/مضاد؛ (ج) طبقة إلكتروليتية تُشكّل اتصالاً إلكتروليتيًا بين قطبي العمل والمرجع؛ (د) غشاء من البولي إيثيلين عالي الكثافة (HDPE) بسُمك ١٠ ميكرومتر؛ (هـ) حلقة مطاطية. الصورة المرفقة: منظر سفلي لسطح القطب؛ (أ) قطب عمل من البلاتين بقطر ٢٥ ميكرومتر، مُغلف بالزجاج؛ (ب) طلاء فضي يُشكّل قطبًا مرجعيًا/مضادًا حلقيًا.

(ب) مستشعر الأكسجين ذو القطب الدقيق (sensor oxygen UME)

أساس القطب هو سلك بلاتين بقطر 25 μm مختوم في الزجاج

- لاستخدامه في SECM، يتم شحذ القطب إلى طرف باستخدام ورق الصنفرة لتقليل نسبة RG إلى قيم

تتراوح بين ٣-٤.

- من المهم جداً أن يتم سحب غشاء رقيق بإحكام فوق الطرف دون تمزق، لذلك يجب توخي الحذر أثناء الشحذ لتبقى حواف الزجاج ناعمة نسبياً.

بعد الشحذ:

١. يتم تطبيق طبقة من طلاء الفضة (silver paint) (Electronics GC) على الجزء الخارجي من الزجاج من الطرف إلى حوالي ثلثي طول القطب.
٢. يوضع القطب في فرن بدرجة حرارة ١١٠ Co لمدة ١ h لتبخير المذيبات من محلول طلاء الفضة.
٣. يتم توصيل طبقة الفضة عن طريق لف سلك حول جسم القطب ثم الطلاء فوق السلك بطلاء فضي.
٤. يُترك القطب طوال الليل في الفرن لضمان تبخر جميع المذيبات من طلاء الفضة.
٥. قبل الاستخدام، يتم صقل الطرف جيداً بأكسيد الألومنيوم (alumina) بأحجام ١، ٠.٣، و ٠.٠٥ µm لإزالة أي طلاء فضي ملاصق لقطب العمل القرصي من البلاتين.

الاستجابة الكهروكيميائية والاستقرار (Electrochemical Response and Stability)

- أهم عامل في تشغيل قطب الأكسجين هو الحصول على تيار محدد قابل للتكرار (reproducible limiting current) لاختزال الأكسجين لا يتدهور (deteriorate) بمرور الوقت. لهذا السبب، يجب الحصول على منحنيات فولتية دورية (CVs) مستقرة وقابلة للتكرار للقطب العاري (bare electrode) في المحلول قبل بناء قطب الغشاء.
- يجب أن يؤدي التدوير المتكرر (repeated cycling) في منطقة اختزال الأكسجين، من ٠ V إلى ١.٢ V مقابل AgCl/Ag، إلى تيار اختزال أكسجين مستقر (stable oxygen reduction current) بعد ٢٠ min.
 - يجب تجنب تكوين أكاسيد السطح عن طريق الأكسدة الكهروكيميائية.
 - عادةً، يجب الحصول على تيارات اختزال للأكسجين تبلغ $\approx 10 \text{ nA}$ لقطب قرصي بقطر ٢٥ µm في محلول مشبع بالهواء كما يلي:

$$(\text{oxygen concentration} = 0.27 \text{ mM}, D_{\text{O}} = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1})$$

(ج) الإلكتروليت (Electrolyte)

- أي محلول إلكتروليت مائي خامل (inert aqueous electrolyte solution) مناسب للاستخدام في قطب كلارك^(١٣٣). قد تكون هناك بعض الفوائد لاستخدام محلول إلكتروليت مُنظم (buffered)، لأن ناتج اختزال الأكسجين بأربعة إلكترونات هو أيون الهيدروكسيد (hydroxide ion)، مما يسبب تحولاً موضعياً في الأس الهيدروجيني (pH) على سطح القطب أثناء الاستخدام. ومع ذلك، يتم الحصول على سلوك مُرضٍ باستخدام المحاليل غير المنظمة.
- يجب تقليل طبقة الإلكتروليت إلى أقل سُمك ممكن (smallest possible thickness)، يمليه خشونة سطح الطرف وتمدد الغشاء. ومع ذلك، يجب ألا تكون الطبقة رقيقة جداً، لأنه من الضروري الحفاظ على اتصال كهروكيميائي جيد بين القطبين العامل والمرجع، وأيضاً للسماح بالإزالة الفعالة لمنتجات أيون الهيدروكسيد من سطح الكاثود. ويمكن تقدير سُمك طبقة الإلكتروليت عن طريق إضافة أنواع نشطة للأكسدة والاختزال (redox active)

¹³³ M. L. Hitchman, in *Measurement of Dissolved Oxygen*, P. J. Elving, J. D. Winefordner, Eds., I. M. Kolthoff, Ed. Emeritus, John Wiley & Sons: New York, 1978.

(species) إلى طبقة الإلكتروليت وإجراء منحنيات اقتراب SECM إلى عازل. تم الحصول على تقدير لسمك طبقة الإلكتروليت يتراوح بين ٢٠-٦٠ μm لقطب كلارك دقيق نموذجي باستخدام هذه التقنية (١٣٤). يعتمد عمر طبقة الإلكتروليت، أي الوقت الذي يسبق تغير التركيب بسبب تراكم أيونات الهيدروكسيد، على المعدل الذي يتم به اختزال الأكسجين. المجسات ذات الكاثودات بأبعاد القطب الدقيق (UME)، والتي تنتج تيارات في نطاق nA، عادةً ما يكون لها عمر إلكتروليت أطول من المجسات التي تستخدم كاثودات بأبعاد كبيرة (macro-dimensions)، مع سمك إلكتروليت مماثل. في هذه الحالة، وُجد أن قطب كلارك الدقيق يتصرف بشكل قابل للتكرار (reproducibly)، دون تغيير الغشاء أو الإلكتروليت، لمدة تصل إلى ٨ h. إذا بدأ الخمول (deactivation) في الحدوث، أو إذا أصبح تيار اختزال الأكسجين غير مستقر، فيجب استبدال الغشاء وطبقة الإلكتروليت وإعادة صقل قطب البلاتين.

(د) الغشاء (Membrane)

يجب أن تكون الأغشية المناسبة للاستخدام في قطب كلارك نفاذة بسهولة للأكسجين (readily permeable to oxygen)، ولكن ليس للأنواع التي تتداخل مع عملية اختزال الأكسجين. يجب أن تكون أيضاً غير نفاذة إلى حد كبير لجزيئات الماء (largely nonpermeable to water molecules) للحفاظ على سلامة طبقة الإلكتروليت عند استخدامها في الطور الغازي.

تشمل مواد الغشاء النموذجية المستخدمة لأقطاب كلارك: بولي تترافلورو إيثيلين (PTFE، نفلون)، البولي إيثيلين، البوليسترين، الكولوديون، وكلوريد البولي فينيل (١٣٥). تتراوح السماكات عموماً من ١٠ إلى ٥٠ μm. بالنسبة لقطب كلارك الدقيق (UME Clarke)، تم استخدام غشاء بولي إيثيلين عالي الكثافة (HDPE) بسمك ١٠ μm، لأنه متاح بشكل شائع، كونه المكون لمعظم الأكياس البلاستيكية في المتاجر الكبرى.

خطوات تثبيت الغشاء:

١. يتم قطع مربع بمقاس ٣٠×٣٠ mm ووضع قطرة (٠.٥-١ μL) من الإلكتروليت في المركز.
 ٢. يوضع الطرف في اتصال مع قطرة الإلكتروليت.
 ٣. يتم سحب الغشاء حول الطرف وتأمينه باستخدام حلقة مطاطية (o-ring).
- يجب سحب الغشاء بإحكام (tightly) مقابل سطح القطب العامل؛ ومع ذلك، يجب توخي الحذر لتجنب تمزيق الغشاء أثناء هذا الإجراء. بعد ذلك، يجب تسجيل منحنيات الفولتية الدورية (CVs) لطور المحلول والطور الغازي لاختزال الأكسجين في محلول مشبع بالهواء وفي الهواء لضمان سلامة الغشاء.
- زمن استجابة القطب (τ):** هو الوقت اللازم لحدوث ٩٩% من تغير التيار عند تغيير تركيز الأكسجين، ويمكن حسابه وفقاً للمعادلة:

$$\tau = 0.53 z_m^2 / D_m$$

حيث أن z_m هو سمك الغشاء و D_m هو معامل انتشار الأكسجين عبر الغشاء. بافتراض غشاء

¹³⁴ M. Carano, K. B. Holt, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **74**, 5071 (2003)

¹³⁵ I. Fatt, *The Polarographic Oxygen Sensor: Its Theory of Operation and Its Application in Biology, Medicine and Technology*, CRC Press: Cleveland, OH, 1976

بسمك $10 \mu\text{m}$ ، ومعامل انتشار $D_m = 1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ في الطور الغازي، يتم الحصول على قيمة ل $\tau = 5 \text{ sec}$.

على النقيض من ذلك، فإن زمن استجابة القطب الدقيق (UME) بدون غشاء هو $\approx 70 \text{ ms}$ ، كما هو مُعطى بالـ معادلة $\tau = r^2/D_s$ ، حيث r هو نصف قطر القطب. يجب أخذ الزيادة في زمن الاستجابة لقطب كلارك الدقيق في الاعتبار للتطبيقات التي تعتمد على الوقت.

تعقيدات الاستخدام كمجس (Tip SECM Complications as an) SECM

تُصادف العديد من التعقيدات الفريدة عند استخدام قطب كلارك الدقيق كمجس SECM :

١. زيادة زمن استجابة (Increased response time) قطب الغشاء الدقيق.

٢. الحمل الحراري (convection) في الطور الغازي.

هذا يعني أنه لا يمكن الحصول على منحنيات الاقتراب التقليدية (conventional approach curves). بالإضافة إلى ذلك، يجب توخي الحذر أثناء التصوير لعدم ملامسة سطح الركيزة بالغشاء، حيث لوحظت تغيرات في تيار الطرف عند ذلك، نتيجة لتشوّه الغشاء وطبقة الإلكتروليت.

الملحقات

الرموز الأساسية في القياسات الجهدية

Symbol	English Description	Arabic Description	Unit
E	Electrode potential (non-standard)	(غير قياسي) جهد القطب	V
E°	Standard electrode potential	جهد القطب القياسي	V
E _{cell}	Cell potential (actual)	(الفعلي) جهد الخلية	V
E _{cell} °	Standard cell potential	جهد الخلية القياسي	V
a	Activity of a chemical species	نشاط النوع الكيميائي	—
[M]	Molar concentration	التركيز المولي	mol•L ⁻¹
pH	Hydrogen ion activity	الأس الهيدروجيني	—
Q	Reaction quotient	خارج قسمة التفاعل	—
n	Number of transferred electrons	عدد الإلكترونات المتبادلة	—
z	Ion charge number	عدد شحنة الأيون	—
R	Gas constant	ثابت الغازات	8.314 J•mol ⁻¹ •K ⁻¹
F	Faraday constant	ثابت فاراداي	96485 C•mol ⁻¹

Symbol	English Description	Arabic Description	Unit
T	Absolute temperature	درجة الحرارة المطلقة	K
Vb	Volume of titrant	حجم المُعاير المضاف	mL
Na	Normality of analyte	العيارية	eq•L ⁻¹
Ksp	Solubility product constant	ثابت حاصل الإذابة	—
γ	Activity coefficient	معامل النشاط	—
I	Ionic strength	القوة الأيونية للمحلول	mol•L ⁻¹
μ	Chemical potential	الجهد الكيميائي	J•mol ⁻¹

الأقطاب المرجعية القياسية وجهودها عند ٢٥°C

Electrode Name	Symbol / Setup	Standard Potential (E vs SHE)
Standard Hydrogen Electrode (SHE)	Pt, H ₂ (g, 1 atm), H ⁺ (1 M)	0.000 V
Saturated Calomel Electrode (SCE)	Hg(l), Hg ₂ Cl ₂ (s), KCl(sat.)	+0.241 V
Silver/Silver Chloride Electrode (Ag/AgCl)	Ag(s), AgCl(s), Cl ⁻ (sat.)	+0.197 V
Mercury/Mercury Oxide Electrode (Hg/HgO)	Hg(l), HgO(s), OH ⁻ (1 M)	+0.098 V
Copper/Copper Sulfate Electrode (Cu/CuSO ₄)	Cu(s), CuSO ₄ (sat.)	+0.314 V

أمثلة للعناصر الكيميائية والأيونات

Symbol	English Description	Arabic Description
H ⁺	Hydrogen ion	أيون الهيدروجين
Na ⁺	Sodium ion	أيون الصوديوم
Ag ⁺	Silver ion	أيون الفضة
Cu ²⁺	Copper(II) ion	أيون النحاس الثنائي

Symbol	English Description	Arabic Description
Zn ²⁺	Zinc(II) ion	أيون الزنك الثنائي
Cd ²⁺	Cadmium ion	أيون الكاديوم الثنائي
Cl ⁻	Chloride ion	أيون الكلوريد
C ₂ O ₄ ²⁻	Oxalate ion	أيون الأكسالات
PO ₄ ³⁻	Phosphate ion	أيون الفوسفات
RSH	Thiol group	مجموعة الثيول
SO ₄ ²⁻	Sulfate ion	أيون الكبريتات
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic acid	حمض الإيثيلين داي أمين تترأ أسيتيك

الرموز الرياضية في الكيمياء الكهربائية

Unit	Arabic Description	English Description	Symbol
—	الفرق أو التغير	Difference / Change	Δ
—	المجموع	Summation	Σ
—	حاصل ضرب	Product (multiplication of terms)	Π
—	اللوغاريتم الطبيعي	Natural logarithm	ln
—	اللوغاريتم العشري	Logarithm (base 10)	log
—	الدالة الأسية	Exponential function	exp(x)
القيمة المطلقة	Absolute value	x	
	—	سهم التفاعل	→
	—	سهم الاتزان	⇌
	—	يتناسب طردياً	∝
	—	تقريباً يساوي	≈
	—	يساوي	=

		Unit	Arabic Description	English Description	Symbol
		—	(زائد/ناقص) عدم اليقين	Plus/minus (uncertainty)	$\pm$
		$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	تغير طاقة غيبس الحرة	Gibbs free energy change	ΔG
		$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	تغير الإنثالبي	Enthalpy change	ΔH
		$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	تغير الإنتروبي	Entropy change	ΔS
		Variable	ثابت سرعة التفاعل	Rate constant	k
		Dimensionless	ثابت الاتزان	Equilibrium constant	Keq
		A (Ampere)	التيار الكهربائي	Current (instantaneous)	i
		A (Ampere)	التيار الكلي	Current (overall)	I
		$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	كثافة التيار	Current density	j
		$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	الموصلية	Conductivity	σ
		$\Omega\cdot\text{m}$	المقاومة النوعية	Resistivity	ρ
		s	ثابت الزمن	Time constant	τ

الثوابت والمعاملات في المعادلات الكهروكيميائية

Symbol	English Description	Arabic Description	Unit
R	Gas constant	ثابت الغازات	$8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
F	Faraday constant	ثابت فاراداي	$96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
T	Absolute temperature	درجة الحرارة المطلقة	K
n	Number of electrons	عدد الإلكترونات	Integer
z	Ion charge number	عدد شحنة الأيون	Integer
A	Electrode area	مساحة القطب	cm^2
V	Volume	الحجم	L or m^3
C	Capacitance	السعة	F (Farad)
E	Electrode potential	جهد القطب	V
η	Overpotential	الجهد الزائد	V
θ	Surface coverage	نسبة تغطية السطح	Dimensionless

أمثلة على المعادلات الرياضية في الكيمياء الكهربائية

Equation	Description
$E = E^\circ - (RT/nF) \ln(Q)$	Nernst equation (electrode potential)
$\Delta G = -nFE_{\text{cell}}$	Gibbs free energy and cell potential
$i = j \cdot A$	Relation between current and current density
$\sigma = 1/\rho$	Conductivity and resistivity relation
$\tau = RC$	Time constant in electrochemical systems
$K_{\text{eq}} = \exp(-\Delta G^\circ/RT)$	Equilibrium constant from Gibbs free energy

الرموز الموسعة في القياسات الكهروكيميائية

(1) Extended Potentiometric and Electrochemical Symbols

Symbol	English Description	Arabic Description	Unit
E	Electrode potential (non-standard)	جهد القطب (غير قياس)	V
E°	Standard electrode potential	جهد القطب القياسي	V
E_{cell}	Cell potential (actual)	جهد الخلية (الفعلي)	V
E_{cell}°	Standard cell potential	جهد الخلية القياسي	V
a	Activity of a species	نشاط النوع الكيميائي	—
[M]	Molar concentration	التركيز المولي	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
pH	Hydrogen ion activity	الأس الهيدروجيني	—
Q	Reaction quotient	خارج قسمة التفاعل	—
n	Number of electrons transferred	عدد الإلكترونات المتبادلة	Integer
z	Ion charge number	عدد شحنة الأيون	Integer
R	Gas constant	ثابت الغازات	$8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
F	Faraday constant	ثابت فاراداي	$96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
T	Absolute temperature	درجة الحرارة المطلقة	K
P	Partial pressure (for gases)	الضغط الجزئي للغازات	atm أو Pa
γ	Activity coefficient	معامل النشاط	—

Symbol	English Description	Arabic Description	Unit
μ	Chemical potential	الجهود الكيميائي	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
I	Ionic strength	القوة الأيونية للمحلول	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
k	Rate constant	ثابت سرعة التفاعل	Variable
Keq	Equilibrium constant	ثابت الاتزان	Dimensionless
η	Overpotential	الجهود الزائد	V
θ	Surface coverage	نسبة تغطية السطح	—
i	Current (instantaneous)	التيار اللحظي	A
j	Current density	كثافة التيار	$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
σ	Conductivity	الموصلية	$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$
ρ	Resistivity	المقاومة النوعية	$\Omega\cdot\text{m}$
τ	Time constant	ثابت الزمن	S
D	Diffusion coefficient	معامل الانتشار	$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
L	Diffusion layer thickness	سمك طبقة الانتشار	Cm
Z	Impedance	الممانعة الكهربائية	Ω
Rct	Charge-transfer resistance	مقاومة انتقال الشحنة	Ω
Cdl	Double-layer capacitance	سعة الطبقة المزدوجة	F
ω	Angular frequency	التردد الزاوي	$\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$
φ	Phase angle	زاوية الطور	Degrees

المعادلات الأساسية التي تظهر فيها هذه الرموز

(2) Key Equations Where These Symbols Appear

Equation	Description
$E = E^\circ - (RT/nF) \ln(Q)$	Nernst equation (electrode potential)
$\Delta G = -nFE_{\text{cell}}$	Gibbs free energy and cell potential
$i = j \cdot A$	Current and current density relation
$\sigma = 1/\rho$	Conductivity and resistivity relation
$\tau = RC$	Time constant in RC circuits

Equation	Description
$D = (RT/F^2) \cdot (\sigma/c)$	Diffusion-related conductivity relation
$Z(\omega) = R_{ct} + 1/(j\omega C_{dl})$	Impedance in electrochemical systems
$K_{eq} = \exp(-\Delta G^\circ/RT)$	Equilibrium constant from Gibbs free energy

معاملات متخصصة في الكيمياء الكهربائية

Specialized Electrochemical Parameters

Symbol	English Description	Arabic Description	Unit
λ	Molar conductivity	الموصلية المولارية	$S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$
κ	Specific conductivity	الموصلية النوعية	$S \cdot cm^{-1}$
J	Flux (molar flow rate)	التدفق المولي	$mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$
Nernst slope	$(2.303 RT / nF)$	ميل معادلة نرنست	V per decade
α	Transfer coefficient	معامل الانتقال	Dimensionless
β	Symmetry factor	معامل التناظر	Dimensionless

REFERENCES المراجع

1. B. R. Horrocks, G. Wittstock, in *Scanning Electrochemical Microscopy*, A. J. Bard, M. V. Mirkin, Eds., Marcel Dekker: New York, 2001, p. 490
2. C. Demaille, M. Brust, M. Tsionsky, A. J. Bard, *Anal. Chem.* 69, 2323 (1997); (b) F.-R. F. Fan, C. Demaille, in *Scanning Electrochemical Microscopy*, A. J. Bard, M. V. Mirkin, Eds., Marcel Dekker: New York, 2001, pp. 81–91; (c) *Ibid*, pp. 94–99
3. C. G. Zoski, B. Liu, A. J. Bard, *Anal. Chem.* 76, 3646 (2004).
4. C. J. Slevin, N. J. Gray, J. V. Macpherson, M. A. Webb, P. R. Unwin, *Electrochem. Commun.* 1, 282 (1999)
5. C. M. Vitus, S. C. Chang, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.* 95, 7559 (1991).
6. Corning, VYCOR® Brand Porous Glass 7930 Data Sheet. [Online]. Available at: http://www.corning.com/lightingmaterials/images/Vycor_7930.pdf. Accessed 8 Sept. 2004.
7. D. A. J. Rand, R. Woods, *J. Electroanal. Chem.* 31, 29 (1971)
8. D. J. G. Ives, F. R. Smith, in D. J. G. Ives, G. J. Janz, Eds., *op. cit.*, p. 403.
9. D. J. G. Ives, F. R. Smith, in D. J. G. Ives, G. J. Janz, Eds., *op. cit.*, p. 406.
10. D. J. G. Ives, in D. J. G. Ives, G. J. Janz, Eds., *op. cit.*, p. 336.
11. D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. L. Roberts Jr., *op. cit.*, p. 181.
12. D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. L. Roberts Jr., *op. cit.*, p. 189. G. J. Janz, in D. J. G. Ives, G. J. Janz, Eds., *op. cit.*, p. 205.
13. D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. L. Roberts Jr., *op. cit.*, p. 190.
14. D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. L. Roberts Jr., *op. cit.*, p. 200.
15. D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. L. Roberts Jr., *op. cit.*, p. 201
16. D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. L. Roberts Jr., *op. cit.*, p. 203, and references cited therein. J. Bard, L. R. Faulkner, *op. cit.*, p. 812, and references cited therein.
17. D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. L. Roberts Jr., *op. cit.*, pp. 182–184.
18. Demaille, in *Scanning Electrochemical Microscopy*, A. J. Bard, M. V. Mirkin, Eds., Marcel Dekker: New York, 2001, pp. 81–91; (c) *Ibid*, pp. 94–99.
19. F. R. F. Fan, C. Demaille, in *Scanning Electrochemical Microscopy*, A. J. Bard, M. V. Mirkin, Eds., Marcel Dekker: New York, 2001, pp. 75–110
20. F.-R. F. Fan, C. Demaille, in *Scanning Electrochemical Microscopy*, A. J. Bard, Ed., Marcel Dekker: New York, 2001, p. 75.
21. Fatt, *The Polarographic Oxygen Sensor: Its Theory of Operation and Its Application in Biology, Medicine and Technology*, CRC Press: Cleveland, OH, 1976
22. G. A. Hulett, *Phys. Rev.* 32, 257 (1911).
23. G. J. Hills, D. J. G. Ives, in D. J. G. Ives, G. J. Janz, Eds., *op. cit.*, Chapter 3. J. Newman, K. E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems*, 3rd ed., John Wiley & Sons: New York, 2004, p. 137.
24. G. J. Hills, D. J. G. Ives, in D. J. G. Ives, G. J. Janz, Eds., *op. cit.*, p. 136.
25. G. J. Hills, D. J. G. Ives, in D. J. G. Ives, G. J. Janz, Eds., *op. cit.*, p. 132.
26. G. J. Hills, in D. J. G. Ives, G. J. Janz, Eds., *op. cit.*, p. 438.
27. Gamry Instruments. Reference Electrode Impedance Check. [Online]. Available at: http://www.gamry.com/App_Notes/ReferenceElectrodes/Reference_Impedance_Check.htm. Accessed 28 Oct. 2004.
28. Gollas, B. Krauss, B. Speiser, H. Stahl, *Curr. Sep.*, 13, 42 (1994). A. W. Bott, *Curr. Sep.* 14, 64 (1994).
29. H. Kahlert, in *Electroanalytical Methods*, F. Scholz, Ed., Springer-Verlag: Berlin, 2002, p. 266
30. H. Kahlert, *op. cit.*, p. 274.
31. H. P. Wu, *Anal. Chem.* 66, 3151 (1994)
32. H. Suzuki, *Chem. Sens.* 13, 55 (1997).
33. <http://www.consultsr.com/resources/ref/hgopotl.htm>. Accessed 15 Oct. 2004.
34. http://www.gamry.com/App_Notes/ReferenceElectrodes/Reference_Impedance_Check.htm. Accessed 28 Oct. 2004.
35. J. Abbou, C. Demaille, M. Druet, J. Moiroux, *Anal. Chem.* 74, 6355 (2002)

36. J. Bard, L. R. Faulkner, *op. cit.*, p. 27.
37. J. Bard, L. R. Faulkner, *op. cit.*, p. 68, and references cited therein,
38. J. Bard, M. Brust, C. Demaille, M. Tsionsky, Unpublished results (1995)
39. J. J. Watkins, J. Chen, H. S. White, H. D. Abruna, E. Maisonhaute, C. Amatore, *Anal. Chem.* 75, 3962 (2003)
40. J. Linek, V. Vacek, J. Sinuke, P. Benes, "Measurement of Oxygen by Membrane-Covered Probes", in *Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry*, Ellis Horwood: New York, 1988.
41. J. M. Thomas, *J. Chem. Ed.* 76, 97 (1999).
42. J. Mauzeroll, M. Buda, A. J. Bard, F. Prieto, M. Rueda, *Langmuir* 18, 9453 (2002)
43. J. N. Butler, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, in *Electrochemistry*,
44. J. Newman, K. E. Thomas-Alyea, *op. cit.*, p. 139.
45. K. R. Wehmeyer, R. M. Wightman, *Anal. Chem.* 57, 1989 (1985)
46. Katherine B. Holt, 2007, Department of Chemistry and Biochemistry, The University of Texas at Austin, Austin, Texas 78712-0165, USA.
47. L. A. Nagahara, T. Thundat, S. M. Lindsay, *Rev. Sci. Instrum.* 60, 3128 (1989).
48. L. Meites, Ed., *Handbook of Analytical Chemistry*, McGraw Hill: New York, 1963, Section 5.
49. Lee, J. Kwak, A. J. Bard, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 87, 1740 (1990)
50. M. Brust, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. J. Kiely, *Adv. Mater.* 7, 795 (1995); (b) D. Bethell, M. Brust, D. J. Schiffrin, C. J. Kiely, *J. Electroanal. Chem.* 409, 137 (1996)
51. M. Carano, K. B. Holt, A. J. Bard, *Anal. Chem.* 74, 5071 (2003)
52. M. Carano, K. B. Holt, A. J. Bard, *Anal. Chem.* 74, 5071 (2003)
53. M. Ciobanu, J. P. Wilburn, I. Nicholas, P. Ditavong, D. A. Lowy, *Electroanalysis* 14, 989 (2002).
54. M. I. Montenegro, M. A. Queiros, J. L. Daschbach, *Microelectrodes: Theory and Applications*, Kluwer Academic Press: Dordrecht, The Netherlands, 1991
55. M. L. Hitchman, in *Measurement of Dissolved Oxygen*, P. J. Elving, J. D. Winefordner, Eds., I. M. Kolthoff, Ed. Emeritus, John Wiley & Sons: New York, 1978.
56. M. Rueda, I. Navarro, G. Ramirez, F. Prieto, C. Prado, A. Nelson, *Langmuir* 15, 3672 (1999)
57. M. V. Mirkin, A. J. Bard, *Anal. Chem.* 64, 2293 (1992)
58. M. V. Mirkin, F.-R. F. Fan, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* 328, 47 (1992)
59. P. Delahay, Ed., John Wiley & Sons: New York, Vol. 7, 1970
60. Princeton Applied Research, <http://www.princetonappliedresearch.com>.
61. R. D. Williams, University of Texas at Austin, simulated data.
62. R. M. Penner, M. J. Heben, T. L. Longin, N. S. Lewis, *Science* 250, 1118 (1990)
63. R. R. Gagné, C. A. Koval, G. C. Lisensky, *Inorg. Chem.* 19, 2854 (1980).
64. Ran Tel-Vered, 2007, 6.3.5 Flame-etched carbon nanofibers, Department of Chemistry and Biochemistry, The University of Texas at Austin, Austin, Texas 78712-0165, USA.
65. Research Solutions and Resources. Hg/HgO Reference Electrode. [Online]. Available at:
66. S. Chen, A. Kucernak, *J. Phys. Chem. B* 106, 9369 (2002).
67. S. L. Chen, A. Kucernak, *Electrochem. Commun.* 4, 80 (2002).
68. Simonis, H. Luth, J. Wang, M. J. Schoning, *Sens. Actuators B* 103, 429 (2004).
69. T. Abe, K. Itaya, I. Uchida, *Chem. Lett.* 399 (1988).
70. Tagni, T. Hayashi, *Ferrocenes*, VCH: Weinheim, 1995.
71. The data was from the Electrochemistry Laboratory of the Department of Chemistry and Biochemistry, University of Austin at Texas.
72. W. H. Huang, D. W. Pang, H. Tong, Z. L. Wang, J. K. Cheng, *Anal. Chem.* 73, 1048 (2001).
73. Wechter, J. Osteryoung, *Anal. Chim. Acta* 234, 275 (1990)
74. Y. H. Shao, M. V. Mirkin, G. Fish, S. Kokotov, D. Palanker, A. Lewis, *Anal. Chem.* 69, 1627 (1997).
75. Y. Lee, A. J. Bard, *Anal. Chem.* 74, 3626 (2002)

- 76. Y. Selzer, I. Turyan, D. Mandler, *J. Phys. Chem. B* 103, 1509 (1999)
- 77. Y.-T. Kim, D. M. Scarnulis, A. G. Ewing, *Anal. Chem.* 58, 1782 (1986); (b) D. K. Y. Wong, L. Y. F. Xu, *Anal. Chem.* 67, 4086 (1995).
- 78. Z. Yoshima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1981, 556 (1981).

CHAPTER (7)



الأقطاب المعدلة كيميائياً والأقطاب
الكهربائية فائقة الصغر

**CHEMICALLY
MODIFIED
ELECTRODES and
ULTRAMICROELECTR**

الفصل السابع (7) CHAPTER

الأقطاب المعدلة كيميائياً والأقطاب الكهربائية فائقة الصغر

CHEMICALLY MODIFIED ELECTRODES and ULTRAMICROELECTRODES

الجزء الأول

الأقطاب المعدلة كيميائياً

CHEMICALLY MODIFIED ELECTRODES

٧.١ المقدمة

يتم تعديل أسطح الأقطاب الكهربائية سعياً للحصول على وظيفة كهروكيميائية قد تكون غير ممكنة أو يصعب تحقيقها باستخدام الأقطاب التقليدية. تشمل التحسينات المستهدفة زيادة الانتقائية (Selectivity)، والحساسية (Sensitivity)، والاستقرار الكيميائي والكهروكيميائي، بالإضافة إلى توسيع نافذة الجهد (Potential Window) القابلة للاستخدام، وتحسين مقاومة الانسداد/التلوث (Fouling). علاوة على ذلك، تعزز الأقطاب ذات الأسطح المصممة خصيصاً الدراسات الأساسية للعمليات التي تحدث عند الواجهات البينية. ولذلك، فإن الحاجة إلى تحسين أداء الأقطاب وتصميم الواجهات بشكل منطقي تتزايد بسرعة في العديد من مجالات العلوم^(١٣٦).

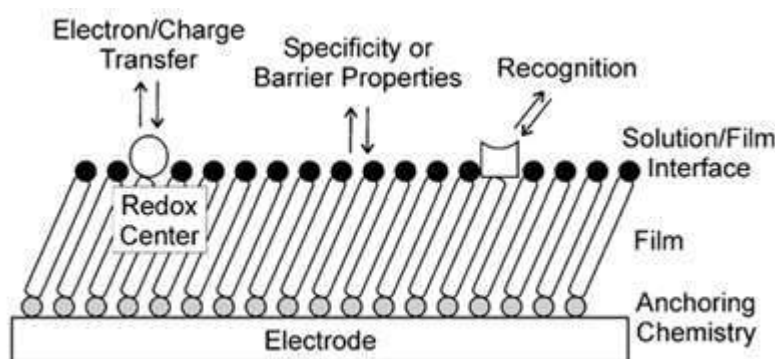
تعريف القطب المعدل كيميائياً (Chemically Modified Electrode - CME) هو: مادة موصلة أو شبه موصلة تم طلاؤها بطبقة رقيقة (فيلم) قد تكون أحادية الجزيء، أو متعددة الجزيئات، أو أيونية، أو بوليمرية (تسمى الطبقة المضافة (Adlayer)؛ انظر الشكل ١)، والتي تعمل على تغيير الخصائص الكهروكيميائية والضوئية وغيرها من خصائص الواجهة البينية. تُشتق الركائز (Substrates) الموصلة وشبه الموصلة من مواد الأقطاب التقليدية، بينما تتنوع الطبقات المضافة بشكل واسع في أصولها وخصائصها. هذا التنوع يوسع أو يعزز نطاق ومجال التقنيات الكهروكيميائية^(١٣٧)^(١٣٨).

¹³⁶ Grant A. Edwards, Adam Johan Bergren, and Marc D. Porter, 2007, Handbook of Electrochemistry, chapter 8. Iowa State University, Ames, IA 50011, USA.

¹³⁷ R. A. Durst, A. J. Bäumner, R. W. Murray, R. P. Buck, C. P. Andrieux, Pure Appl. Chem. 69, 1317–1323 (1997).

¹³⁸ W. Kutner, J. Wang, M. L'Her, R. P. Buck, Pure Appl. Chem. 70, 1301–1318 (1998).

من الناحية المثالية، تضيف خصائص **الطبقة المضافة (Adlayer)** وظيفة يمكن التنبؤ بها على القطب. وقد مكنت التحسينات الحديثة في تقنيات **توصيف السطح (Surface Characterization)** من فهم الواجهات المعدلة على المستوى الجزيئي. هذه التقنيات، مقترنة بالتوصيفات الكهروكيميائية، لا توفر وسيلة للتحقق من الوظيفة فحسب، بل تعمل أيضاً كأساس لتحسين استراتيجيات التعديل لزيادة تعزيز أدائها. إن الطبيعة الواسعة لإجراءات تعديل الأقطاب تمنع تقديم وصف شامل لجميع أنواع الأقطاب المعدلة، واستخداماتها، والتقنيات المستخدمة لتوصيفها. ولذلك، يركز هذا الفصل على تزويد القارئ بالمفاهيم المركزية لتعديل الأقطاب من خلال عدة أمثلة لأنظمة راسخة. تمت الإشارة إلى المراجعات المتخصصة في كل قسم، حيثما كان ذلك مناسباً؛ وينبغي الرجوع إليها وإلى النصوص الموضوعية للحصول على معلومات أكثر تفصيلاً^(١٣٩)^(١٤٠).



الشكل ٧.١: رسم توضيحي عام لـ **قطب معدل (Modified Electrode)**. يتم تثبيت الفيلم (أو **الطبقة المضافة - Adlayer**) على قطب تقليدي لتعزيز الأداء أو تحقيق وظيفة متخصصة.

٧.٢ مواد الركيزة والتحضير (Substrate Materials and Preparation)

الركيزة (Substrate) هي القطب الذي يمثل المنصة الداعمة لـ **الطبقة المضافة (Adlayer)**. يمكن استخدام ركائز متوفرة تجارياً أو مصنعة خصيصاً. وبينما يمكن لأي مادة قطب تقليدية أن تعمل كركيزة، فإن بعض المواد تكون أكثر ملاءمة للتعديل. من بين المعادن الموصلة، يعد الذهب (Au)، والفضة (Ag)، والبلاتين (Pt) هم الأكثر شيوعاً في التعديل^(١٤١). تستفيد هذه الأسطح من السهولة التي يمكن بها إنتاج أسطح قابلة للتكرار ونظيفة والحفاظ عليها في بيئة

¹³⁹ C. R. Martin, C. A. Foss, Jr., "Chemically Modified Electrodes", in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed., P. T. Kissinger, W. R. Heineman, Eds., Marcel Dekker, Inc.: New York, 1996.

¹⁴⁰ J. A. Cox, M. E. Tess, T. E. Cummings, *Rev. Anal. Chem.* 15, 173–223 (1996).

¹⁴¹ H. O. Finklea, "Electrochemistry of Organized Monolayers of Thiols and Related Molecules on Electrodes", in *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances*, A. J. Bard, I. Rubinstein, Eds., Marcel Dekker, Inc.: New York, 1996, Vol.19, pp. 109–335.

المختبر. كما يتم استخدام أقطاب الكربون (^{١٤٣}، ^{١٤٤}) بشكل شائع لأسباب مماثلة. تُستخدم معادن وأشباه موصلات أخرى بشكل أقل تواتراً، ولكنها مع ذلك تظل مواد ذات أهمية عالية (^{١٤٤}، ^{١٤٥}).

في معظم مخططات تحضير الأقطاب، يتمت معالجة سطح القطب قبل التعديل لتوفير سمات سطحية قابلة للتكرار. غالباً ما تتضمن هذه الإجراءات علاجات الأقطاب التقليدية، مع تكييفات أو إضافات عند الحاجة. تُعد **المعالجة الأولية (Pretreatment)** أمراً بالغ الأهمية: حيث يكون السلوك الكهروكيميائي للقطب المشتق (المعدل) حساساً غالباً للتغيرات الصغيرة في خصائص الركيزة (مثل: التبلور، الخشونة، الوظائف الكيميائية). وبالتالي، يجب في كثير من الأحيان تحسين إجراءات التحضير من خلال التجربة والخطأ لتحقيق الأداء المطلوب. من ناحية أخرى، يمكن غالباً ضبط وظيفة القطب بدقة عن طريق تغيير متغيرات المعالجة الأولية، مما يعزز تعدد استخدامات مخطط التعديل. وقد تكون مجموعات وظيفية محددة ضرورية أيضاً لبعض استراتيجيات التعديل. في هذه الحالات، يمكن أن تتضمن منهجيات المعالجة الأولية خطوات مصممة لإنشاء كثافة عالية من المواقع النشطة على سطح الركيزة (Substrate). وبالمثل، قد تتطلب متطلبات طرق توصيف الطبقة المضافة (Adlayer) خصائص محددة للركيزة. على سبيل المثال، تُفضل الأسطح الملساء ذرياً لإجراء توصيفات هياكل الطبقة المضافة باستخدام **مجهر المسح النفقي (Scanning Tunneling Microscopic - STM)** عالي الدقة. وهكذا، فإن التطبيق المقصود للقطب المعدل، ومتطلبات تقنيات توصيف السطح، وكيمياء التعديل غالباً ما توجه اختيار الركائز وإجراءات المعالجة الأولية.

٧.١ أنواع الأقطاب المعدلة (Modified Electrode Types)

يمكن تصنيف الأقطاب المعدلة حسب طريقة تثبيت الفيلم على الركيزة (على سبيل المثال: الامتزاز الفيزيائي - **Physisorption**، والامتزاز الكيميائي - **Chemisorption**، والارتباط التساهمي - **Covalent Attachment**) وحسب تكوين الفيلم (على سبيل المثال: الصلصال/الطين - **Clays**، الزيوليت - **Zeolites**، المحاليل الغروية - **Sol-gels**، البوليمرات - **Polymer**، والحمض النووي - **DNA**). ينبع اختيار طرق التعديل وهوية الفيلم من متطلبات التطبيق النهائي. ويمكن تحقيق تركيبات متعددة من منهجيات التثبيت وتكوينات الأفلام. سيتم مناقشة آليات التثبيت، والخصائص الهيكلية، والاستخدامات الكهروكيميائية لبعض الأنظمة النموذجية ضمن هذا القسم.

¹⁴² R. L. McCreery, K. K. Cline, "Carbon Electrodes", in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed., P. T. Kissinger, W. R. Heineman, Eds., Marcel Dekker, Inc.: New York, 1996.

¹⁴³ R. L. McCreery, "Carbon Electrodes: Structural Effects on Electron Transfer Kinetics", in *Electroanalytical Chemistry*, A. J. Bard, Ed., Marcel Dekker, Inc.: New York, 1984, Vol. 17, pp. 191–368.

¹⁴⁴ R. W. Murray, "Molecular Design of Electrodes Surfaces", in *Techniques of Chemistry*, J. William H. Saunders, A. Weissberger, Eds., John Wiley and Sons, Inc.: New York, 1992, Vol. 22.

¹⁴⁵ R. W. Murray, "Chemically Modified Electrodes", in *Electroanalytical Chemistry*, A. J. Bard, Ed., Marcel Dekker, Inc.: New York, 1984, Vol. 13, pp. 191–368.

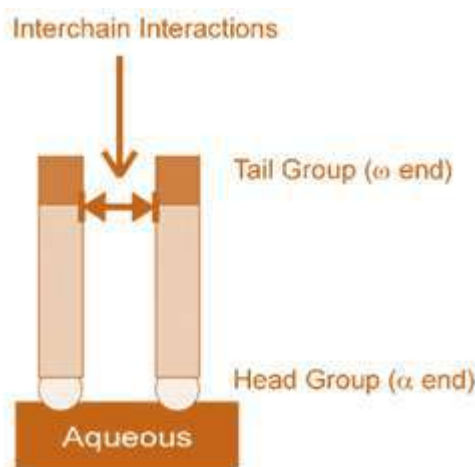
٧.١.١ لانجمير-بلوجيت (Langmuir-Blodgett)

توفر تقنية تجميع لانجمير-بلوجيت (Langmuir-Blodgett "L-B" Assembly Technique) طريقة متعددة الاستخدامات لتحضير قطب معدل. يتم إنشاء طبقات "L-B" عن طريق نقل أفلام أحادية الجزيء (Monomolecular) منظمة من الطور السائل في حوض لانجمير (Langmuir Trough) إلى دعامة صلبة. تحافظ تفاعلات غير تساهمية (Non-covalent Interactions) جذابة على تماسك الفيلم كوحدة واحدة على سطح القطب. ومع ذلك، فإن الطبيعة الضعيفة لهذه القوى تحد من استقرار الطبقة المضافة (Adlayer). تعتبر أفلام "L-B" مفيدة في الدراسات البيولوجية، حيث يمكن تحضيرها بسهولة لتعمل كمحاكاة لـ الأغشية الدهنية (Lipid Membranes). وبالتالي، غالباً ما تستخدم الأقطاب المعدلة من هذا النوع في دراسات ظواهر النقل (Transport Phenomena) ونشاط الإنزيمات. كما تُستخدم هذه الأقطاب غالباً كأجهزة استشعار لـ التعرف الجزيئي (Molecular Recognition) وفي مجال الإلكترونيات الجزيئية (Molecular Electronics).

٧.١.١.١ الوصف الهيكلي والتحضير (Structural Description and Preparation)

تتكون أفلام "لانجمير-بلوجيت" عن طريق ترسيب (Deposition) فيلم لانجمير على ركيزة صلبة. تتألف أفلام لانجمير من طبقة أحادية منظمة من جزيئات أمفيغيلية (Amphiphilic Molecules) (جزيئات تمتلك خواص محبة وكارهة للماء معاً) عند واجهة سائل/غاز. تصطف هذه الجزيئات تلقائياً عند واجهة السائل/الغاز بحكم امتلاكها لـ ذيل كاره للماء (Hydrophobic Tail) ورأس محب للماء (Hydrophilic Head). على سبيل المثال، يؤدي نشر مادة "أمفيغيلية" شحيحة الذوبان في الماء على طور مائي إلى إذابة جزئية لمجموعة الرأس، بينما يمتد الذيل الكاره للماء جزئياً في الطور الغازي لتقليل الطاقة الحرة (Free Energy) للنظام. الفيلم الناتج موضح في الشكل ٢.

يتم توضيح بعض المواد "الأمفيغيلية" الشائع استخدامها في بناء أفلام لانجمير في الجدول ١. يمكن تحضير أفلام ذات تركيبة مختلطة عن طريق نشر مخاليط من "الأمفيغيلات" على مذيب مشترك (^{١٤٦}، ^{١٤٧}). وتنتج الأفلام المتجانسة أو المفصولة الطور بناءً على الخواص الكيميائية للجزيئات المنتشرة عند الواجهة.



الشكل ٧.٢: رسم تخطيطي لفيلم لانجمير (تم إظهار جزيئين فقط للتوضيح).

¹⁴⁶ G. G. Roberts, Adv. Phys. 34, 475–512 (1985).

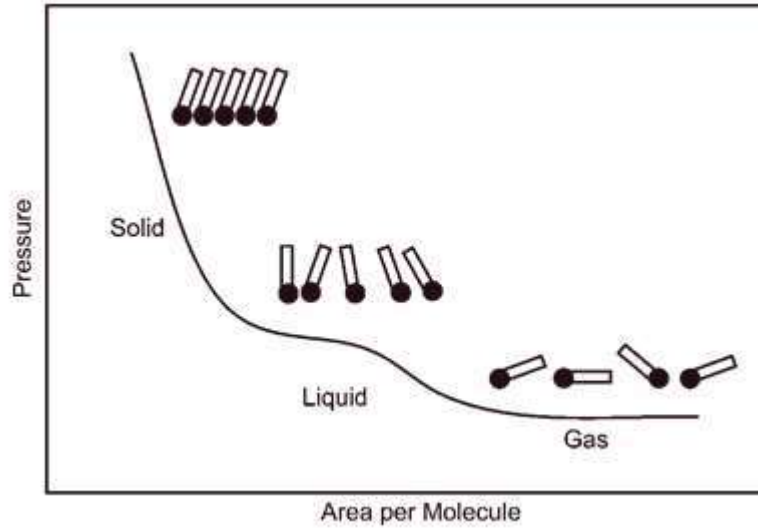
¹⁴⁷ M. K. Ram, N. S. Sundaresan, B. D. Malhotra, J. Phys. Chem. 97, 11580–11582 (1993).

الجدول ٧.١: الجزيئات الأمفيغرافية الأليفاتية الوظيفية المستخدمة لتكوين أفلام لانجمير-بلوجيت (أ)

السمات/الخصائص (Attributes)	الصيغة (Formula)	الجزيء (Molecule)
من السهل تغيير قيمة n	$C_nH_{2n+1}COOH$	الأحماض (Acids)
من الصعب تكوين طبقات L-B	$C_nH_{2n+1}OH$	الكحولات (Alcohols)
تشكل طبقات أحادية وطبقات متعددة	$C_nH_{2n+1}COOR$	الإسترات (Esters)
تشكل طبقات متعددة متناوبة	$C_nH_{2n+1}CONH_2$	الأميدات (Amides)
تتناوب مع الأحماض	$C_nH_{2n+1}NH_2$	الأمينات (Amines)
(لا توجد سمات مذكورة)	$C_nH_{2n+1}CN$	النيتريلات (Nitriles)

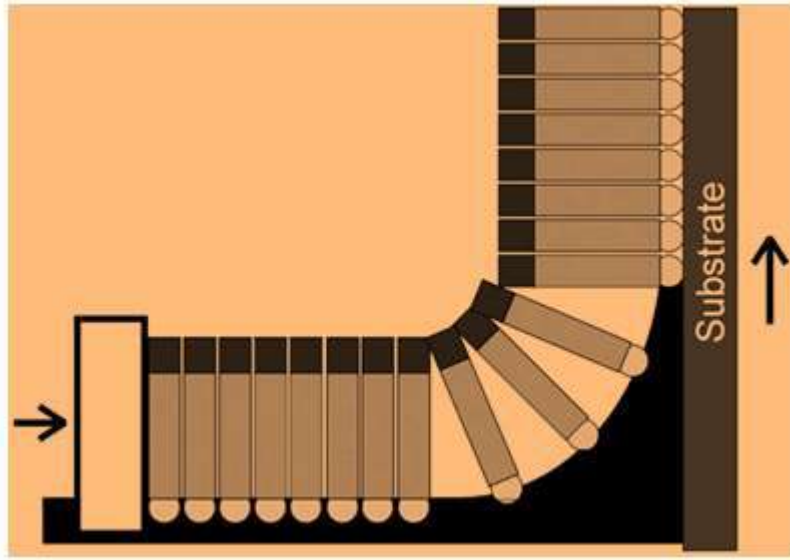
(أ) تشمل الأمثلة الأخرى: العطريات (Aromatics)، الحلقات غير المتجانسة (Heterocycles)، الجزيئات عالية الاقتران (الأصباغ)، البورفيرينات، الفثالوسيانين، الفوليرين، البوليمرات والمركبات البيولوجية (الفوسفوليبيدات، الأصباغ، الببتيدات، والبروتينات).

بعد الوصول إلى التركيب المطلوب (سواء كان أحادي أو متعدد المكونات)، يتم تطبيق ضغط جانبي (Lateral Pressure) لزيادة تركيز الفيلم ثنائي الأبعاد. عملياً، يتم تطبيق الضغط باستخدام حاجز متحرك في حوض لانجمير (Langmuir Trough). أثناء انضغاط الفيلم، يمر النظام بسلسلة من التحولات الطورية (Phase Transitions)، كما هو موضح في الشكل ٣. في نهاية دورة الانضغاط، يتكون فيلم ثنائي الأبعاد مرتب للغاية (Highly Ordered).



الشكل ٧.٣: مخطط طور ثنائي الأبعاد لفيلم لانجمير.

بعد إنشاء الفيلم المضغوط، يمكن نقله إلى سطح القطب الكهربائي. يمكن أن تؤثر خصائص الركيزة (Substrate) بشكل كبير على جودة فيلم لانجمير-بلوجيت (L-B) الناتج، وتحدد كيفية نقل الطبقة الأولية. يوضح الشكل ٤ طريقة شائعة لنقل الفيلم، حيث يتم رفع ركيزة محبة للماء (Hydrophilic Substrate) عمودياً خلال فيلم لانجمير.



الشكل ٧.٤ : ترسب متراجع لفيلم L-B. مُقتبس من المرجع (١٤٨)

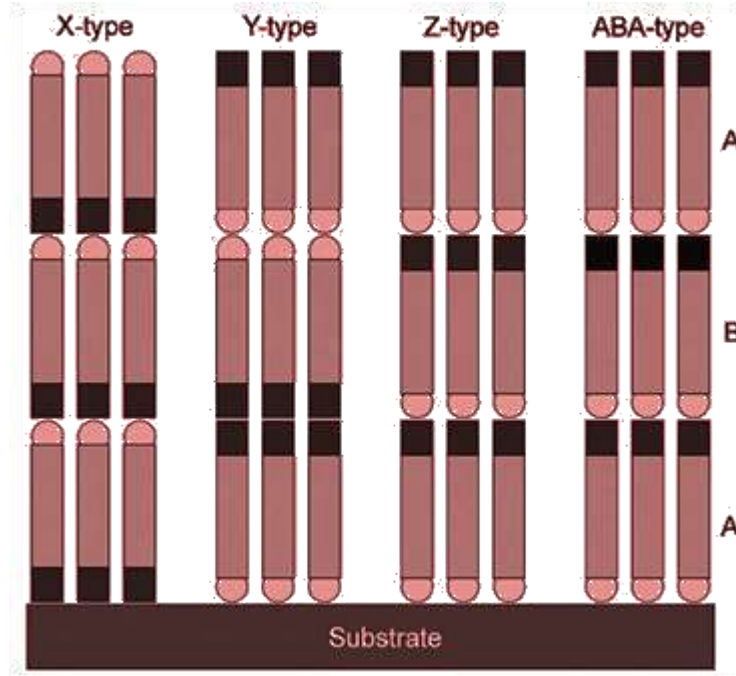
تؤدي قوى الجذب بين السطح ومجموعات الرأس إلى نقل الطبقة، بحيث تمتص (Physisorbs) الفيلم فيزيائياً على سطح القطب. غالباً ما تكون هذه القوى كافية لاستبعاد جزيئات المذيب من الواجهة بين الدعامة الصلبة والفيلم. عند النقل الدقيق، تحتفظ الطبقة المضافة (Adlayer) المدعومة بالقطب بنفس كثافة التعبئة (Packing Density) واتجاه فيلم لانجمير الأصلي (السابق).

ويتم الترسيب الممتد (Extending Deposition) بتحريك الركيزة إلى الأسفل من الطور الغازي عبر فيلم لانجمير إلى الطبقة السائلة، مما يوجه مجموعات الرأس بعيداً عن السطح. على العكس من ذلك، يُطلق على المثال الموضح في الشكل ٤ اسم الترسيب التراجعي (Receding Deposition)؛ فعند سحب الركيزة من السائل، تترسب مجموعات الرأس المحبة للماء مباشرة على سطح الركيزة. يمكن ترسيب طبقات متعددة (Multiple Layers) عن طريق التكرار المتتالي لدورات الرفع و/أو الخفض عبر فيلم لانجمير.

يمكن تطوير هياكل طبقات معقدة (Complex Layer Architectures) باستخدام دورات ترسيب مختلفة. يوضح الشكل ٥ بعض الأمثلة للطبقات التي يمكن إنشاؤها، حيث يتم تمثيل أنواع (X, Y, Z) و (A-B-A).

- تُنشأ أفلام النوع (X-type) X عن طريق الترسيب الممتد المتكرر، مما ينتج عنه اتجاه "رأس-لذيل" للجزيئات في الطبقات المتجاورة.
- تتكون طبقات النوع (Z-type) Z من دورات ترسيب تراجعي متتالية.
- ينتج عن التناوب بين الترسيب الممتد والتراجعي فيلم من النوع (Y-type) Y، حيث يتم توجيه الطبقات الأحادية الجزيء في تكوين "رأس-لرأس" و "ذيل-لذيل".
- يتم ترسيب الطبقات المتعددة المختلطة (Mixed Multilayers) (المسماة طبقات (A-B-A) باستخدام أكثر من جزيء أمفيفيلي واحد، وحوض متعدد الخزانات، مع مجموعة متنوعة من السمات الهيكلية الممكنة.

¹⁴⁸ M. C. Petty, *Langmuir-Blodgett Films: An Introduction*, Press Syndicate of the University of Cambridge: New York, 1996.



الشكل ٧.٥ : أنواع أفلام لانجموير-بلودجيت.

٧.١.١.٢ الخصائص العامة (Overall Characteristics)

تكمن قوة تقنية لانجموير-بلودجيت (L-B) في المجموعة الواسعة من أنواع الطبقات واتجاهاتها الممكنة. ومع ذلك، فإن القوى التي تثبت الفيلم كوحدة متماسكة على سطح الركيزة تتكون من تفاعلات فاندرفال (van der Waals Interactions). هذه القوى أصغر بكثير من تلك الناتجة عن تكوين الروابط الكيميائية (Chemical Bond Formation). وبالتالي، قد لا تكون طبقات L-B مستقرة لفترات طويلة أو في البيئات القاسية. علاوة على ذلك، تتطلب هذه التقنية معدات متخصصة لإنشائها، ويجب توخي حذر خاص لضمان الحصول على أفلام قابلة للتكرار ومرتبطة جيداً. يعتبر هذا النهج متطلباً بشكل خاص فيما يتعلق بـ الكواشف (Reagents) والسوائل عالية النقاء وإجراءات تحضير السطح.

٧.١.١.٣ التطبيقات (Applications)

غالباً ما تشبه أفلام L-B الأغشية الدهنية (Lipid Membranes). وبالتالي، فإن الأقطاب المعدلة بهذه الطبقات تكون ذات صلة بشكل خاص كمحاكيات في دراسات الوظائف البيولوجية، بما في ذلك ظواهر النقل (Transport Phenomena) ^(١٤٩)، ونشاط الإنزيمات (Enzyme Activity)، والتعرف الجزيئي (Molecular Recognition) ^(١٥٠، ١٥١). أخيراً، فإن القدرة على التحكم في سمك طبقة L-B على مقياس النانومتر (Nanometer Scale) تناسب تماماً دراسات الإلكترونيات الجزيئية (Molecular Electronics) وتكنولوجيا النانو (Nanotechnology).

¹⁴⁹ A. Mälkiä, P. Liljeroth, K. Kontturi, *Anal. Sci.* 17, i345–i348 (2001).

¹⁵⁰ J. Gong, X. Lin, *Electrochim. Acta* 49, 4351–4357 (2004).

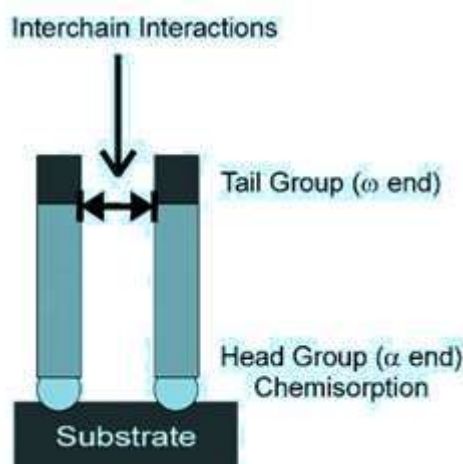
¹⁵¹ L. M. Goldenburg, *J. Electroanal. Chem.* 379, 3–19 (1994).

٧.١.١ التجميع الذاتي (Self-assembly)

يُعد تعديل سطح الركيزة (Substrate Surface) عن طريق الامتزاز التلقائي (Spontaneous Adsorption) ^(١٥٢)، والذي يُشار إليه الآن بشكل أكثر شيوعاً باسم التجميع الذاتي (Self-assembly)، أحد أكثر مسارات التعديل استخداماً. ترتبط هذه الأفلام عادة بالركيزة عن طريق الامتزاز الكيميائي (Chemisorption)؛ ومع ذلك، فإن القوى البين-جزيئية (Intermolecular Forces) داخل الفيلم مهمة أيضاً. الامتزاز الكيميائي (Chemisorption) هو الامتزاز القوي لجزيء على سطح ما من خلال التكوين التلقائي لرابطة كيميائية (Chemical Bond). تتشكل هذه الرابطة الكيميائية بين مجموعة وظيفية (Functional Group) في الجزيء وموقع على القطب الكهربائي. تُعرف الطبقات أحادية الجزيء (Monomolecular Layers) المُحضرة بالامتزاز الكيميائي باسم الطبقات الأحادية ذاتية التجميع (Self-Assembled Monolayers - SAMs). يمكن استخدام هذه الطبقات المضافة (Adlayers) لإضفاء الوظيفة المطلوبة على القطب مباشرة، أو يمكن أن تكون بمثابة أساس لهياكل أقطاب (Electrode Architectures) أكثر تعقيداً.

٧.١.١.١ الوصف الهيكلي والتحضير (Structural Description and Preparation)

يوضح الشكل ٧.٦ رسماً تخطيطياً لطبقة SAM



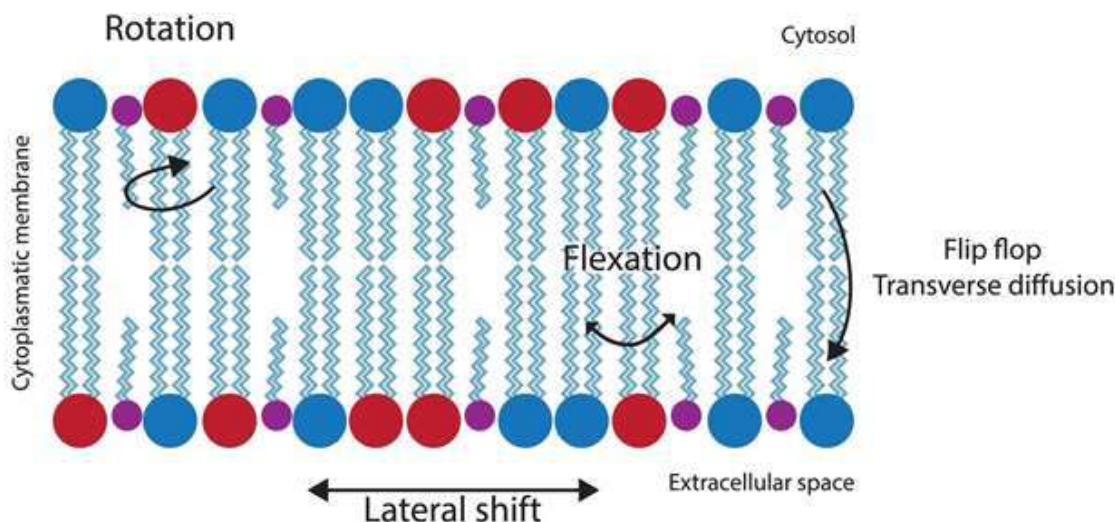
الشكل ٧.٦ مخطط لطبقة أحادية مجمعة ذاتياً

. يحدث الامتزاز الكيميائي من خلال مجموعة الرأس (Head Group)، أو ما يسمى الطرف "ألفا" (end-α). تفصل سلسلة فاصلة (Spacer Chain) مجموعة الرأس عن مجموعة الذيل (Tail Group)، أو الطرف "أوميغا" (end-ω).

مجموعة الرأس (Head Group) مسؤولة عن أكبر مساهمة طاقية في عملية التجميع الذاتي (Self-assembly)، بينما تؤثر مجموعة الذيل (Tail Group) بقوة على خصائص الواجهة البينية. يعتمد التركيب المجهرى للفيلم على القوى المؤثرة بين السلسلة الفاصلة ومجموعات الذيل، وتشمل التفاعلات التشثتية

¹⁵² A. T. Hubbard, Chem. Rev. 88, 633–656 (1988).

(Dispersive) (أو قوى فاندرفال)، والتفاعلات الكهروستاتيكية (Electrostatic)، والتفاعلات الفراغية (Steric Interactions).



تتكون الطبقات المضغوطة بكثافة (Densely Packed Layers) عندما تزيد السلاسل الفاصلة ومجموعات الذيل من قوى الجذب وتكون لها أنصاف أقطار فاندرفال (van der Waals Radii) قابلة للمقارنة. قد تتشكل أيضاً طبقات مضافة (Adlayers) أقل كثافة وأكثر اضطراباً نتيجة للتفاعلات التنافرية، أو عدم التوافق في أنصاف أقطار التعبئة، و/أو عدم التسجيل مع الركيزة (Substrate)، ولكنها لا تزال مناسبة لمجموعة واسعة من الدراسات. يتم إنشاء طبقات SAMs عن طريق تعريض مادة بادنة مازة (Adsorbate Precursor) (سائلة أو بخارية) لركيزة (Substrate) مناسبة. عادةً، يتم غمر الركيزة في محلول مخفف (10^{-1} إلى 10^{-3} M) لفترة زمنية محددة مسبقاً (من ثوانٍ إلى أيام)، وبعد ذلك يُزال القطب ويُشطف بغزارة بمذيب نقي ويُجفف قبل الاستخدام.

يمكن تكوين طبقات أحادية مختلطة (Mixed Monolayers) عن طريق الترسيب المتزامن لسلائف متعددة من نفس المحلول. ومع ذلك، يجب توخي الحذر لأن نسبة التركيز في المحلول لا تعكس عادةً التركيب السطحي الناتج. تمتص العديد من المجموعات الوظيفية (Functional Groups) المحتوية على الكبريت كيميائياً على الأقطاب المعدنية (^{103} ، ^{104}). على سبيل المثال، تمتص مركبات الثيول (Thiols) وثنائيات الكبريتيد (Disulfides) تلقائياً على الذهب. كما تمتص مركبات الثيول كيميائياً على الفضة والنحاس والبلاتين والزنك؛ ومع ذلك، فإن الذهب هو الركيزة الأكثر استخداماً على الإطلاق نظراً لطبيعته الخاملة نسبياً. يسرد الجدول ٢ عدة أمثلة لطبقات SAMs التي تم الإبلاغ عنها في الأبحاث. سيتم تقديم مناقشة مفصلة لمثال (ألكانثيولات على الذهب) أدناه.

¹⁵³ J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* 105, 1103–1169 (2005).

¹⁵⁴ P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y.-T. Tao, A. N. Parikh, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 7152–7167 (1991).

٧.١.١.١ تكوين وتركيب الألكانثيولات على الذهب (Formation and structure of alkanethiolates on gold)

تعتبر ألكانثيولات على الذهب ($\text{Au-S-(CH}_2\text{)}_n\text{-X}$) نظاماً مثالياً لإظهار المفاهيم والتقنيات الهامة المستخدمة في تصنيع، وتوصيف، وتطبيق الأقطاب المعدلة المعتمدة على الطبقات الأحادية ذاتية التجميع (SAM). هناك العديد من الأمثلة الممتازة لتطبيقها في المجالات العملية والأساسية المتعلقة بـ الكيمياء التحليلية الكهربائية (Electroanalytical) وكيمياء السطوح (Surface Chemistry) (١٥٥). ومع ذلك، فإن آلية الامتزاز والتفاصيل الهيكلية الناتجة لهذه الطبقات المضافة (Adlayers) معقدة (١٥٦، ١٥٧).

الجدول ٧.٢: أمثلة على طبقات التعديل المتكونة بالامتزاز الكيميائي

المادة القطب (Electrode material)	الجزيء (Molecule)
Au, Ag, Pt, Cu, Hg	الثيولات (RSH)
Au	ثنائيات الكبريتيد (RSSR')
Au	الثيوايثرات/السلفيدات (RSR')
Zr	مركبات الفوسفين (R3P)
Au, Pt, Cu	مركبات إيزوسيانييد/إيزونيتريل (RNC)
Ag, Al ₂ O ₃	الأحماض الكربوكسيلية (RCOOH)
Au	(R(OArCH(NH ₂) ₂) ₂)
الأسطح المهذروكسلة (Hydroxylated surfaces)	السايلانات (Silanes)

تم التحقق من آلية تجميع ألكانثيولات (Alkanethiols) على الذهب من الطور السائل (١٥٨) والطور البخاري (١٥٩) باستخدام مجهر المسح النفقي (Scanning Tunneling Microscopy - STM) وتقنيات أخرى. تتسم عملية الامتزاز بـ مرحلتين متميزتين (Two Distinct Stages):

١. المرحلة الأولى: تنتج عن انجذاب مجموعة الرأس (Head Group) (الثيول) نحو سطح الذهب، مما يدفع لتكوين طبقة غير منظمة بتغطية أقل من الطبقة الأحادية (Sub-monolayer). خلال هذه المرحلة، يتشبع السطح بجزيئات ذات اتجاه متوسط موازٍ للسطح (Parallel to the Surface)؛ ولا تصل الطبقة إلى سمكها الكامل.

٢. المرحلة الثانية: تستمر على مدى زمني أطول، وتكون مدفوعة بـ التفاعلات الجانبية (Lateral Interactions) (قوى فاندرفال) بين السلسلة الفاصلة (Spacer Chain) ومجموعات الذيل (Tail Groups). توجه هذه التفاعلات الجزيئات بشكل أكثر عمودية على السطح (Perpendicular to the Surface)، مما يسمح بزيادة التغطية والسمك للوصول إلى حدود كثافة التعبئة (Packing Density).

¹⁵⁵ S. Flink, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Sensors Update* 8, 3–19 (2001).

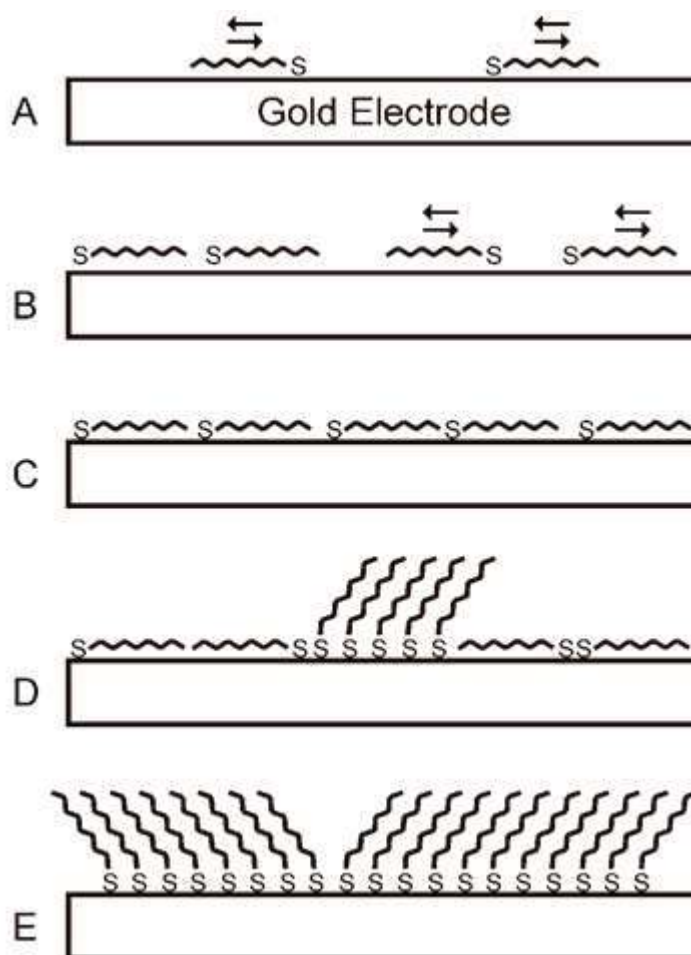
¹⁵⁶ F. Schreiber, *J. Phys.: Condens. Matter* 16, R881–R900 (2004).

¹⁵⁷ N. Sandhyarani, T. Pradeep, *Int. Rev. Phys. Chem.* 22, 221–262 (2003).

¹⁵⁸ C. D. Bain, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 111, 7164–7175 (1989).

¹⁵⁹ G. E. Poirier, E. D. Pylant, *Science* 272, 1145–1148 (1996).

يؤدي هذا المزيج من ارتباط مجموعة الرأس والقوى البين-جزيئية (Intermolecular Forces) إلى تركيب توازني (Equilibrium Structure) يتميز بكثافة تعبئة عالية (High Packing Density)، وانتظام جزيئي (Molecular Ordering) (شكل متعرج "شامل" لسلاسل الألكان)، واستقرار (Stability). على الرغم من أن طبقات SAMs قادرة على تكوين طبقات مضافة (Adlayers) كثيفة، إلا أن العديد من المتغيرات الدقيقة، خاصة أثناء المراحل المبكرة من التكوين (¹⁶¹، ¹⁶²)، يمكن أن تؤدي إلى تباين في التركيب المجهرى للفيلم. يمكن أن تؤدي هذه الاختلافات إلى تغيير كبير في سلوك القطب.



الشكل ٧.٧: رسم توضيحي لآلية التجميع الذاتي (Self-assembly) لمركبات الألكانثيولات (Alkanethiols) على الذهب.

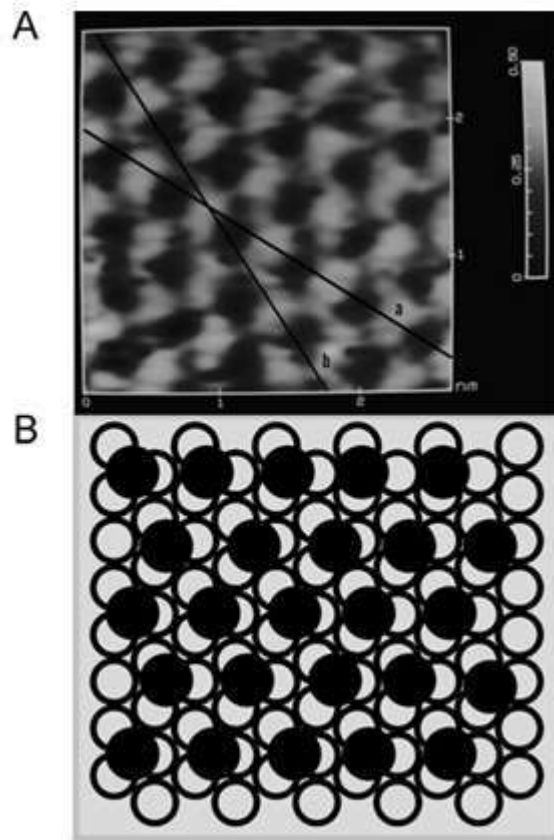
تتمتع طبقات SAMs بالاستقرار ضمن نافذة جهد (Potential Window) ممتدة: تتراوح بين -٠.٨ و +٠.٨ فولت مقابل (Ag/AgCl) (¹⁶¹). ومع ذلك، يمكن أن يغير الرقم الهيدروجيني (pH) للمحلول هذه الحدود. ومع ذلك، يتم تحديد الحد الموجب (العلوي) عن طريق أكسدة (Oxidation) الطبقة المضافة. علاوة على ذلك، كشفت التجارب الكهروكيميائية أنه عند مسح الجهد الكاثودي (Cathodic Potential Sweeps)، تُلاحظ موجة سطحية

¹⁶⁰ M. Byloos, H. Al-Maznai, M. Morin, J. Phys. Chem. B 105, 5900–5905 (2001).

¹⁶¹ J. H. Teuscher, L. J. Yeager, H. Yoo, J. E. Chadwick, R. L. Garrell, Faraday Discuss. 107, 399–416 (1997).

¹⁶² C. A. Widrig, C. Chung, M. D. Porter, J. Electroanal. Chem. 310, 335–359 (1991).

(Surface Wave) تتوافق مع اختزال (Reduction) الطبقة الأحادية الكاملة من الثيولات بإلكترون واحد (¹⁶³). يمكن تحديد كثافة تعبئة الفيلم (Film Packing Density) من تكامل (Integration) تيار الذروة الذي يتم الحصول عليه عند الامتزاز العكسي الاختزالي (Reductive Desorption). علاوة على ذلك، يمكن الحصول على رؤى حول السمات الهيكلية وآلية التكوين من بيانات الامتزاز العكسي الاختزالي. تحد عملية الامتزاز العكسي هذه من الجهد الكاثودي الممكن للأقطاب المعدلة بطبقات SAM. وتم تطبيق توصيفات واسعة للسطح على ألكانثيولات على الذهب (Alkanethiolates on gold). على سبيل المثال، تم استخدام مطيافية الإلكترون الضوئي للأشعة السينية (XPS) لتحديد الحالة الإلكترونية لذرة الكبريت المتميزة كـ ثيولات (thiolate) (¹⁶⁴) بشحنة جزئية تبلغ -0.2 (¹⁶⁵). كما تم استخدام مجهر المسح النفقي (STM) على نطاق واسع لاستجواب الهيكل الناتج للطبقة المضافة. تم التكهّن بأن موقع ارتباط مجموعة الرأس الكبريتية يحدث في المواقع المجوفة ثلاثية الطيات (threefold hollow sites) على سطح الذهب (Au(111))، مشكلاً طبقة مضافة $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ adlayer، كما هو موضح في الشكل ٨ (^{166, 167}). وهناك أيضاً العديد من الدراسات التي تشير إلى هياكل شبكية أكثر تعقيداً، مما يدل على أنه من المحتمل أن تكون العديد من الهياكل المختلفة ممكنة.



الشكل ٧.٨: (A) صورة STM لـ إيثانثيولات (ethanethiolate) على (Au). (B) تمثيل لهيكل الطبقة الفوقية $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ لطبقة أحادية من الثيولات. تمثل الدوائر المفتوحة ذرات الذهب (Au) بينما تمثل الدوائر الممتلئة ذرات الكبريت (S) (غير مرسومة حسب المقياس).

¹⁶³ M. M. Walczak, D. D. Popenoe, R. S. Deinhammer, B. D. Lamp, C. Chung, M. D. Porter, *Langmuir* 7, 2687–2693 (1991).

¹⁶⁴ C. D. Bain, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Langmuir* 5, 723–727 (1989).

¹⁶⁵ C.-J. Zhong, R. C. Brush, J. Andregg, M. D. Porter, *Langmuir* 15, 518–525 (1999).

¹⁶⁶ C. E. D. Chidsey, D. N. Loiacono, *Langmuir* 6, 682–691 (1990).

¹⁶⁷ C. A. Widrig, C. A. Alves, M. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 2805–2810 (1991).

٧.١.١.١ الخصائص العامة (Overall Characteristics)

يتمثل القيد الرئيسي لـ التجميع الذاتي (Self-assembly) في اشتراط مجموعة وظيفية محددة تدفع عملية التجميع على الركيزة (Substrate) المعنية. علاوة على ذلك، فإن التصميم المنطقي وتشكيل الأنظمة المختلطة المصممة خصيصاً معقد بسبب آلية التجميع المتشابكة متعددة الخطوات. لحسن الحظ، يمكن التغلب على هذه القيود في معظم الأوقات، ويسمح التجميع الذاتي بالتحكم السهل في خصائص الواجهة البينية (Interfacial Properties) على المستوى الجزيئي^(١٦٨).

على الرغم من أن سلائف الطبقات الأحادية ذاتية التجميع (SAM Precursors) هي جزيئات أمفيغرافية (محب وكاره للماء)، كما هو الحال في أفلام لانجمير-بلوجيت (L-B films)، فإن طبقات SAMs أكثر استقراراً نظراً للطبيعة المحددة لـ الامتزاز الكيميائي (Chemisorption). وبالتالي، فإن تحضير طبقات SAMs أسهل بكثير والطبقات المضافة (Adlayers) الناتجة أكثر استقراراً. يمكن أيضاً إدخال وظائف في الطبقة المضافة تسمح بمزيد من التعديل للواجهة. لذلك، تعتبر طبقات SAMs جذابة كطلاءات في العديد من التطبيقات.

٧.١.١.٢ التطبيقات (Applications)

تُستخدم الطبقات الأحادية ذاتية التجميع (SAMs) على نطاق واسع في الكيمياء الكهربائية لمنع وصول الجزيئات الموجودة في المحلول إلى السطح. توفر طبقات SAMs ذات مجموعات الذيل النشطة كهروكيميائياً (Electroactive Tail Groups) سمكاً محدداً جيداً بين سطح الركيزة و زوج الأكسدة والاختزال (Redox Couple)^(١٦٩). تُستخدم السلسلة الفاصلة (Spacer Chain) لإبعاد مركز الأكسدة والاختزال (Redox Center) عن سطح القطب، مما يتيح دراسات نقل الإلكترون غير المتجانس بعيد المدى (Long-range Heterogeneous Electron Transfer).

تم استغلال استخدام SAMs كطريقة سهلة لربط وظائف أخرى بسطح القطب في تطوير أجهزة الاستشعار الكيميائية (Chemical Sensors). تعمل الوظائف الموجودة على القطب بسهولة على تعديل انتقائية (Selectivity) سطح القطب لـ التحليل (Analyte) محل الاهتمام. يمكن ربط السكريات الحلقية (Cyclodextrins)، والكاليكسارين (Calixarenes)، والجزيئات الأخرى ذات الخصوصية في الحجم والشكل (Size and Shape Specificity) بسطح SAMs، مما يضيفي خصوصية كيميائية (Chemical Specificity) على سطح القطب^(١٧٠). كما تُستخدم الأقطاب المعدلة بـ SAMs في المحاكاة البيولوجية (Biomimetics)، ودراسات الظواهر البينية (Interfacial Phenomenon)، وتكنولوجيا النانو (Nanotechnology)، والإلكترونيات الجزيئية (Molecular Electronics).

٧.١.٢ الارتباط التساهمي (Covalent attachment)

من خلال الاستفادة من الكيمياء الاصطناعية التقليدية (Traditional Synthetic Chemistry)، يمكن تعديل المجموعات الوظيفية (Functional Groups) القائمة على السطح من خلال تكوين روابط كيميائية جديدة

¹⁶⁸ C.-J. Zhong, M. D. Porter, Anal. Chem. 67, 709A–715A (1995).

¹⁶⁹ K. Weber, L. Hockett, S. Creager, J. Phys. Chem. B 101, 8286–8291 (1997).

¹⁷⁰ M. Weisser, G. Nelles, G. Wenz, S. Mittler-Neher, Sens. Actuators, B 38–39, 58–67 (1997).

(^{١٧١}) (New Chemical Bonds) تُستخدم مخططات الارتباط التساهمي (Covalent Attachment Schemes) هذه لتعديل سطح القطب. تتحدد التفاعلات المستخدمة للاشتقاق بواسطة هوية المكونات الكيميائية على سطح القطب. لذلك، يجب أن يأخذ اختيار مُعدّل السطح في الحسبان تفاعلية موقع الهدف (Reactivity of the Target Site) على السطح.

يمكن أن يؤدي التثبيت التساهمي إلى أقطاب معدلة مستقرة (Stable) وقابلة لإعادة الاستخدام (Reusable). ومع ذلك، لا يتم ضمان استقرار الطبقة المضافة (Adlayer) (خاصة بالنسبة لروابط الأورجانوسيلان - Organosilane linkages)، وقد يقابل المتانة المتزايدة التعقيد في التحضير المطلوب للعديد من مخططات التعديل التساهمي. علاوة على ذلك، غالباً ما يكون من الصعب تحقيق طبقات عالية التنظيم (Highly Organized Layers)، وقد تكون قابلية تكرار (Reproducibility) البنية الدقيقة للطبقة محدودة.

٧.١.٢.١ الوصف العام والمعالجة الأولية للقطب (Overall description and electrode pretreatment)

توجد مجموعة متنوعة من المجموعات الوظيفية (Functional Groups) على سطح العديد من مواد الأقطاب الشائعة. وعادة ما تكون هناك حاجة إلى إثراء (Enrichment) هذه المجموعات لتحقيق كثافة مقبولة من مواقع التفاعل (Reactive Site Population). يمكن استخدام خطوات تنشيط (Activation Steps) إضافية لزيادة كفاءة الاقتران (على سبيل المثال، عن طريق تحويل المجموعة الوظيفية إلى شكل أكثر تفاعلية). يمكن إنجاز خطوات الإثراء والتنشيط في خطوة واحدة، أو قد تتطلب خطوات متعددة. يوضح الشكل ٧.٩ مخططات التعديل التساهمي الشائعة للأقطاب.

٧.١.١.١ التعديل التساهمي لأقطاب الكربون (Covalent modification of carbon electrodes)

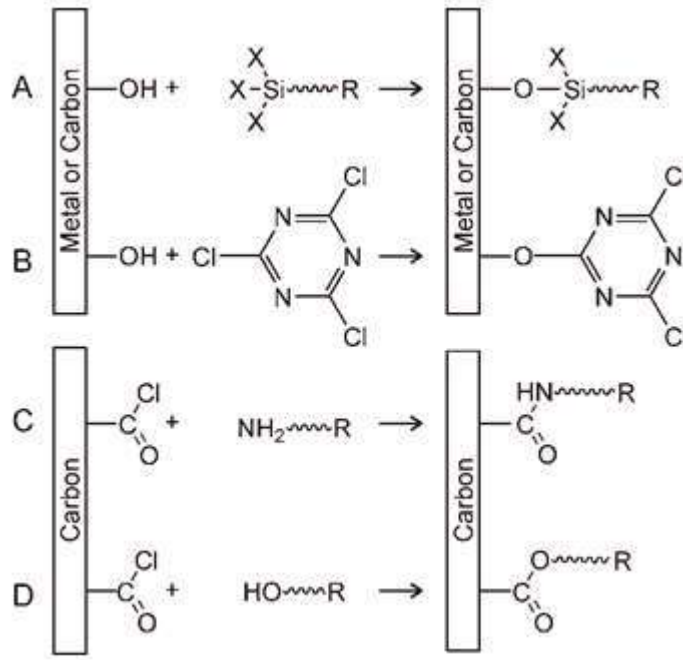
بالنظر إلى نطاق الكيمياء العضوية (Organic Chemistry)، تعد أقطاب الكربون (Carbon Electrodes) خياراً واضحاً كركيزة لمخططات التثبيت التساهمي. الجزء الأكبر من مواد أقطاب الكربون عبارة عن شبكات ممتدة من الحلقات العطرية المندمجة (Fused Aromatic Rings). غالباً ما تكون منطقة السطح الطرفية لهذه الشبكة غنية بـ المواقع التفاعلية (Reactive Sites). تم استغلال المجموعات الوظيفية المحتوية على الأكسجين (مثل: الأحماض الكربوكسيلية - Carboxylic Acids والكحولات - Alcohols) وذرات الكربون المهجنة من النوع sp² في استراتيجيات التعديل التساهمي.

هناك فئتان من مخططات التعديل التساهمي لأقطاب الكربون: (١) الكيميائية (Chemical) و (٢) المساعدة كهروكيميائياً (Electrochemically Assisted). تشمل المجموعات الوظيفية الشائعة على أقطاب الكربون الأحماض الكربوكسيلية، والكحولات، والكيثونات. تستخدم معظم الطرق الكيميائية مجموعات حمض الكربوكسيلي (Carboxylic Acid) أو مجموعات الهيدروكسيل (Hydroxyl Groups)، بينما يمكن أن يحدث التعديل المساعد كهروكيميائياً عن طريق تفاعلات مباشرة مع ذرات الكربون العطرية السطحية.

¹⁷¹ A. J. Downard, *Electroanalysis* 12, 1085–1096 (2000).

(أ) التفاعلات الكيميائية على الكربون (Chemical reactions at carbon)

يمكن استخدام كيمياء الأورجانيوسيلان (Organosilane Chemistry) لتثبيت طبقات التعديل على أي مُكوّن (Moiety) يحتوي على الهيدروكسيل، كما هو موضح في الشكل ٩A. وبالتالي، يتم استخدام الأورجانيوسيلانات (Organosilanes) بشكل شائع لتعديل أقطاب الكربون. عملياً، تتشكل مجموعات الهيدروكسيل الكثيفة عن طريق اختزال (Reduction) الأحماض. يمكن استخدام السيلان (Silane) مباشرة كطبقة مضافة أو يعمل كجزيء رابط (Linker Molecule).



الشكل ٩.٧: مخططات التعديل التساهمي^(١٧٢).

على الرغم من أن كيمياء السيلان توفر طريقة متعددة الاستخدامات لتعديل أسطح أقطاب الكربون، فمن الصعب الحصول على طبقات منظمة ذات سُمْك محدد جيداً (Well-defined Thickness) (انظر الشكل ١٠). علاوة على ذلك، تُظهر هذه الطبقات قابلية تكرار (Reproducibility) واستقراراً (Stability) ضعيفين، ولذلك استخدمت بشكل أساسي في الدراسات الأساسية حتى الآن.

يمكن أيضاً تفاعل مجموعات الهيدروكسيل مع كلوريد السيانوريك (Cyanuric Chloride) (١٧٣)، كما هو موضح في الشكل ٩B. تحتوي كل مُكوّن كلوريد السيانوريك على ثلاثة مواقع تفاعلية (Reactive Sites) يمكن استخدامها للتثبيت. وهذا يترك موقعاً تفاعلياً واحداً أو اثنين لتكوين طبقة مضافة من الأمينات (Amines)، أو الكحولات (Alcohols)، أو كواشف غرينيارد (Grignard Reagents)، أو الهيدرازينات (Hydrazines). من ناحية أخرى، غالباً ما تُستخدم مجموعات حمض الكربوكسيلي (Carboxylic Acid Groups)، نظراً لـ كيمياء الاصطناع الغنية (Rich Synthetic Chemistry) ووجودها الطبيعي على أسطح أقطاب الكربون، في التثبيت التساهمي للطبقات المضافة على أقطاب الكربون. يمكن زيادة كثافة السطح (Surface Density)

¹⁷² A. M. Yacynych, T. Kuwana, *Anal. Chem.* 50, 640–645 (1978).

¹⁷³ A. W. C. Lin, P. Yeh, A. M. Yacynych, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.* 84, 411–419 (1977).

لمجموعات حمض الكربوكسيلي عن طريق تسخين القطب في الهواء أو عن طريق معالجة بلازما الأكسجين (Oxygen Plasma Treatment). لزيادة كفاءة التفاعل بين مواقع السطح والأمينات أو الكحولات، غالباً ما يتم تحويل الأحماض الكربوكسيلية إلى كلوريدات حمضية (Acid Chlorides) (على سبيل المثال، باستخدام كلوريد الثيونيل - Thionyl Chloride). بعد التنشيط (Activation)، يمكن لهذه الأسطح أن تتفاعل لاحقاً مع الأمينات والكحولات للسماح بتثبيت مجموعات وظيفية أخرى أو طبقات تعديل القطب (الشكل C-D⁹). غالباً ما تُستخدم هذه التفاعلات لربط مجموعات نشطة كهروكيميائياً (Electroactive Groups) بالسطح، وتُستخدم الأنظمة الناتجة في دراسات نقل الإلكترون (Electron Transfer Studies).

(ب) التفاعلات المُساعدة كهروكيميائياً على الكربون (Electrochemically assisted reactions at carbon) تستخدم استراتيجية قوية لاشتقاق أقطاب الكربون تساهمياً بـ الطبقات الأحادية (Monolayers) والطبقات المتعددة (Multilayers) تفاعلات كهروكيميائية. يتم استخدام نقل الإلكترون (Electron Transfer) لتنشيط تفاعل كيميائي غير متجانس. تتكون الطبقة المضافة (Adlayer) بعد توليد الأنواع عالية التفاعلية (Highly Reactive Species) عن طريق أكسدة (Oxidation) أو اختزال (Reduction) الجزيء الموجود في المحلول أو مجموعة وظيفية قائمة على السطح. في معظم مخططات التعديل المُساعد كهروكيميائياً، يتضمن التفاعل جذر كربون حر (Carbon Radical).

تم تحقيق التعديل المُساعد كهروكيميائياً لأقطاب الكربون عن طريق أكسدة (Oxidation) الأمينات (¹⁷⁴، ¹⁷⁵) وأسيئات الأريل (Arylacetates) (¹⁷⁶)، واختزال (Reduction) أملاح ثنائي أزوونيوم الأريل (Aryl Diazonium Salts) (¹⁷⁷)، والأنوذة (Anodization) (الأكسدة) في محلول يحتوي على كحولات. من بين هذه المخططات، يوفر اختزال أملاح الدي أزوونيوم (Diazonium Salts)، الموضح في الشكل ١١، مساراً مناسباً بشكل خاص لتعديل أقطاب الكربون.

يتم إجراء الاختزال الكهروكيميائي (Electrochemical Reduction) لأملاح ثنائي أزوونيوم الأريل عموماً في محاليل الأسيتونتريل (Acetonitrile) أو الأحماض. تتيح هذه الطريقة وظائف متنوعة (¹⁷⁸، ¹⁷⁹)، وإمكانية تكوين طبقات أحادية (Monolayers) أو طبقات متعددة (Multilayers) (¹⁸⁰). على الرغم من إمكانية الحصول على تغطية عالية للطبقة المضافة (High Adlayer Coverage)، فإن كفاءة الحجب (Blocking Efficiency) تعتمد على تفاصيل إجراءات التعديل.

أدت الملاءمة والتنوع اللذان يوفرهما اختزال الدي أزوونيوم (Diazonium) إلى تطبيق إجراءات التعديل هذا في مجالات تتراوح بين دراسات حركية نقل الإلكترون (Electron Transfer Kinetics)، والإلكترونيات الجزيئية

¹⁷⁴ B. Barbier, J. Pinson, G. Desarmot, M. Sanchez, J. Electrochem. Soc. 137, 1757–1764 (1990).

¹⁷⁵ H.-H. Yang, R. L. McCreery, Anal. Chem. 71, 4081–4087 (1999).

¹⁷⁶ C. P. Andrieux, F. Gonzalez, J.-M. Savéant, J. Am. Chem. Soc. 119, 4292–4300 (1997).

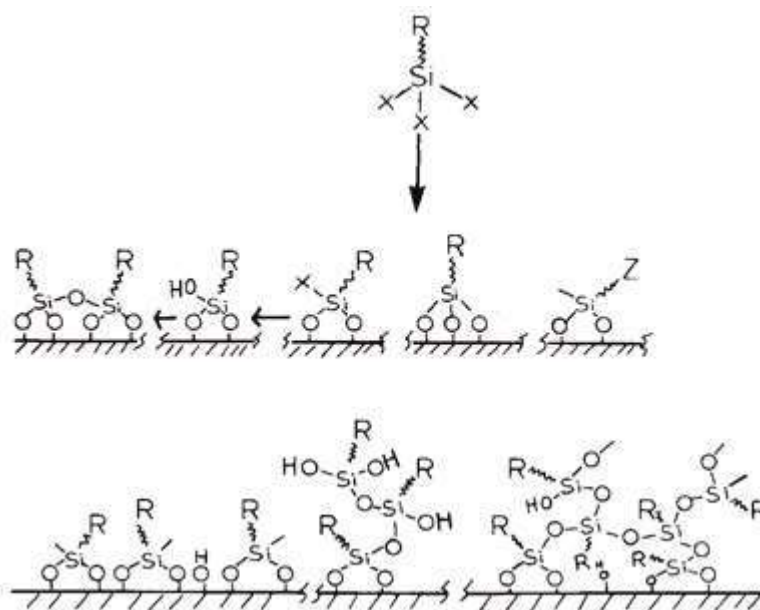
¹⁷⁷ M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J. M. Savéant, J. Am. Chem. Soc. 114, 5883–5884 (1992).

¹⁷⁸ J. K. Kariuki, M. T. McDermott, Langmuir 15, 6534–6540 (1999).

¹⁷⁹ P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J.-M. Savéant, J. Am. Chem. Soc. 119, 201–207 (1997).

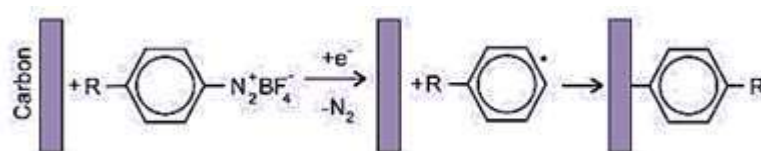
¹⁸⁰ F. Anariba, S. H. DuVall, R. L. McCreery, Anal. Chem. 75, 3837–3844 (2003).

(Molecular Electronics) ^(١٨١)، وتصميم المستشعرات (Sensor Design) ، وحتى في التعديل الكيميائي لأطوار الكربون الثابتة (Carbon Stationary Phases) في الكروماتوغرافيا السائلة (Liquid Chromatography) ^(١٨٢).



الشكل ٧.١٠ تفاعلات السيلان العضوي مع أسطح أكسيد المعدن.

٧.١.١.١ التعديل التساهمي للأقطاب المعدنية (Covalent modification of metal electrodes) يمكن أكسدة (Oxidized) العديد من المعادن المختلفة كهروكيميائياً، مما يوفر كثافة عالية (High Density) من مجموعات الهيدروكسيل (Hydroxyl Groups). يمكن استخدام كيمياء الأورجانونوسيلان (Organosilane) وكلوريد السيانوريك (Cyanuric Chloride) لتعديل أسطح المعادن المؤكسدة كما هو موضح في الشكل A-B^٩، على غرار أقطاب الكربون.



الشكل ٧.١١: مخطط التفاعل لـ الارتباط التساهمي (Covalent Attachment) عن طريق اختزال فينيل دي أزونيم (Phenyldiazonium Reduction).

٧.١.٢ الأقطاب المعدلة بالطين/الصلصال (Clay Modified Electrodes)

يمتلك الصلصال/الطين (Clays) العديد من الخصائص التي تجعل استخدامه مثيراً للاهتمام كمُعدّل للأقطاب. تشمل هذه الميزات الوفرة (Abundance)، التكلفة المنخفضة (Low Cost)، التنوع (Diversity)، الاستقرار الكيميائي العالي (High Chemical Stability)، السمية الضئيلة (Negligible Toxicity)، والليونة

¹⁸¹ F. Anariba, J. K. Steach, R. L. McCreery, J. Phys. Chem. B 109, 11163–11172 (2005).

¹⁸² J. A. Harnisch, D. B. Gazda, J. W. Andereg, M. D. Porter, Anal. Chem. 73, 3954–3959 (2001).

(**Pliability**). ينبع التنوع من الاختلافات في التركيب الكيميائي، والشحنة، والحجم، والأيونات الرئيسية المرتبطة به. يمكن للصلصال أيضاً أن يتحمل البيئات المؤكسدة (**Oxidizing Environments**) ودرجات الحرارة العالية^(١٨٣). ولذلك، غالباً ما يتم استخدامه كمعدّل للأقطاب عندما تتطلب التجارب ظروفاً قاسية (**Harsh Conditions**) قد تتعرض فيها سلامة الطبقات المضافة الأخرى للخطر.

لعل الأهم من ذلك، أن التركيب الهيكلي للصلصال يضيف وظائف ملائمة بشكل خاص لـ **الكيمياء الكهربائية (Electrochemistry)**. من الضروري إلقاء نظرة عامة على الخصائص الكيميائية والفيزيائية لفهم فائدتها في الكيمياء الكهربائية.

٧.١.٢.١ الوصف الهيكلي (Structural description)

الصلصال وفير في جميع أنحاء العالم؛ فقد تم تحديد ما يقرب من ٤٢٥٠ معدناً مختلفاً للصلصال، من أصل طبيعي وصناعي على حد سواء. الصلصال هو معادن **الفيلوسيليكا (Phyllosilicate Minerals)**، وسميت كذلك بسبب تركيبها الشبيه بـ **الصفائح (Sheet-like Structure)** (نسبة السُمك إلى الطول ١:٢٠). تتكون الصفائح (فيلو) من شبكات ألومينوسيليكا (**Aluminosilicate Networks**) تتألف من وحدات رباعية السطوح من أكسيد السيليكون (**SiO₄ - Silicon Oxide Tetrahedra**) أو وحدات ثمانية السطوح من أكسيد الألومنيوم (**Al₂O₃ - Aluminum Oxide Octahedra**). تشكل هذه الصفائح طبقات (**Platelets**) عندما تتشارك ذرات الأكسجين بين صفيحتين متجاورتين أو أكثر، ويمكن أن تتحد بطرق مختلفة لتكوين أنواع عديدة ومختلفة من الصلصال.

يتم تصنيف الصلصال بنظام ترقيم رباعي السطوح: ثماني السطوح (**Tetrahedral:Octahedral**). تتكون طبقة ١:١ (Layer ١:١) من صفيحة رباعية السطوح مرتبطة بصفيحة ثمانية السطوح. وتُعد الطبقات ٢:١ (٢:١ Layers) شائعة أيضاً، حيث تكون صفيحة ثمانية السطوح محصورة بين صفيحتين رباعيتين السطوح^(١٨٤). يتم تقديم بعض مواد الصلصال الشائعة في الجدول ٣.

يمكن أن تكون طبقات الصلصال (**Clay Platelets**) مشتتة أو مكسدة في ترتيبات شبه بلورية (**Pseudo-crystalline Arrangements**). تنتج تجمعات منتظمة من الطبقات بترتيبات "وجه-لوجه"، و "حافة-لوجه"، أو "حافة-لحافة" (وتوليفات منها)^(١٨٥) لتشكل بلورات ذات حجم حبيبات (**Grain Sizes**) في النطاق الغرواني (أقل من ٢ μm).

تحتفظ قوى فاندرفال (**van der Waals**) المتماسكة والقوى الكهروستاتيكية (**Electrostatic Forces**) على تماسك الحبيبات عند وجودها في طبقة معدلة على الركيزة (**Substrate**). يحتوي سطح الطبقة على مجموعات أكسجين أو هيدروكسيد، مما يضيف طبيعة محبة للماء (**Hydrophilic Nature**) على المنطقة بين طبقتين. لذلك، يمكن أن تنتفخ هذه المنطقة وتستوعب جزيئات الماء.

¹⁸³ J.-M. Zen, A. S. Kumar, *Anal. Chem.* 76, 205A–211A (2004).

¹⁸⁴ B. Velde, Ed., *Clay and the Environment: Origin and Mineralogy of Clays*, Springer-Verlag: Berlin, 1995.

¹⁸⁵ A. J. Bard, T. Mallouk, "Electrodes Modified with Clays, Zeolites, and Related Microporous Solids", in *Molecular Design of Electrode Surfaces*, R. W. Murray, Ed., John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1992, Vol. XXII, pp. 271–312.

يزداد عدد أنواع الصلصال المختلفة بشكل كبير عن طريق استبدال (Replacement) كاتيونات Al^{3+} or Si^{4+} في الشبكة البلورية (Crystalline Lattice) (على سبيل المثال: Mg^{2+} , Fe^{2+} , or Li^{+} for Al^{3+}). عادةً ما تكون الكاتيونات البديلة أقل إيجابية الشحنة، مما يؤدي إلى وجود شحنة سالبة زائدة (Excess Negative Charge) متصلة على كل طبقة.

من ناحية أخرى، تقيم الكاتيونات القابلة للتبادل (Exchangeable Cations)، مثل Na^{+} and Ca^{2+} ، في المنطقة البينية المائية، مما يعادل الشحنة السالبة الزائدة ويربط الطبقات كهروستاتيكياً. وبالتالي، فإن قدرة التبادل الكاتيوني (Cation-Exchange Capacity - CEC) للصلصال تكون كبيرة بشكل عام. يعد التواجد الطبيعي لأصناف الصلصال التي تتبادل الأنيونات (Anion-exchange Clays) أقل تواتراً بكثير من الصلصال الذي يتبادل الكاتيونات. ومع ذلك، تم تحضير الصلصال الذي يتبادل الأنيونات صناعياً. يتم تقديم موجز لأنواع الصلصال المختلفة في الجدول ٣.

الجدول ٧.٣: مواد الصلصال الشائعة المستخدمة لتعديل الأقطاب

الاسم (Name)	رباعي السطوح: ثماني السطوح (Tet:Oct)	نوع التبادل (Exchange Type)
الكاولينيت (Kaolinite)	1:1	تبادل كاتيون-كاتيون (Cation-exchange)
هالويسيت (Halloysite)		
مونتموريلونيت النمط الأولي (Prototype montmorillonite)	2:1	
مونتموريلونيت (Montmorillonite)		
نونترونيت (Nontronite)		
إيليت (Illite)		
هيكتروريت (Hectorite)		
لابونيت (Laponite)		
سابونيت (Saponite)		
فيرميكلوليت (Vermiculite)		
كلوريت (Chlorite)	2:1	تبادل أنيون-أنيون (Anion-exchange)
بروسايت (Brucite)	0:1	
هيدروثالساييت (Hydrotalcite)		
هيدروكسيد مضاعف الطبقات (Layered double hydroxide)		

٧.١.١.١ المعالجة الأولية (Pretreatment)

قبل التنبيت على الركيزة (Substrate)، يجب معالجة الصلصال لضمان خصائص موحدة ويمكن التنبؤ بها (Uniform and Predictable Properties). يحتوي الصلصال الطبيعي على شوائب جسيمية وكيميائية (Particulate and Chemical Impurities). علاوة على ذلك، قد تختلف الأنواع الأيونية الأصلية (Native Ionic Species) في المنطقة البينية للطبقات (Interlayer Region)، مما يتطلب إجراءات مختلفة

لتحقيق خصائص تبادل أيوني (Ion-exchange Properties) فعالة وقابلة للتكرار. تؤثر خطوات المعالجة الأولية (Pretreatment Steps) أيضاً على الموصلية (Conductivity) والمسامية (Porosity) للصلصال. يمكن التغلب على عدم التجانس (Heterogeneity) المتأصل في أنواع الصلصال الطبيعية عن طريق معالجات بسيطة. تم وصف الإجراء التالي من قبل بارد ومولوك^(١٨٦)، بينما تم تقديم معالجات مماثلة تتضمن التجفيف بالتجميد (Freeze Drying)^(١٨٧).

١. أولاً، يتم إزالة الجزيئات الكبيرة عن طريق ترشيح (Decanting) معلق مائي للصلصال.
٢. يُحرَّك المعلق المُرشَّح في محلول مركز (1M) من كلوريد الصوديوم (NaCl) لمدة ٤٨ ساعة لضمان أن يكون Na^+ هو الأيون الرئيسي في المنطقة البينية.
٣. يتم طرد هذا المحلول مركزياً وغسله، ثم يتم إجراء غسيل كلوي (Dialyzed) له لإزالة الإلكتروليت الزائد (Excess Electrolyte).
٤. أخيراً، يتم استخدام خطوة طرد مركزي أخيرة لضمان أن المحلول يحتوي على جسيمات بقطر أقل من 0.2 μm .

يمكن إزالة الشوائب الأخرى بإجراءات أكثر تخصصاً. على سبيل المثال، يمكن إزالة أكسيد الحديد (Iron Oxide) من المنطقة البينية للطبقات عن طريق معالجات الدي ثيونيت والسترات (Dithionite and Citrate Treatments) دون الإخلال بمحتوى الحديد في الشبكة البلورية (Crystalline Lattice). يتم تحضير الصلصال ذي الأعمدة (Pillared Clays) عن طريق إقحام (Intercalation) كاتيونات ضخمة (مثل $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{28}]^{3+}$) لتوفير تباعد ثابت (Fixed Spacing) بين الطبقات. يمكن تعديل التباعد البيني المحدد جيداً (بين ١٠ و ٢٠ Å) عن طريق تغيير هوية الكاتيون. يستخدم الصلصال ذو الأعمدة لتوفير حجم تجويف منتظم (Regular Cavity Size)، مما يسمح بدمج ضيوف جزيئية (Incorporation of Molecular Guests) ذات حجم محدد.

٧.١.١.١ التثبيت (Immobilization)

إن الطبيعة المرنة (البلاستيكية) للصلصال تجعل تثبيته على قطب الركيزة الصلبة أمراً مباشراً: فقد تم تطبيق تقنيات التدوير (Spin-coating)، والصب بالإسقاط (Drop-casting)، والطباعة بالشاشة الحرارية (Screen-printing) بنجاح. كما تم الإبلاغ عن الارتباط التساهمي (Covalent Attachment) باستخدام روابط السيلان (Silane Linkages). تشمل الطرق الأخرى الأقل شيوعاً نقل فيلم لانجمير-بلوجيت (Langmuir-Blodgett Film Transfer) والترسيب الكهربائي (Electrophoretic Deposition)، وقد نتج عنهما أفلام هجينة (Hybrid Films) (أفلام تحتوي على جزيئات أمفيغرافية أخرى)، وأفلام ناعمة للغاية، على التوالي. يُعد الصب بالإسقاط (Drop-casting)

¹⁸⁶ A. J. Bard, T. Mallouk, "Electrodes Modified with Clays, Zeolites, and Related Microporous Solids", in Molecular Design of Electrode Surfaces, R. W. Murray, Ed., John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1992, Vol. XXII, pp. 271–312.

¹⁸⁷ P. K. Ghosh, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc. 105, 5691–5693 (1983).

(casting) والتدوير (Spin-coating) التقنيتين الأكثر شيوعاً في تثبيت الصلصال على الأقطاب . ومع ذلك، غالباً ما تُستخدم مواد الصلصال أيضاً في أقطاب معجون الكربون المركبة (**Composite Carbon Paste**) **(Electrodes)** .

من المهم ملاحظة أن هوية وتركيز الإلكتروليت (**Electrolyte Identity and Concentration**)، والمذيب (**Solvent**) الذي يُذاب فيه الصلصال قبل الترسيب، يؤثران على تركيب الفيلم ، وبالتالي على وظيفة القطب الناتج.

٧.١.١.٢ التطبيقات (Applications)

تُستخدم الأقطاب المعدلة بالصلصال (**Clay Modified Electrodes**) في الدراسات الأساسية لنقل الإلكترون (**Electron Transfer**)، وفي بناء أجهزة الاستشعار (**Sensor Devices**). تُعد البيئة المائية الأيونية في المنطقة البينية للطبقات (**Interlayer Region**) ملائمة جداً لـ العمليات الكهروكيميائية (**Electrochemical Processes**). علاوة على ذلك، يمكن التحكم في هذه البيئة وهي غير ضارة إلى حد ما، مما يسمح للعديد من الأنواع المختلفة بالحفاظ على نشاطها.

تشمل تطبيقات هذه الفئة من الأقطاب المعدلة: التعرف الجزيئي (**Molecular Recognition**)، والحفز الكيميائي (**Chemical Catalysis**)، والحفز الكهربائي (**Electrocatalysis**)، والتركيز المسبق

(**Preconcentration**) لجزيئات التحليل (**Analyte Molecules**). يتضمن الجدول ٤ قائمة موجزة للأقطاب المعدلة بالصلصال. وتؤدي خصائص التبادل الأيوني (**Ion-exchange Properties**) لمواد الصلصال إلى العديد من التطبيقات العملية. تنتج الإشارة التحليلية (**Analytical Signal**) عن نقل إلكترون غير متجانس

(**Heterogeneous Electron Transfer**) بين الأيونات النشطة كهروكيميائياً (**Electroactive Ions**) والركيزة (**Substrate**). تنشأ هذه الإشارة من تخلل (**Permeation**) الجزيئات النشطة كهروكيميائياً عبر طبقة الصلصال إلى القطب الأساسي. وبالتالي، يمكن تركيز الأيونات النشطة كهروكيميائياً (**Electroactive Ions**) (مثل المعادن المذابة) مسبقاً من خلال التبادل الأيوني، وتقدير كميتها بحساسية وانتقائية عالية باستخدام فولتامترية إعادة الإذابة (**Stripping Voltammetry**). يمكن تحديد التحليلات (**Analytes**) التي لا تتخلل فيلم الصلصال بشكل ملموس عن طريق تفاعل وساطة (**Mediation Reaction**).

يمكن أيضاً دمج الجزيئات المحايدة (**Neutral Molecules**) في مواد الصلصال من خلال الاستفادة من خصائص الامتزاز (**Sorption**) الخاصة بها. توفر البيئة المعتدلة في المنطقة البينية للطبقات مصفوفة مثالية (**Ideal Matrix**) للجزيئات النشطة بيولوجياً. وبالتالي، يمكن بناء المستشعرات البيولوجية (**Biosensors**) عن طريق دمج الإنزيمات (**Enzymes**) في الفيلم . يمكن للإنزيم بعد ذلك أن يعمل كوسيط (**Mediator**) للجزيء البيولوجي المستهدف.

الجدول ٧.٤: الاستخدامات الكهروكيميائية للأقطاب المعدلة بالصلصال

مواد القطب (Electrode Materials)	التحليل (Analyte)	الفوائد (Benefits)
أكسيد الجلوكوز في النونتروليت على كربون زجاجي (GC)	الجلوكوز (Glucose)	مستقر، قابل لإعادة الاستخدام، تدخل أقل
نونتروليت مغطى بالنافايون على كربون زجاجي	ميثيل فيولوجين (Methyl viologen)	تدخل أقل
نونتروليت مغطى بالنافايون على كربون زجاجي	حمض اليوريك، الدوبامين، (Uric acid, Dopamine)	تدخل أقل
نونتروليت مطلي بالزنابق على كربون زجاجي	Cu^{2+} , Zn^{2+}	انتقائية معززة
غشاء أسيتات السليولوز مع مونتوريلونيت أو نونتروليت	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	تحليل آثار Cu^{2+}
نونتروليت مطبوع بالشاشة الحريرية	الكودابين، الأميتول، قواعد البيورين (Codeine, Amitole, Purine bases)	استخدام في FIA و الفولتامترية
محفز مثبت بالنونتروليت	الدوبامين (Dopamine)	حد الكشف (LOD) 0.54 nM

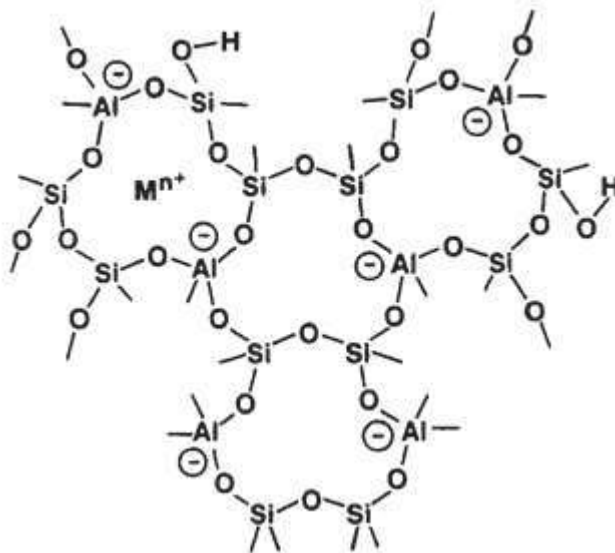
أخيراً، يجب أخذ خصائص المحلول (Properties of the Solution) في الاعتبار. إن التنافس

(Competition) بين كاتيونات الإلكتروليت (Electrolyte Cations) وجزيئات التحليل (Analyte)

(Molecules) على مواقع التبادل الأيوني (Ion-exchange Sites) داخل الفيلم يجعل التركيزات العالية من الإلكتروليت غير مرغوب فيها. علاوة على ذلك، يمكن أن يكون للتغيرات الطفيفة في تركيز الإلكتروليت تأثير كبير على التباعد البيني للطبقات (Interlayer Spacing) لمادة الصلصال. يؤثر الرقم الهيدروجيني (pH) أيضاً على استقرار (Stability) واستجابة الفيلم الكهروكيميائية. بالإضافة إلى ذلك، قد تؤدي بعض المذيبات (Solvents)

إلى تدهور الفيلم. على سبيل المثال، من المعروف أن الجزيئات العضوية القطبية (Polar Organic

Molecules) تتداخل (تُفحَم)، مما يغير بشكل كبير التباعد البيني للطبقات في بعض أنواع الصلصال.



الشكل ٧.١٢ التركيب الكيميائي لزبوليت سيليكات الألومنيوم، موضحةً شبكة Al-O-Si، ومجموعات الهيدروكسيل الطرفية، والمواقع الأنيونية الثابتة (مع كاتيونات تعويض الشحنة)^(١٨٨).

¹⁸⁸ D. R. Rolison, R. J. Nowak, T. A. Welsh, C. G. Murray, Talanta 38, 27–35 (1991).

٧.١.١ الأقطاب المعدلة بالزيوليت (Zeolite Modified Electrodes)

توفر فئة من الألومينوسيليكات (Aluminosilicates) تسمى الزيوليت (Zeolites) عدداً من الخصائص الكيميائية والفيزيائية والتركيبية التي تستحق استخدامها كمعدلات للأقطاب (^{١٨٩}). يشبه التركيب الكيميائي للزيوليت تركيب الصلصال/الطين (Clays)؛ ومع ذلك، فإن الزيوليت عبارة عن بلورات ألومينوسيليكات ثلاثية الأبعاد (Three-dimensional Aluminosilicate Crystals) بدلاً من هياكل صفائحية ثنائية الأبعاد. يضيف هذا التمييز خصائص كيميائية وفيزيائية فريدة يمكن استغلالها في التركيز المسبق (Preconcentration)، والانتقائية حسب الحجم والشكل (Size and Shape Selectivity)، والحفز (Catalysis). ومع ذلك، فإن الجزيئات التي يمكن دمجها في الزيوليت تكون أكثر محدودية بسبب القيود المكانية (Spatial Constraints) - لتجفيف الزيوليت (Zeolite Cavity).

٧.١.١.١ الوصف الهيكلي (Structural description)

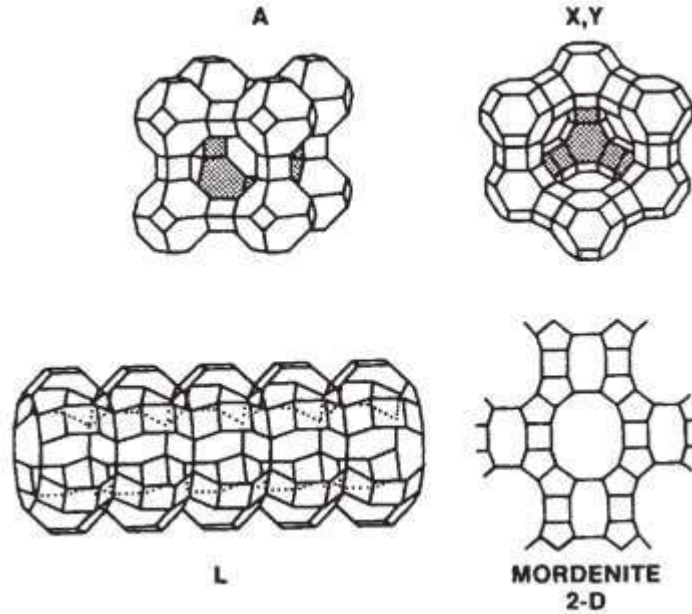
الزيوليت (Zeolite) هو جزيء غير عضوي (Inorganic Molecule) يتكون من مصفوفة أساسية من الألومينوسيليكات مرتبة في بلورة ثلاثية الأبعاد (Three-dimensional Crystal) (^{١٩٠}). تتمتع بقدرات عالية على التبادل الأيوني (Ion-exchange Capacities) بسبب الشحنات الزائدة (Charge Excesses) المتأصلة في تركيبها.

السمة المميزة للزيوليت هي الهيكل ثلاثي الأبعاد (Three-dimensional Framework)، والذي ينتج عنه قنوات (Channels) وأقفاص (Cages) ذات أبعاد جزيئية. تعمل هذه الفتحات (Apertures) كـ منافذ جزيئية (Molecular Sieves)، مما يسمح بمرور الجزيئات الصغيرة ذات الشكل المناسب. بمجرد دخولها داخل الزيوليت، غالباً ما يتم تسهيل التفاعلات الكيميائية من خلال الحبس الهندسي (Geometric Confinement). أي أن الجزيئات تُجبر على اتخاذ تكوين يزيد من احتمالية تفاعلها (Reaction Probability). هذه الخصائص المجمعة (التبادل الأيوني، الانتقائية حسب الحجم والشكل، والنشاط الحفزي) مفيدة بشكل خاص في الكيمياء الكهربائية (Electrochemistry). ويعتمد أساس الهيكل ثلاثي الأبعاد للزيوليت على إطار من حلقات أكسيد الألومنيوم والسيليكون رباعية السطوح (Tetrahedral Silicon and Aluminum Oxide Rings) الموضح في الشكل ١٢. تتشارك ذرات الأكسجين الجسرية بين ذرات السيليكون والألومنيوم بنسب متغيرة، مما يؤدي إلى تنوع في أنواع هياكل الحلقات التي يمكن تكوينها. تجتمع هذه الحلقات في البعد الثالث بسبب مخطط الترابط رباعي السطوح الممتد (Extended Tetrahedral Bonding Scheme). ونتيجة لذلك، تؤدي هياكل الحلقات المختلفة إلى أبعاد وهندسات قفصية مختلفة. يوضح الشكل ١٣ هياكل لأربعة أنواع من الزيوليت، مما يجسد الفتحات المسامية الشبيهة بالقفص (Cage-like Openings) ذات الأبعاد على المقياس الجزيئي (Molecular Scale). تم اكتشاف ما يقرب من ٤٠ نوعاً من الزيوليت موجودة في الطبيعة. يؤدي تركيب شبكة AlO_2/SiO_2 إلى شحنة سالبة ثابتة (Fixed Negative Charge) عند كل ذرة ألومنيوم (انظر الشكل ١٢). تحافظ الكاتيونات المصاحبة (Associated Cations) على حيادية الشحنة

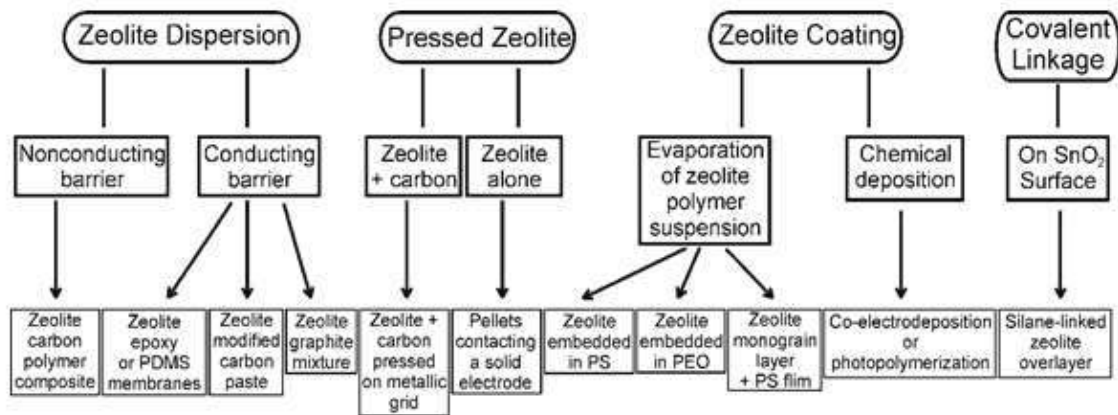
¹⁸⁹ M. D. Baker, C. Senaratne, Anal. Chem. 64, 697–700 (1992).

¹⁹⁰ J. M. Newsam, Science 231, 1093–1099 (1986).

(Electroneutrality)، وتشمل الأنواع الشائعة Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , NH^+ ، وبعض الكاتيونات العضوية ؛ هذه الكاتيونات قابلة للتبادل. تُعد الطبيعة الحمضية القوية (Strong Acid Nature)، الناتجة عن مجموعات الهيدروكسيل الطرفية (Terminal Hydroxyl Groups) عند وجوه البلورة ، مفتاحاً للنشاط الحفزي (Catalytic Activity) لتفاعلات الزيوليت المُحفَّزة بالحمض (Zeolite–acid catalyzed reactions).



الشكل ٧.١٣ تمثيلات ثلاثية الأبعاد للبنية الهيكلية للزيوليت من الأنواع A وXY وL، وبنية هيكلية ثنائية الأبعاد للموردنيت. تشير رؤوس الخطوط في الهياكل أعلاه إلى ذرات السيليكون أو الألومنيوم، مع إزاحة طفيفة للأكسجين الرابط بين الخطوط.



الشكل ٧.١٤: استراتيجيات مُطبقة لتحضير أقطاب كهربائية مُعدّلة بالزيوليت. (PDMS: بولي دايميثيل سيلوكسان؛ PS: بولي ستايرين؛ PEO: أكسيد البولي إيثيلين).

لقد كان للجهود المكثفة لتحديد أنواع جديدة من الزيوليت دافع كبير بسبب أهميتها في التطبيقات الصناعية (Industrial Applications). الاستخدام الصناعي الأبرز هو تكسير النفط الخام (Cracking of Crude Oil). وقد أسفرت هذه الجهود عن تحضير العديد من الزيوليتات الاصطناعية (Synthetic Zeolites). هناك خمس فئات محددة على نطاق واسع من الزيوليت الاصطناعي، كما هو موضح في الجدول ٥.

الجدول ٧.٥: فئات الزيوليت

الاختصار (Abbreviation)	الاسم (Name)	التركيب العام (General structure)
AlSiO ₄	ألومينوسيليكاكات (Aluminosilicate)	AlSiO ₄
AlPO	ألومينوفوسفات (Aluminophosphate)	AlPO ₄
SAPO	سيليكوألومينوفوسفات (Silicoaluminophosphate)	SiPO ₄
MAPOa	ألومينوفوسفات يحتوي على معدن (Metal-containing aluminophosphate)	AlPO ₄
MAPSOa	سيليكوألومينوفوسفات يحتوي على معدن (Metal-containing silicoaluminophosphate)	SiPO ₄

a مُطعم بالليثيوم (Li)، أو البيريليوم (Be)، أو المغنيسيوم (Mg)، أو العناصر الانتقالية.

٧.١.١.١ التثبيت (Immobilization)

تم اقتراح العديد من الإجراءات المختلفة لتعديل أسطح الأقطاب باستخدام الزيوليت. عملياً، يعتبر تصنيع الأقطاب المعدلة بالزيوليت (Zeolite Modified Electrodes) معقداً بسبب عاملين على الأقل: أولاً، الزيوليت عازل كهربائياً (Electrically Insulating)، وثانياً، من الصعب تثبيت الفيلم عن طريق الربط الفيزيائي أو الكيميائي

(Physical or Chemical Bonding).

تستخدم معظم مخططات تعديل الزيوليت الناجحة المركبات (Composites)، حيث تُستخدم البوليمرات أو المساحيق الموصلة كمصفوفة لدعم الزيوليت. في أي مخطط ناجح، يجب أن تكون جزيئات التحليل النشطة كهروكيميائياً (Electroactive Analyte Molecules) والأيونات المضادة قادرة على الخضوع لنقل كتلة سريع (Rapid Mass Transport) داخل الفيلم المعتمد على الزيوليت.

يمكن تحديد أربع استراتيجيات مختلفة لتثبيت الزيوليت على سطح القطب. يمكن أن يكون الزيوليت المطلوب: (١) مشتتاً ضمن مصفوفة صلبة (Solid Matrix)؛ (٢) مضغوطاً على ركيزة موصلة (Conductive Substrate)؛ (٣) مطموراً في فيلم بوليمري (Polymeric Film)؛ أو (٤) مثبتاً تساهمياً (Covalently Anchored). يوضح الشكل ١٤ هذه الأساليب العامة والعديد من هياكل الأقطاب المختلفة الممكنة.

٧.١.١.٢ التطبيقات (Applications)

يؤدي التركيب البلوري الألومينوسيليكاني ثلاثي الأبعاد (Three-dimensional Aluminosilicate Crystalline Lattice) الفريد للزيوليت إلى ثلاث خصائص مثيرة للاهتمام. هذه الخصائص هي: قدرة تبادل كاتيون عالية (High Cation-exchange Capacity)، والتعرف الجزيئي الحساس (Sensitive

(Molecular Recognition) (الانتقائية حسب الحجم والشكل)، والنشاط الحفزي الجيد (Good Catalytic Activity).

تؤدي هذه الخصائص إلى استخدام الأقطاب المعدلة بالزبوليت في تطوير المستشعرات (Sensor Development)، والحفز الكهربائي (Electrocatalysis). هذه التطبيقات وغيرها موضحة في الجدول ٦.

الجدول ٨.٦: تطبيقات الأقطاب المعدلة بالزبوليت

التمييز الجزيئي (Molecular discrimination)	(1) التعرف الجزيئي (Molecular Recognition)
الأنظمة متعددة المكونات ذاتية التجميع (Self-assembled multi-component systems)	
التبادل الأيوني (Ion-exchange)	(2) توصيف نقل الشحنة والكتلة (Charge and mass transport characterization)
الانتشار (للتحليلات والأيونات المضادة) (Diffusion (analytes and counter-ions))	
آليات نقل الإلكترون (Electron transfer mechanisms)	
التأثيرات داخل الزبوليت (Intrazeolite effects)	
مقياس التيار (التركيز المسبق، الكشف غير المباشر (Amperometry (preconcentration, indirect detection)))	(3) التحليل الكهربائي (Electroanalysis)
مقياس الجهد (الأغشية) (Potentiometry (membranes))	
الوساطة بواسطة الأنواع المتبادلة (Mediation by exchanged species)	(4) الحفز الكهربائي (Electrocatalysis)
الأنواع المغلفة (Encapsulated species)	
التحليل الكهربائي للتشتت (Dispersion electrolysis)	
مضيفات المواد المتفاعلة (Reactant hosts)	(5) البطاريات (Batteries)
التحليل الكهربائي للتشتت (Dispersion electrolysis)	

٧.١.١ الأقطاب المعدلة بـ "سول-جل" (Sol-gel Modified Electrodes)

أصبحت مواد "سول-جل" (Sol-gel) غير المتبلورة ذات جاذبية متزايدة كمعدلات للأقطاب في العشرين عاماً الماضية^(١٩١). كان الاهتمام الأولي بهذه المواد قائماً على تطبيقات خصائصها البصرية (Optical Characteristics) (مثل السيليكا، والزركونيا، والأكاسيد الشفافة الأخرى). ومع سعي علماء الكيمياء الكهربائية (Electrochemists) إلى إيجاد طرق مناسبة لدمج أكاسيد معدنية مختلفة في منتج بلوري، ازداد اهتمامهم بمواد "سول-جل".

تمتلك مواد "سول-جل" (Sol-gel Materials) خصائص جذابة يمكن استغلالها كمعدلات للأقطاب في مخططات الكشف الكهروكيميائي (Electrochemical Detection Schemes)^(١٩٢، ١٩٣). تشمل هذه الخصائص: قدرة

¹⁹¹ O. Lev, Z. Wu, S. Bharathi, V. Glezer, A. Modestov, J. Gun, L. Rabinovich, S. Sampath, Chem. Mater. 9, 2354–2375 (1997).

¹⁹² M. M. Collinson, A. R. Howells, Anal. Chem. 72, 702A–709A (2000).

¹⁹³ A. Walcarius, Electroanalysis 10, 1217–1235 (1998).

امتزاز عالية (High Adsorption Capacity)، ووظيفة حمض/قاعدة (Acid/Base Functionality)، والاستقرار الحراري (Thermal Stability). علاوة على ذلك، يسهل تحقيق دمج المجموعات الوظيفية (Functional Groups)، والإنزيمات (Enzymes)، والبروتينات (Proteins) في "سول-جل"، مما يوسع التطبيقات الممكنة.

٧.١.١.١ الوصف الهيكلي (Structural Description)

يُستخدم مصطلح "سول-جل" (Sol-gel) لوصف فئة واسعة من الهياكل الصلبة التي تم إنشاؤها من خلال التجلُّون (Gelation) لـ معلق غرواني (Colloidal Suspension) (أي، السول - Sol). عند إزالة الماء، تتشكل حالة الـزيروجيل (Xerogel)، أو "الهلام الجاف". يمكن استخدام المعالجة الحرارية (Heat Treatment) اللاحقة لإزالة البقايا العضوية غير المتفاعلة، أو زيادة الاستقرار والكثافة، أو إدخال التبلور (Crystallinity). التركيب الكيميائي لمواد "سول-جل" هو عادة أكسيد غير عضوي أساسي (Basic Inorganic Oxide). مثال شائع لـ "سول-جل" هو هلام السيليكا (Silica Gel)، والذي له فائدة خاصة كدعامات للطور الثابت (Stationary Phase Supports) في أعمدة الكروماتوغرافيا. تُنشأ مواد "سول-جل" المستخدمة لتعديل الأقطاب عادةً من فئتين مختلفتين من المواد: الخاملة (Inert) والنشطة كهروكيميائياً (Redox Active). تنبثق أنواع عديدة ومختلفة من "سول-جل" من هذه الفئات، كما هو موضح في الجدول ٧.

١. الفئة الأولى: الخاملة (Inert Inorganic Sol-gels)، وهي غير نشطة كهروكيميائياً (مثل السيليكا، والألومينا، والزركونيا). في شكل الهلام، تتمتع هذه المواد بمساحة سطحية كبيرة (Large Surface Area)، وقدرة تبادل أيوني عالية (High Ion-exchange Capacity) (بسبب مجموعات الهيدروكسيل السطحية)، وتظهر التصاقاً جيداً (Good Adhesion) لدعامات أكاسيد المعادن والسيراميك.
٢. الفئة الثانية: تحتوي على أكاسيد معدنية نشطة كهروكيميائياً (Redox-active Metal Oxides)، مثل أكسيد التنجستن، وخماسي أكسيد الفاناديوم، وأكسيد المنجنيز، وأكاسيد المعادن الانتقالية الأخرى. علاوة على ذلك، يمكن استخدام العديد من أشباه الموصلات من النوع n مثل أكسيد الزنك، وتيتانات الباريوم، وثاني أكسيد التيتانيوم في هذه الفئة. هياكل هذه المواد الهلامية حساسة لـ الرقم الهيدروجيني (pH) وحالة الأكسدة (Oxidation State) للمواد البادئة (السلانف). تظهر العديد من مواد "سول-جل" النشطة كهروكيميائياً تلوّناً كهربائياً (Electrochromism) (حالات الأكسدة المختلفة تظهر ألواناً مختلفة، مما يسمح بتحديد حالات الأكسدة بواسطة المطيافية - Spectroscopic Determination). يمكن لهذه المواد الهلامية أيضاً أن تستوعب الإقحام الاختزالي (Reductive Insertion) لليثيوم ومكوّنات أخرى. يمكن إدخال الأنواع الضيفة (Guest Species) في مواد "سول-جل" من الفئتين الأولى والثانية من خلال مجموعة متنوعة من التقنيات، بما في ذلك التفاعلات الكيميائية ومخططات التشريب (Impregnation Schemes). تسفر هذه الإجراءات عن أنواع مختلفة عديدة من "سول-جل" يمكن تصنيفها على النحو التالي:

الجدول ٧.٧: تصنيف مواد "سول-جل" والخصائص ذات الصلة بتعديل الأقطاب

فئات "سول-جل" (Sol-gel Classes)	الخصائص (Attributes)
(1) مواد غير عضوية خاملة (Inert, inorganic materials)	غير نشطة كهروكيميائياً (مثل السيليكا، الألومينا، والزركونيا) (Electroinactive)
(2) أكاسيد معدنية نشطة كهروكيميائياً (Redox active metal oxides)	نشطة كهروكيميائياً (مثل خماسي أكسيد الفاناديوم، أكسيد المنجنيز، أكسيد التنجستن، إلخ) (Electroactive)
أنواع "سول-جل" المعدلة (Modified sol-gel types)	التعريف (Definition)
هجينة عضوية-غير عضوية (Organic-inorganic hybrids)	إدماج مجموعات وظيفية عضوية (Inclusion of organic functionalities)
أولاً (مرتبطة تساهمياً) (Covalently bound)	إنشاء رابطة Sol-gel-C أثناء/بعد تكوين الهلام
ثانياً (مُطَعَّمَة) (Doped)	جزيئات مدمجة في محلول بدء السول (المحفزات واسعة النطاق أو مُعدّلات الأقطاب)
ثالثاً (مُشْرَبَة) (Impregnated)	امتزاز أو ترسيب المركبات العضوية على المواد الهلامية المُحضَّرة
رابعاً (مُقَحَّمَة/مُتَدَاخِلَة) (Intercalated)	مواد موضوعة في هلام مُنتفخ يتم تغليفها عند إزالة الماء (Dehydration)
إدماج جسيمات مجهرية وكبيرة (Macroscopic and microscopic inclusion)	كاننات دقيقة أحادية الخلية مغلقة، خلايا كاملة، ومساحيق

ويمكن تعديل شبكات "سول-جل" (Sol-gel Networks) أيضاً عن طريق ربط الجزيئات تساهمياً (Covalently Linking) بالمصفوفة. يمكن إضافة هذه الروابط قبل أو بعد تكوين "سول-جل". لإدخال المُعدّل قبل التكوين، من المهم أن تكون الرابطة بين المادة البادئة (Precursor) والمُعدّل مقاومة للهجوم من قبل المجموعات التفاعلية للمادة البادئة المشاركة في تكوين الهلام. تُستخدم روابط كربون-سيليكون (Carbon-silicon Bonds) عادةً لهذا الغرض.

بدلاً من ذلك، يمكن اشتقاق الهلام بعد التكوين، من خلال مجموعة واسعة من الخطوات (مثل استخدام الساييلانات - Silanes) مع ارتباط تساهمي مباشر (Direct Covalent Attachment) بمصفوفة "سول-جل" عن طريق تفاعلات غير عضوية أو عضوية. علاوة على ذلك، من خلال الجمع بين هذين النهجين، يمكن تصميم مادة بادئة مُفعّلة وظيفياً (Functionalized Precursor) لتفاعلات ثانوية مع أنواع أخرى من الجزيئات.

يمكن إدخال المركبات في شبكة الهلام عن طريق الحصر/الاحتجاز (Entrapment). يتضمن التطعيم (Doping) إضافة ضيف جزيئي إلى محلول المادة البادئة لـ "سول-جل". بدلاً من ذلك، يمكن تعديل الهلام عن طريق التشريب (Impregnation) بعد التكوين، من خلال الترسيب-الامتزاز (Precipitation-adsorption) أو الإقحام (Intercalation) في شبكة الأكسيد بواسطة عوامل الانتفاخ (Swelling Agents). عند تعديل الهلام بجزيئات صغيرة، يجب توخي الحذر لأن إجراءات التطعيم (Doping) والتشريب (Impregnation) والإقحام (Intercalation) غالباً ما تؤدي إلى أقطاب ذات ضيوف عرضة للفقد عن طريق الرشح (Leaching). ولذلك، فإن هذه التقنيات أكثر فائدة لتثبيت المحفزات الكبيرة (Large Catalysts) أو المُعدّلات العضوية.

بالإضافة إلى الضيوف الجزيئية (Molecular Guests)، يمكن استخدام الأنواع العيانية (Macroscopic Species) لتكوين مواد مركبة (Composite Materials)، باستخدام "سول-جل" كمصفوفة. تحقيقاً لهذه الغاية،

تم دمج المساحيق الموصلة (Conductive Powders) وأنواع أخرى في "سول-جل". تُحتجز هذه الأجسام الكبيرة عادةً في الشبكة أثناء تكوين الهلام. يمكن تصنيع أقطاب ذات صفات فريدة باستخدام هذه الإجراءات. على سبيل المثال، يؤدي الهلام المُطعم بجسيمات الكربون الموصلة (Conductive Carbon Particles) إلى قطب يشبه معجون الكربون (Carbon Paste-like Electrode)، يتمتع به النشاط الكهروكيميائي (Electrochemical Activity) للكربون مقترناً به الخاصية الميكانيكية المتينة (Robust Mechanical Characteristic) لمادة "سول-جل". علاوة على ذلك، يمكن استخدام جسيمات معدنية (Metal Particles) أو بوليمرات موصلة (Conductive Polymers) لزيادة النشاط الكهروكيميائي (Redox Activity) للقطب الناتج. يمكن دمج البوليمرات عن طريق بدء تفاعل البلمرة (Polymerization Reaction) داخل مصفوفة "سول-جل" مشكلة مسبقاً، أو إدخال بوليمر مُشكّل مسبقاً أثناء التجلون، أو البلمرة المتزامنة والتكثيف المتعدد (Polycondensation).

٧.١.١.١ التثبيت (Immobilization)

عند بناء قطب مُعدّل بـ "سول-جل" (Sol-gel Modified Electrode)، قد تكون الأفلام الرقيقة (Thin Films) ضرورية بسبب الخصائص العازلة (Insulating Properties) للهلام^(١٩٤). وبالتالي، غالباً ما يتم تصنيعها عن طريق تنمية فيلم رقيق على الركيزة. في مثل هذه الحالات، تكون مواد "سول-جل" ذات خصائص الالتصاق العالية (High Adhesion Characteristics) مثالية (تلتصق معظم مواد "سول-جل" بالمعادن، وأكاسيد المعادن، ومواد الأقطاب شبه الموصلة). عند الضرورة، يمكن تكوين روابط أكثر متانة عن طريق الترابط التساهمي (Covalent Bonding) من خلال كيمياء السيلان (Silane Chemistry). يوفر دمج وسطاء الشحنة (Charge Mediators)، وحاملات اللون (Chromophores)، والمحفزات العضوية المعدنية (Organometallic Catalysts)، وعوامل التركيز المسبق (Preconcentration Agents)، وحاملات الأيونات (Ionophores)، والبروتينات النشطة (Active Proteins) في مصفوفة "سول-جل" الأساس لوظيفة القطب.

للتغلب على قيود الموصلية (Conductivity)، يمكن استخدام مواد "سول-جل" مُعدّلة بكميات كبيرة (Bulk-modified sol-gels). تدمج هذه الأقطاب مواد موصلة في الهلام. الهياكل الناتجة قادرة على العمل كقطب يشبه معجون الكربون (Carbon-paste-like Electrode). العمود الفقري لـ "سول-جل" يشبه المادة الصلبة، مما يوفر تجسيدا ميكانيكياً متيناً ومناسباً للقطب. تقتزن هذه الخاصية بسمات العناصر الموصلة (Conductive Elements) المدمجة في الهلام، مما يسمح بتحقيق العديد من الوظائف المبتكرة.

٧.١.١.٢ التطبيقات (Applications)

تشمل خصائص "سول-جل" (Sol-gels) المفيدة في التحليل الكهربائي (Electroanalysis): مقاومة التآكل (Abrasion) والتآكل الكيميائي (Corrosion Resistance)، والموصلية الأيونية (Ionic Conductivity)، والشفافية البصرية (Optical Transparency)، والتلون الكهربائي (Electrochromism). أدت هذه

¹⁹⁴ A. Walcarius, *Electroanalysis* 10, 1217–1235 (1998).

الخصائص، إلى جانب سهولة بناء "سول-جل" بتركيب كيميائي متغير، إلى استخدامها في الحفز الكهربائي (Electrocatalysis) ^(١٩٥)، والاستشعار (Sensing)، وكأقطاب مرجعية متينة.

٧.١.٢ الأقطاب المعدلة بالبوليمرات (Polymer Modified Electrodes)

توفر الطبيعة الممتدة لشبكة البوليمر (Polymer Network) العديد من الفرص لتعزيز القياسات التحليلية الكهربائية (Electroanalytical Measurements) وتمكين دراسات الظواهر البيئية بعيدة المدى (Long-range Interfacial Phenomena). يسمح السمك النسبي (Relative Thickness) لـ الفيلم البوليمري (Polymeric Film) بوجود عدد كبير من المواقع النشطة (Active Sites) على سطح القطب، مما يزيد من فائدته في تصميم المستشعرات (Sensor Design) ^(١٩٦-١٩٧) والدراسات الأساسية. على سبيل المثال، يمكن استخدام الأقطاب المعدلة بالبوليمرات لدراسة ظواهر نقل الشحنة الممتد (Extended Charge Transport) أو تفاعلات وساطة نقل الإلكترون (Electron Transfer Mediation Reactions) ^(١٩٨).

تُصنّف هذه المُعدّلات حسب نوع البوليمر. ولهذه الغاية، تم تحديد أربع فئات: نشطة كهروكيميائياً (Redox)، ومتبادلة أيونياً (Ion-exchange)، وموصلة (Conductive)، وغير موصلة (Nonconductive)، كما هو موضح في الشكل ١٥. الفئات الثلاث الأولى من البوليمرات قادرة على المشاركة في أحداث نقل الإلكترون

(Electron Transfer Events)؛ ويمكن التمييز بينها في وضع نقل الإلكترون (Mode of Electron-transport) الذي يهيمن على سلوكها الملحوظ، كما هو موضح في الشكل ١٦. تُستخدم البوليمرات غير الموصلة (Nonconducting Polymers) لإنشاء حواجز فيزيائية انتقائية (Selective Physical Barriers) أو لتخميل السطح (Surface Passivation) ^(١٩٩).

وتوجد مجموعة متنوعة من الطرق لتثبيت الأفلام البوليمرية (Polymeric Films) على أسطح الركائز. يمكن تقسيم هذه الطرق إلى فئتين واسعتين: طلاء بوليمر مُشكّل مسبقاً (Coating a Preformed Polymer) أو البلمرة-الترسيب (Polymerization-deposition).

يمكن امتزاز بوليمر مذاب على ركيزة بواسطة الصب بالإسقاط (Drop-casting)، أو الطلاء بالغمس (Dip-coating)، أو الطلاء بالدوران (Spin-coating) ^(٢٠٠). بدلاً من ذلك، يمكن بدء تفاعل البلمرة (Polymerization Reaction) مع غمر القطب في محلول المونومر (Monomer Solution) لإنشاء ركيزة مطلية بالبوليمر.

يتم إنجاز تثبيت الأفلام البوليمرية (Anchoring of Polymer Films) من خلال نفس القوى التي تثبت الأفلام الأخرى. يسهل امتزازها فيزيائياً (Physisorbed)، نظراً لارتفاع الوزن الجزيئي (High Molecular Weight) والخاصية الكارهة للماء (Hydrophobicity). ولذلك، طالما لم يتم تغيير هذه التفاعلات، على سبيل المثال، بواسطة مذيب قوي للبوليمر، يظل الفيلم مستقرّاً (Stable).

¹⁹⁵ Q. Wang, G. Lu, B. Yang, *Langmuir* 20, 1342–1347 (2004).

¹⁹⁶ B. Adhikari, S. Majumdar, *Prog. Polym. Sci.* 29, 699–766 (2004).

¹⁹⁷ A. Ciszewski, G. Milczarek, *Talanta* 61, 11–26 (2003).

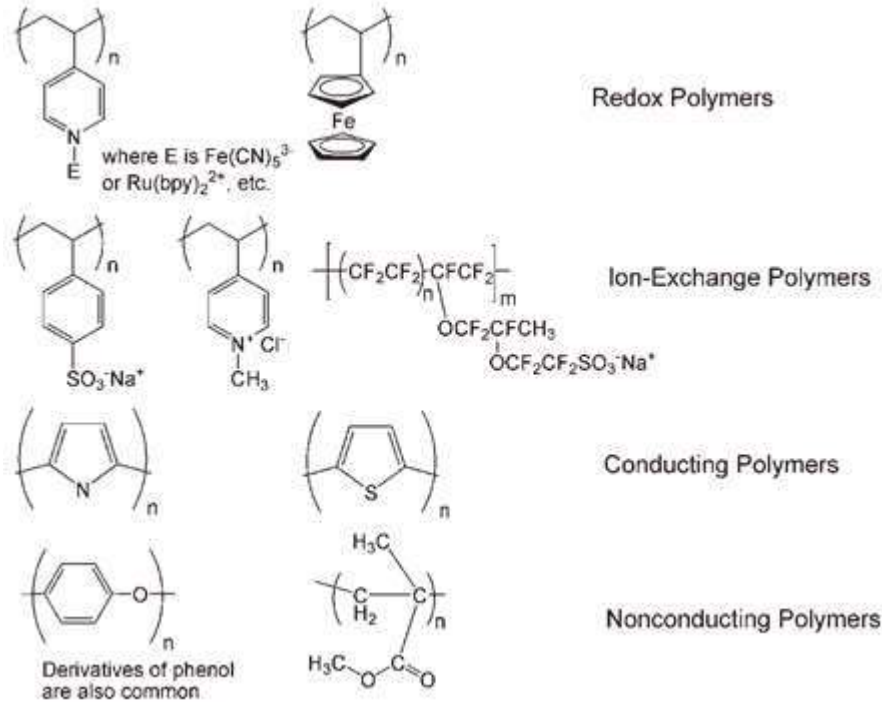
¹⁹⁸ M. Kavanoz, H. Gülce, A. Yildiz, *Turk. J. Chem.* 28, 287–297 (2004).

¹⁹⁹ M. Yuqing, C. Jianrong, W. Xiaohua, *Trends Biotechnol.* 22, 227–231 (2004).

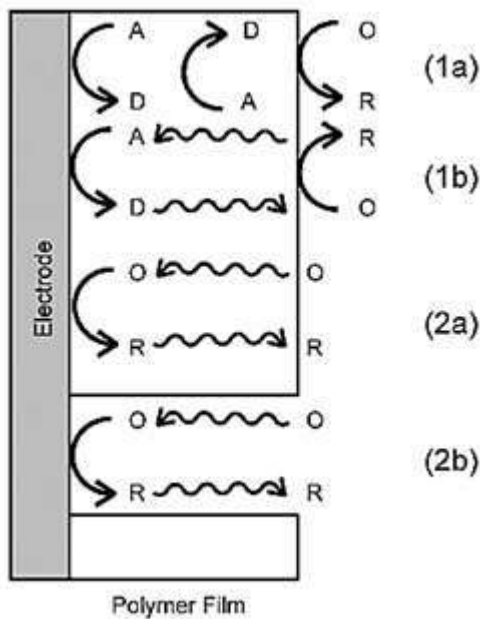
²⁰⁰ A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2001.

٧.١.٢.١ بوليمرات الأكسدة والاختزال (Redox Polymers)

تحتوي بوليمرات الأكسدة والاختزال (Redox Polymers) والبوليمرات المشتركة (Co-polymers) على جزيئات نشطة كهروكيميائياً (Redox-active Molecules) مدمجة تساهمياً في البوليمر. كل موقع أكسدة واختزال (Redox Site) قادر على تبادل الإلكترونات مع مواقع أخرى داخل البوليمر أو مع جزيئات ضيفة، كما هو موضح في الشكل ١٧A.



الشكل ٧.١٥: أمثلة للبوليمرات الشائعة المستخدمة لتعديل الأقطاب.



الشكل ٧.١٦: رسم توضيحي لأربعة أنماط لنقل

الإلكترون في الأقطاب المعدلة بالبوليمرات. (يُظهر آليات

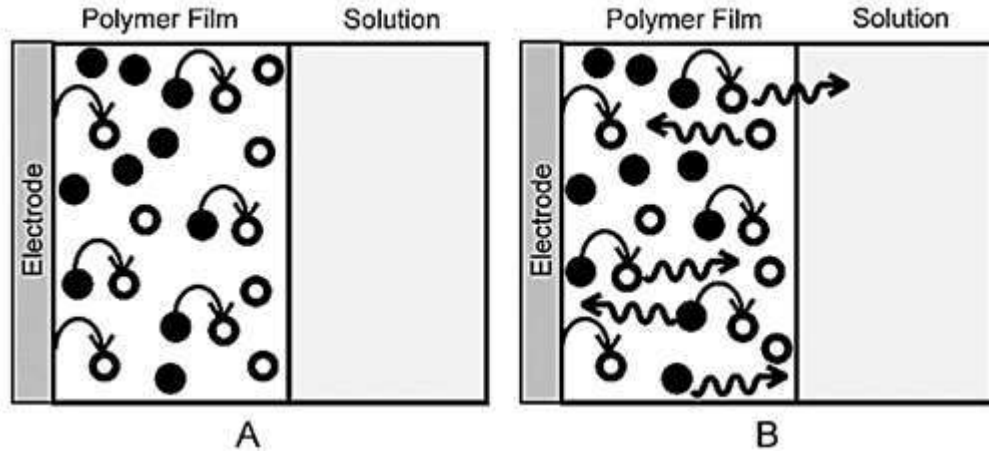
مثل قفز الإلكترون - Electron Hopping، وانتشار

الجزيئات الحرة - Diffusion of Free

Molecules، والانتشار الكيميائي عبر الطبقة -

(Permeation through the Layer).

عادةً ما تشارك فقط المواقع القريبة من الواجهة البينية للمحلول-البوليمر (Solution-polymer Interface) في نقل الإلكترون مع أزواج الأكسدة والاختزال القائمة على المحلول. ومع ذلك، يحدث نقل الإلكترون مع الركيزة (Substrate) فقط في المواقع المثبتة القريبة من الواجهة البينية للبوليمر-الركيزة (Polymer-substrate Interface). وبالتالي، يتم اشتقاق إشارة تحليلية (Analytical Signal) من الإلكترونات التي يتم نقلها (Shuttled) بكفاءة عن طريق قفز الإلكترون (Electron Hopping) عبر الفيلم البوليمري. لقد ساهمت الطبيعة الممتدة لشبكة قفز الإلكترون هذه بشكل كبير في فهمنا للشبكات العصبية والأنظمة البيولوجية الأخرى.



الشكل ٧.١٧: تمثيل تخطيطي للعمليات التي تحدث في فيلم بوليمري يحتوي على أكسدة واختزال يتكون من (A) بوليمر أكسدة واختزال و (B) بوليمر تبادل أيوني مملوء بجزيئات أكسدة واختزال حرة.

يتم إجراء تخليق بوليمرات الأكسدة والاختزال (Synthesis of Redox Polymers) عموماً قبل الترسيب. أولاً، يتم تخليق بوليمر عن طريق التكثيف (Condensation) أو بلمرة الإضافة (Addition Polymerization) مع مونومر واحد على الأقل يكون نشطاً كهروكيميائياً (Redox-active). يتم تثبيت البوليمر على الركيزة عن طريق الطلاء بالغمس (Dip-coating)، أو الصب بالإسقاط (Drop-casting)، أو الطلاء بالدوران (Spin-coating). يجب تطبيق هذه الإجراءات بعناية إذا كانت هناك حاجة لأفلام متجانسة (Homogeneous) وخالية من الثقوب (Pinhole Free).

يمكن أيضاً ربط بوليمرات الأكسدة والاختزال تساهمياً (Covalently Coupled) بسطح الركيزة. يتم ربط فيلم بوليمري مُشكّل مسبقاً تساهمياً بالركيزة عن طريق تفاعل المواقع النشطة (Active Sites) على السطح والمجموعات الوظيفية (Functional Groups) داخل البوليمر. الميزة الرئيسية لطريق التخليق الثاني هذا هي الاستقرار (Stability) الذي يوفره تثبيت البوليمر.

تتضمن أحداث نقل الإلكترون (Electron Transfer Events) داخل هذه الفئة من الأقطاب المعدلة تحويل جزيء بين حالات الأكسدة المستقرة (Stable Oxidation States)؛ وبالتالي، يجب تحقيق نقل الأيونات المضادة (Transport of Counter-ions) داخل الفيلم للحفاظ على حيادية الشحنة (Electroneutrality). غالباً ما يكون قفز الإلكترون (Electron Hopping) بين مراكز الأكسدة والاختزال (Redox Centers) محدوداً بمعدل نقل الأيونات (Ion Transport). على الرغم من أن التحكم في التباعد (Spacing) بين مراكز الأكسدة والاختزال داخل البوليمر قد يوفر مزايا تجريبية، يجب التغلب على قيود نقل الأيونات. ونتيجة لذلك، لا

يُلاحظ قفز إلكترون ممتد (Extended Electron Hopping) كبير إلا عندما تكون مواقع الأكسدة والاختزال المتقاربة (Closely Spaced) وسريعة التفاعل موجودة في الفيلم. والجانب السلبي الرئيسي لأقطاب بوليمرات الأكسدة والاختزال (Redox Polymer Electrodes)، سواء في الدراسات الأساسية أو التحليل الكيميائي، ينبع من صعوبة التحكم في تركيز والتنظيم المكاني (Controlling the Concentration and Spatial Organization) لمواقع الأكسدة والاختزال داخل الفيلم. كان الاستخدام الرئيسي للأقطاب المعدلة ببوليمرات الأكسدة والاختزال في الدراسات الأساسية لآليات نقل الإلكترون (Electron Transfer Mechanisms). تُستخدم هذه الأقطاب أيضاً كـ أجهزة استشعار كهروكيميائية (Electrochemical Sensor Devices)، ولكن على نطاق أكثر محدودة. يمكن التغلب على العديد من هذه القيود باستخدام بوليمرات التبادل الأيوني (Ion-exchange Polymers)، كما هو موضح أدناه.

٧.١.٢.٢ بوليمرات التبادل الأيوني (Ion-exchange Polymers)

تُعد بوليمرات التبادل الأيوني (Ion-exchange Polymers) طريقة قوية وأنيقة للتغلب على القيود التي تواجهها بوليمرات الأكسدة والاختزال. يمكن بناء هذه الفئة من الأقطاب المعدلة باستخدام أي بوليمر ذي خصائص تبادل أيوني (Ion-exchange Properties) عن طريق تبادل الأيون المضاد الأصلي (Native Counter-ion) بـ أيون نشط كهروكيميائياً (Electroactive Ion) مشحون بشكل مناسب. يعمل هذا الأيون كموقع لنقل الإلكترون (Electron Transfer Site) داخل الفيلم وعلى سطحه. والنتيجة هي طبقة لديها القدرة على نقل الإلكترونات (Transport Electrons) كما هو موضح في الشكل B1٧.

على النقيض من بوليمرات الأكسدة والاختزال، يمكن للجزيئات النشطة كهروكيميائياً أن تنتشر (Diffuse) بين مواقع التبادل الأيوني (Ion-exchange Sites) على البوليمر، مما ينتج عنه عدد من المزايا:

- لا يحتاج العمود الفقري للبوليمر (Polymer Backbone) إلى المرونة (Flex) لنقل إلكترون فعال كما هو الحال في فيلم بوليمر الأكسدة والاختزال، وبالتالي يحدث النقل بمعدل أسرع بكثير.
- يمكن التحكم بسهولة في تركيز مواقع الأكسدة والاختزال (Concentration of Redox Sites) في الفيلم من خلال عملية التبادل الأيوني.

• يتم تخفيف متطلبات جزيء الأكسدة والاختزال بشكل كبير (يمكن استخدام أي أيون نشط كهروكيميائياً). ومع ذلك، فإن الأيون النشط (Active Ion) عرضة للترشيح (Leaching) من بوليمر التبادل الأيوني. يمكن عادةً التغلب على هذا التعقيد عن طريق إضافة كمية صغيرة من الأيون المرتبط إلى المحلول الملامس.

يتضمن تحضير الأقطاب المعدلة ببوليمر الأكسدة والاختزال ذي التبادل الأيوني (Ion-exchange Redox Polymer) عادةً خطوتين: يتم تثبيت بوليمر تبادل أيوني مُشكّل مسبقاً (مثل Nafion®) على سطح القطب من خلال الصب بالإسقاط (Drop-casting)، أو الطلاء بالدوران (Spin-coating)، أو الطلاء بالغمس (Dip-coating). يتم تبادل الأيون المطلوب للأكسدة والاختزال (الذي يحمل الشحنة المناسبة) إلى داخل البوليمر. وبالتالي، يتيح اختلاف هوية البوليمر (Polymer Identity) استخدام جزيئات أكسدة واختزال كاتيونية (Cationic) أو أنيونية (Anionic).

إن سهولة التحضير وتنوع الأيونات النشطة كهروكيميائياً تجعل بوليمرات التبادل الأيوني ملائمة للدراسات الأساسية لآليات نقل الإلكترون (Fundamental Studies of Electron Transfer Mechanisms). كان التباين المنهجي في تركيز (الكثافة الفعالة) لمواقع الأكسدة والاختزال داخل الطلاء مفيداً في بناء نماذج قفز الإلكترون (Electron Hopping Models). تعتمد هذه النماذج على المعدل الظاهري لانتشار الإلكترون (Electron Diffusion) عبر الفيلم. نظراً لأن مراكز الأكسدة والاختزال قادرة على الانتشار داخل البوليمر، فإن المعدل الظاهري يرتبط بـ معاملين (Two Parameters): انتشار جزيء الأكسدة والاختزال (Redox Molecule) ومعدل التبادل الذاتي للإلكترون (Rate of Electron Self-exchange). يمكن أيضاً استخدام بوليمرات التبادل الأيوني على أسطح الأقطاب لأداء مهام عملية، مثل التركيز المسبق (Preconcentration) لجزيئات التحليل الأيونية، ووساطة نقل الإلكترون (Electron Transfer) (Mediation).

٧.١.٢.٣ البوليمرات الموصلة كهربائياً (Electrically Conductive Polymers)

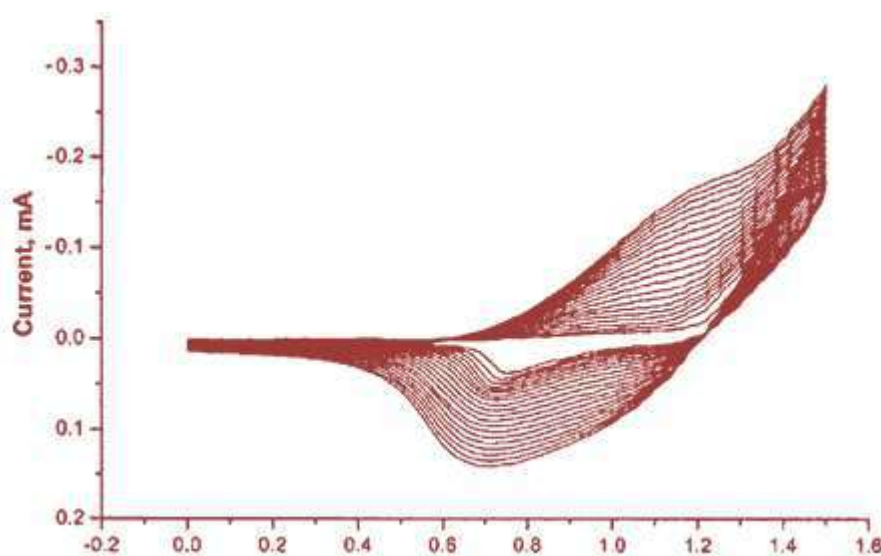
تتضمن الفئة الثالثة من الأقطاب المعدلة بالبوليمرات تلك المشتقة من البوليمرات الموصلة كهربائياً (Electrically Conductive Polymers). تحتوي هذه المواد على خصائص هيكلية خاصة (Special Structural Properties) (مثل روابط π المقترنة للغاية - π bonds Highly Conjugated) التي تسهل توصيل الإلكترونات (Conduction of Electrons) من خلال نطاقات إلكترونية غير متمركزة (Delocalized Electronic Bands) (٢٠١). ولذلك، تحدث آلية نقل الإلكترون عن طريق حركة الإلكترونات عبر حالات الطاقة الإلكترونية المتداخلة وغير المشغولة (Overlapping and Unoccupied Electronic Energy States). تتمتع البوليمرات الموصلة بالعديد من السمات الإيجابية، خاصة فيما يتعلق بتركيبها وتطبيقها. عادة ما تكون الموصلية الجوهرية (Intrinsic Conductivity) للعديد من البوليمرات الموصلة في نطاق أشباه الموصلات (Semiconducting Range) (10^{-14} — 10^2 M⁻¹ cm⁻¹). غالباً ما يتم تطعيم (Doped) البوليمر لزيادة الموصلية إلى النطاق المرتبط بالمواد المعدنية (Metallic Materials) (1 — 10^5 M⁻¹ cm⁻¹) (٢٠٢). يتم تحقيق التطعيم (Doping) عن طريق حقن شحنة موجبة أو سالبة (Injection of Positive or Negative Charge) باستخدام كواشف كيميائية أو تفاعلات كهروكيميائية، مما يؤدي إلى إنشاء حاملات شحنة (Charge carriers) على شكل إلكترونات زائدة (Excess Electrons) أو فجوات (Holes). يتم أيضاً دمج أيونات صغيرة أثناء التطعيم للحفاظ على حيادية الشحنة (Electroneutrality).

على الرغم من إمكانية صنع البوليمرات الموصلة بمجموعة متنوعة من الطرق، فإن البلمرة الكهربائية (Electropolymerization) هي إلى حد بعيد الطريقة الأكثر ملاءمة في بناء قطب معدل بالبوليمر. يتقدم التفاعل عن طريق تفاعل كهروكيميائي (Electrochemical Reaction) على سطح القطب، مما يؤدي إلى تثبيت فيلم بوليمري (Immobilization of a Polymer Film).

²⁰¹ H. S. Nalwa, Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1997.

²⁰² J.-C. Vidal, E. Garcia-Ruiz, J.-R. Castillo, Microchim. Acta 143, 93–111 (2003).

على سبيل المثال، يوضح الشكل ١٨ منحنيات فولتامترية دورية (Cyclic Voltammogram) لـ البلمرة الكهربية (Electropolymerization) لمادة الفلورين (Fluorene). تظهر القمم في كل منحنى ترسيب طبقة إضافية من بولي فلورين (Polyfluorene). يمكن أن تزيد أو تنقص تيارات الذروة (Peak Currents) أثناء البلمرة الكهربية لأنواع مختلفة من البوليمرات مع كل مسح متتالي اعتماداً على خصائص نقل الإلكترون (Electron Transfer) للبوليمر ومعدل الترسيب (٢٠٣).



الشكل ١٨. مخطط فولتاممي دوري لفلورين بتركيز ٠.٠١٠ مولار في رباعي فلورو بورات رباعي بوتيل الأمونيوم بتركيز ٠.٢٠ مولار في أسيتونتريل عند قطب كهربائي عامل من البلاتين، بمعدل مسح ١٠٠ ملي فولت/ثانية.

تتبع المزايا التي توفرها البلمرة الكهربية (Electropolymerization) من تعدد الاستخدامات (Versatility) والملاءمة (Convenience) اللذين يوفرهما التفاعل المباشر للمونومر عند سطح القطب. علاوة على ذلك، بعد التكوين على سطح القطب، يمكن بسهولة التحكم في حقن الشحنة (Charge Injection) (التطعيم - Doping) وتحسينه باستخدام برامج الجهد (Potential Programs) و/أو تغيير هوية الإلكتروليت (Electrolyte) (Identity). تشمل المزايا الأخرى التحكم السهل والقابل للتكرار في سُمك الفيلم (Film Thickness) والقدرة على استخدام هندسات أقطاب متنوعة (Diverse Electrode Geometries) وتكوين أفلام سميكة (Thick Films) (تصل إلى حوالي 1 μ m). تعتبر ظروف المحلول المطلوبة للتخليق معتدلة (Mild) بشكل غير عادي، مما يسمح باحتجاز الجزيئات البيولوجية (Entrapment of Biological Molecules) مع الحفاظ على نشاطها. كان الاستخدام الأكثر شيوعاً للأقطاب المعدلة بالبوليمرات الموصلة (Conductive Polymer Modified Electrodes) في بناء أقطاب المستشعرات (Sensor Electrodes). يمكن أن تكون هذه الأقطاب انتقائية (Selective) وحساسة (Sensitive) للغاية، ومصممة لتعزيز تحليل العديد من الكيانات الجزيئية المختلفة. وبالتالي، تم استهداف العديد من الأنواع غير العضوية والعضوية والبيولوجية المختلفة.

²⁰³ H. S. Sharma, S.-M. Park, J. Electrochem. Soc. 151, E61–E68 (2004).

٧.١.٢.٤ البوليمرات غير الموصلة (Nonconductive Polymers)

لا تشارك البوليمرات غير الموصلة (Nonconducting Polymers) في تفاعلات نقل الإلكترون (Electron Transfer Reactions)، وبالتالي فهي تعمل على التخميل (Passivating) بشكل جزئي أو كلي. ومع ذلك، فإن هذه البوليمرات مفيدة في بناء أفلام ذات نفاذية انتقائية (Permselective Films). يتم ترسيب هذه الأفلام على سطح الركيزة بنفس طرق البوليمرات الأخرى: الطلاء بالغمس (Dip-coating)، أو الطلاء بالدوران (Spin-coating)، أو الصب بالإسقاط (Drop-casting)، أو البلمرة الكهربائية (Electropolymerization). النهج الأكثر أناقة وفائدة لبناء قطب معدل انتقائي للغاية (Highly Selective Modified Electrode) باستخدام فيلم بوليمر غير موصل هو البصم الجزيئي (Molecular Imprinting).

تتميز الأفلام البوليمرية ذات البصم الجزيئي (Molecularly Imprinted Polymer Films) بإضافة جزيء التعرف (Recognition Molecule) إلى محلول البلمرة (٢٠٤-٢٠٥). أثناء تفاعل المونومر، يصبح جزيء التعرف محتجزاً داخل البوليمر المشكّل حديثاً. بعد البلمرة، يتم إزالة جزيء التعرف، مما ينتج عنه فراغات هيكلية (Structural Voids) لها هيكل مكمل (Complementary) لجزيء التعرف.

على الرغم من إمكانية صنع الأقطاب المعدلة بالبوليمرات ذات البصم (Imprinted Polymer Modified Electrodes) باستخدام قالب بوليمري غير موصل، فإن عملية البصم هي عملية عامة (Generic)؛ يمكن، من حيث المبدأ، استخدام أي نوع من البوليمرات.

إن البروتوكولات التركيبية اللازمة لإنتاج بوليمرات مبصومة (Imprinted Polymers) ليست بسيطة. ومع ذلك، فإن البناء الناجح لقطب معدل بـ بوليمر مبصوم هو أمر مجزٍ للغاية: قد يكون من الممكن الحصول على مواقع ذات انجذاب (Sites Having Affinities) مماثل للأجسام المضادة. بخلاف عناصر التعرف البيولوجي (Biorecognition Elements) الحالية، يظل انتقائية الطبقة المبصومة (Selectivity of the Imprinted Layer) عالية في مجموعة متنوعة من البيئات. ينتج هذا الاستقرار (Stability) عن الطبيعة المتينة للمواد البوليمرية. في الآونة الأخيرة، يتم استخدام الأساليب التوليفية (Combinatorial Approaches) لتحسين البروتوكولات التركيبية من أجل التغلب على التحديات التركيبية لإنشاء هذه الأفلام.

٧.١.٢.٥ الأقطاب المعدلة بالحمض النووي (modified electrodes DNA)

يُستخدم الحمض النووي الريبوزي منقوص الأكسجين (Deoxyribonucleic Acid - DNA) بشكل متزايد لأغراض التعرف الجزيئي (Molecular Recognition) (٢٠٦-٢٠٧). لذلك، تُعد الأقطاب المعدلة بـ DNA مفيدة في بناء المستشعرات التحليلية الكهربائية (Electroanalytical Sensors). ستكون التحليلات (Analytes)، بما في ذلك المواد المسرطنة (Carcinogens)، والأدوية (Drugs)، والملوثات المفطرة (Mutagenic Pollutants) ذات انجذاب الارتباط العالي (High Binding Affinities) لـ DNA، مهمة في اختبار عينات الماء، والغذاء، والتربة، والنباتات.

²⁰⁴ S. A. Piletsky, A. P. F. Turner, *Electroanalysis* 14, 317–323 (2002).

²⁰⁵ K. Haupt, K. Mosbach, *Chem. Rev.* 100, 2495–2504 (2000).

²⁰⁶ N. D. Popovich, H. H. Thorp, *Electrochem. Soc. Interface* 11, 30–34 (2002).

²⁰⁷ M. Mascini, I. Palchetti, G. Marrazza, *Fresenius J. Anal. Chem.* 369, 15–22 (2001).

يمكن الكشف عن الجزيئات النشطة كهروكيميائياً (Electroactive Molecules) مباشرة عند الارتباط بـ DNA المرتبط بسطح القطب. يمكن تحقيق الكشف غير المباشر (Indirect Detection) للجزيئات غير النشطة كهروكيميائياً (Electroinactive Molecules) عن طريق مراقبة التغيرات في الإشارة المنسوبة إلى DNA المرتبط. يمكن أيضاً استخدام المستشعرات للكشف عن التسلسلات الجينية (Gene Sequences) مثل الطفرات المرتبطة بالأمراض البشرية. يمكن العثور على مزيد من المعلومات حول الأقطاب المعدلة بـ DNA، بما في ذلك التصنيع (أي، تثبيت DNA باستخدام العديد من التقنيات التي تمت مناقشتها أعلاه) والتطبيق في المراجع (٢٠٨).

الاستنتاجات والتوقعات (CONCLUSIONS AND PROSPECTS)

تشمل خصائص الأقطاب المعدلة كيميائياً (Chemically Modified Electrodes) التي دفعت تطورها: زيادة الانتقائية والحساسية (Increased Selectivity and Sensitivity)، والاستقرار الكيميائي والكهروكيميائي (Chemical and Electrochemical Stability)، ونوافذ الجهد القابلة للاستخدام الأكبر (Larger Usable Potential Windows)، ومقاومة التوسُّخ (Resistance to Fouling). ستظل الأقطاب المعدلة كيميائياً أدوات مهمة في العلوم التطبيقية والأساسية. ازدهر هذا المجال عند تطوير فهم على المستوى الجزيئي (Molecular-level Understanding) لتخليق وتوصيف الهياكل البينية (Interfacial Architectures). وسيستمر هذا التطور مع تطوير تقنيات توصيف السطح (Surface Characterization Techniques) الجديدة والمحسنة. ومع ذلك، لا تزال هناك تحديات في البناء الناجح للأقطاب المعدلة؛ خاصة الحاجة إلى تقدم في فهمنا لخفايا عمليات تكوين الطبقة المضافة (Subtleties of Adlayer Formation) (Processes) وآليات نقل الإلكترون الأساسية (Fundamental Electron Transfer Mechanisms) ذات الصلة.

المراجع الأكاديمية (References - Cont.)

1. Durst, R. A., Bäumer, A. J., Murray, R. W., et al. (1997). *Pure and Applied Chemistry*, 69, 1317–1323.
2. Kutner, W., Wang, J., L'Her, M., & Buck, R. P. (1998). *Pure and Applied Chemistry*, 70, 1301–1318.
3. Martin, C. R., & Foss, C. A., Jr. (1996). Chemically Modified Electrodes. In P. T. Kissinger & W. R. Heineman (Eds.), *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry* (2nd ed.). New York: Marcel Dekker.
4. Murray, R. W. (1992). Molecular Design of Electrode Surfaces. In J. W. H. Saunders & A. Weissberger (Eds.), *Techniques of Chemistry* (Vol. 22). New York: John Wiley and Sons.
5. Murray, R. W. (1984). Chemically Modified Electrodes. In A. J. Bard (Ed.), *Electroanalytical Chemistry* (Vol. 13, pp. 191–368). New York: Marcel Dekker.
6. Ulman, A. (1991). *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. San Diego: Academic Press.

²⁰⁸ J. Wang, G. Rivas, X. Cai, E. Palecek, P. Nielsen, H. Shiraishi, N. Dontha, D. Luo, C. Parrado, M. Chicharro, P. A. M. Farias, F. S. Valera, D. H. Grant, M. Ozsoz, M. N. Flair, *Anal. Chim. Acta* 347, 1–8 (1997).

7. Walcarius, A. (2003). Implication of Zeolite Chemistry in Electrochemical Science. In S. M. Auerbach et al. (Eds.), *Handbook of Zeolite Science and Technology* (pp. 721–783). New York: Marcel Dekker.
8. Petty, M. C. (1996). *Langmuir-Blodgett Films: An Introduction*. New York: Cambridge University Press.
9. Karweik, D. H., Miller, C. W., Porter, M. D., & Kuwana, T. (1982). *Surface Analysis* (pp. 89–119). ACS Conference Proceedings.
10. Cox, J. A., Tess, M. E., & Cummings, T. E. (1996). *Reviews in Analytical Chemistry*, 15, 173–223.
11. Finklea, H. O. (1996). Electrochemistry of Organized Monolayers of Thiols. In A. J. Bard & I. Rubinstein (Eds.), *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances* (Vol. 19, pp. 109–335). New York: Marcel Dekker.
12. McCreery, R. L., & Cline, K. K. (1996). Carbon Electrodes. In *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry* (2nd ed.). New York: Marcel Dekker.
13. McCreery, R. L. (1984). Carbon Electrodes: Structural Effects on Electron Transfer Kinetics. In A. J. Bard (Ed.), *Electroanalytical Chemistry* (Vol. 17, pp. 191–368). New York: Marcel Dekker.
14. Blodgett, K. B. (1934). *Journal of the American Chemical Society*, 56, 495.
15. Blodgett, K. B. (1935). *Journal of the American Chemical Society*, 57, 1007–1022.
16. Mäikiä, A., Liljeroth, P., & Kontturi, K. (2001). *Analytical Sciences*, 17, i345–i348.
17. Gong, J., & Lin, X. (2004). *Electrochimica Acta*, 49, 4351–4357.
18. Ferreira, M., Dinelli, L. R., Wohnrath, K., et al. (2004). *Thin Solid Films*, 446, 301–306.
19. Miyahara, T., & Kurihara, K. (2004). *Journal of the American Chemical Society*, 126, 5684–5685.
20. Roberts, G. G. (1985). *Advances in Physics*, 34, 475–512.
21. Goldenberg, L. M., Petty, M. C., & Monkman, A. P. (1994). *Journal of the Electrochemical Society*, 141, 1573–1576.
22. Goldenburg, L. M. (1994). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 379, 3–19.
23. Ram, M. K., Sundaresan, N. S., & Malhotra, B. D. (1993). *Journal of Physical Chemistry*, 97, 11580–11582.
24. Hubbard, A. T. (1988). *Chemical Reviews*, 88, 633–656.
25. Love, J. C., Estroff, L. A., Kriebel, J. K., Nuzzo, R. G., & Whitesides, G. M. (2005). *Chemical Reviews*, 105, 1103–1169.
26. Bain, C. D., Biebuyck, H. A., & Whitesides, G. M. (1989). *Langmuir*, 5, 723–727.
27. Nuzzo, R. G., & Allara, D. L. (1983). *Journal of the American Chemical Society*, 105, 4481–4483.
28. Nuzzo, R. G., Fusco, F. A., & Allara, D. L. (1987). *Journal of the American Chemical Society*, 109, 2358–2368.
29. Porter, M. D., Bright, T. B., Allara, D. L., & Chidsey, C. E. D. (1987). *Journal of the American Chemical Society*, 109, 3559–3568.
30. Laibinis, P. E., Whitesides, G. M., et al. (1991). *Journal of the American Chemical Society*, 113, 7152–7167.
31. Walczak, M. M., Chung, C., Stole, S. M., et al. (1991). *Journal of the American Chemical Society*, 113, 2370–2378.
32. Demoz, A., & Harrison, D. J. (1993). *Langmuir*, 9, 1046–1050.
33. Troughton, E. B., et al. (1988). *Langmuir*, 4, 365–385.
34. Mallouk, T. E., et al. (1988). *Journal of Physical Chemistry*, 92, 2597–2601.
35. Mallouk, T. E., et al. (1988). *Journal of the American Chemical Society*, 110, 618–620.
36. Steiner, U. B., Caseri, W. R., & Suter, U. W. (1992). *Langmuir*, 8, 2771–2777.
37. Ontko, A. C., & Angelici, R. J. (1998). *Langmuir*, 14, 1684–1691.
38. Ontko, A. C., & Angelici, R. J. (1998). *Langmuir*, 14, 3071–3078.
39. Robertson, M. J., & Angelici, R. J. (1994). *Langmuir*, 10, 1488–1492.
40. Shih, K.-C., & Angelici, R. J. (1995). *Langmuir*, 11, 2539–2546.
41. Hickman, J. J., et al. (1989). *Journal of the American Chemical Society*, 111, 7271–7272.

42. Auer, F., Sellergren, B., Swietlow, A., & Offenhauser, A. (2000). *Langmuir*, 16, 5936–5944.
43. Ulman, A. (1996). *Chemical Reviews*, 96, 1533–1554.
44. Flink, S., van Veggel, F. C. J. M., & Reinhoudt, D. N. (2001). *Sensors Update*, 8, 3–19.
45. Schreiber, F. (2004). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16, R881–R900.
46. Sandhyarani, N., & Pradeep, T. (2003). *International Reviews in Physical Chemistry*, 22, 221–262.
47. Camillone, N., III. (2004). *Langmuir*, 20, 1199–1206.
48. Hahner, G., Wöll, C., Buck, M., & Grunze, M. (1993). *Langmuir*, 9, 1955–1958.
49. Qu, D., & Morin, M. (2002). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 524–525, 77–80.
50. Zhong, C.-J., Woods, N. T., Dawson, G. B., & Porter, M. D. (1999). *Electrochemistry Communications*, 1, 17–21.
51. Subramanian, R., & Lakshminarayanan, V. (2000). *Electrochimica Acta*, 45, 4501–4509.
52. Cohen-Atiya, M., & Mandler, D. (2003). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 550–551, 267–276.
53. Pan, W., Durning, C. J., & Turro, N. J. (1996). *Langmuir*, 12, 4469–4473.
54. Karpovich, D. S., & Blanchard, G. J. (1994). *Langmuir*, 10, 3315–3322.
55. Bain, C. D., & Whitesides, G. M. (1989). *Journal of the American Chemical Society*, 111, 7164–7175.
56. Poirier, G. E., & Pylant, E. D. (1996). *Science*, 272, 1145–1148.
57. Byloos, M., Al-Maznai, H., & Morin, M. (2001). *Journal of Physical Chemistry B*, 105, 5900–5905.
58. Teuscher, J. H., et al. (1997). *Faraday Discussions*, 107, 399–416.
59. Widrig, C. A., Chung, C., & Porter, M. D. (1991). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 310, 335–359.
60. Walczak, M. M., et al. (1991). *Langmuir*, 7, 2687–2693.
61. Zhong, C.-J., Brush, R. C., Andregg, J., & Porter, M. D. (1999). *Langmuir*, 15, 518–525.
62. Chidsey, C. E. D., & Loiacono, D. N. (1990). *Langmuir*, 6, 682–691.
63. Widrig, C. A., Alves, C. A., & Porter, M. D. (1991). *Journal of the American Chemical Society*, 113, 2805–2810.
64. Zhong, C.-J., & Porter, M. D. (1995). *Analytical Chemistry*, 67, 709A–715A.
65. Miller, C., Cuendet, P., & Grätzel, M. (1991). *Journal of Physical Chemistry*, 95, 877–886.
66. Miller, C., & Grätzel, M. (1991). *Journal of Physical Chemistry*, 95, 5225–5233.
67. Terrettaz, S., et al. (1995). *Journal of Physical Chemistry*, 99, 11216–11224.
68. Becka, A. M., & Miller, C. J. (1992). *Journal of Physical Chemistry*, 96, 2657–2668.
69. Becka, A. M., & Miller, C. J. (1993). *Journal of Physical Chemistry*, 97, 6233–6239.
70. Smalley, J. F., et al. (1995). *Journal of Physical Chemistry*, 99, 13141–13149.
71. Sumner, J. J., Weber, K. S., Hockett, L. A., & Creager, S. E. (2000). *Journal of Physical Chemistry B*, 104, 7449–7454.
72. Weber, K., Hockett, L., & Creager, S. (1997). *Journal of Physical Chemistry B*, 101, 8286–8291.
73. Davis, F., & Stirling, C. J. M. (1996). *Langmuir*, 12, 5365–5374.
74. Weissner, M., et al. (1997). *Sensors and Actuators B: Chemical*, 38–39, 58–67.
75. Downard, A. J. (2000). *Electroanalysis*, 12, 1085–1096.
76. Yacynych, A. M., & Kuwana, T. (1978). *Analytical Chemistry*, 50, 640–645.
77. Evans, J. F., & Kuwana, T. (1977). *Analytical Chemistry*, 49, 1632–1635.
78. Evans, J. F., Kuwana, T., Henne, M. T., & Royer, G. P. (1977). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 80, 409–416.
79. Lin, A. W. C., Yeh, P., Yacynych, A. M., & Kuwana, T. (1977). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 84, 411–419.
80. Barbier, B., Pinson, J., Desarmot, M., & Sanchez, M. (1990). *Journal of the Electrochemical Society*, 137, 1757–1764.
81. Deinhammer, R. S., Ho, M., Andregg, J. W., & Porter, M. D. (1994). *Langmuir*, 10, 1306–1313.

82. Andrieux, C. P., Gonzalez, F., & Savéant, J.-M. (1997). *Journal of the American Chemical Society*, 119, 4292–4300.
83. Delamar, M., Hitmi, R., Pinson, J., & Savéant, J. M. (1992). *Journal of the American Chemical Society*, 114, 5883–5884.
84. Kariuki, J. K., & McDermott, M. T. (1999). *Langmuir*, 15, 6534–6540.
85. Allongue, P., Delamar, M., et al. (1997). *Journal of the American Chemical Society*, 119, 201–207.
86. Kariuki, J. K., & McDermott, M. T. (2001). *Langmuir*, 17, 5947–5951.
87. Anariba, F., DuVall, S. H., & McCreery, R. L. (2003). *Analytical Chemistry*, 75, 3837–3844.
88. Liu, Y.-C., & McCreery, R. L. (1995). *Journal of the American Chemical Society*, 117, 11254–11259.
89. Downard, A. J., & Prince, M. J. (2001). *Langmuir*, 17, 5581–5586.
90. Yang, H.-H., & McCreery, R. L. (1999). *Analytical Chemistry*, 71, 4081–4087.
91. Anariba, F., Steach, J. K., & McCreery, R. L. (2005). *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 11163–11172.
92. Downard, A. J., Roddick, A. D., & Bond, A. M. (1995). *Analytica Chimica Acta*, 317, 303–310.
93. Harnisch, J. A., Gazda, D. B., Andregg, J. W., & Porter, M. D. (2001). *Analytical Chemistry*, 73, 3954–3959.
94. Fitch, A. (1990). *Clays and Clay Minerals*, 38, 391–400.
95. Macha, S. M., & Fitch, A. (1998). *Mikrochimica Acta*, 128, 1–18.
96. Bard, A. J., & Mallouk, T. (1992). Electrodes Modified with Clays and Zeolites. In R. W. Murray (Ed.), *Molecular Design of Electrode Surfaces* (Vol. 22, pp. 271–312). New York: John Wiley & Sons.
97. Navrátilová, Z., & Kula, P. (2003). *Electroanalysis*, 15, 837–846.
98. Zen, J.-M., & Kumar, A. S. (2004). *Analytical Chemistry*, 76, 205A–211A.
99. Velde, B. (Ed.). (1995). *Clay and the Environment: Origin and Mineralogy of Clays*. Berlin: Springer-Verlag.
100. Ghosh, P. K., & Bard, A. J. (1983). *Journal of the American Chemical Society*, 105, 5691–5693.
101. Baker, M. D., & Senaratne, C. (1992). *Analytical Chemistry*, 64, 697–700.
102. Rolison, D. R. (1990). *Chemical Reviews*, 90, 867–878.
103. Rolison, D. R., & Bessel, C. A. (2000). *Accounts of Chemical Research*, 33, 737–744.
104. Rolison, D. R., Nowak, R. J., Welsh, T. A., et al. (1991). *Talanta*, 38, 27–35.
105. Walcarius, A. (1996). *Electroanalysis*, 8, 971–986.
106. Walcarius, A. (1999). *Analytica Chimica Acta*, 384, 1–16.
107. Dwyer, J., & Dyer, A. (1984). *Chemistry and Industry*, (7), 237–240.
108. Dwyer, J. (1984). *Chemistry and Industry*, (7), 258–269.
109. Dyer, A. (1984). *Chemistry and Industry*, (7), 241–245.
110. Rees, L. V. C. (1984). *Chemistry and Industry*, (7), 252–257.
111. Townsend, R. P. (1984). *Chemistry and Industry*, (7), 246–251.
112. Newsam, J. M. (1986). *Science*, 231, 1093–1099.
113. Lev, O., Wu, Z., Bharathi, S., et al. (1997). *Chemistry of Materials*, 9, 2354–2375.
114. Collinson, M. M., & Howells, A. R. (2000). *Analytical Chemistry*, 72, 702A–709A.
115. Walcarius, A. (1998). *Electroanalysis*, 10, 1217–1235.
116. Wang, Q., Lu, G., & Yang, B. (2004). *Langmuir*, 20, 1342–1347.
117. Adhikari, B., & Majumdar, S. (2004). *Progress in Polymer Science*, 29, 699–766.
118. Yuqing, M., Jianrong, C., & Xiaohua, W. (2004). *Trends in Biotechnology*, 22, 227–231.
119. Park, J.-K., et al. (1998). *Biosensors and Bioelectronics*, 13, 1187–1195.
120. Ciszewski, A., & Milczarek, G. (2003). *Talanta*, 61, 11–26.

121. Kavanoz, M., Gülce, H., & Yildiz, A. (2004). *Turkish Journal of Chemistry*, 28, 287–297.
122. Chidsey, C. E. D., & Murray, R. W. (1986). *Science*, 231, 25–31.
123. Faulkner, L. R. (1984). *Chemical & Engineering News*, 62, 28–45.
124. Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2nd ed.). New York: John Wiley & Sons.
125. Nalwa, H. S. (1997). *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*. New York: John Wiley & Sons.
126. Vidal, J.-C., Garcia-Ruiz, E., & Castillo, J.-R. (2003). *Mikrochimica Acta*, 143, 93–111.
127. Sharma, H. S., & Park, S.-M. (2004). *Journal of the Electrochemical Society*, 151, E61–E68.
128. Sadki, S., Schottland, P., Brodie, N., & Sabouraud, G. (2000). *Chemical Society Reviews*, 29, 283–293.
129. Piletsky, S. A., & Turner, A. P. F. (2002). *Electroanalysis*, 14, 317–323.
130. Blanco-López, M. C., et al. (2004). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378, 1922–1928.
131. Haupt, K., & Mosbach, K. (2000). *Chemical Reviews*, 100, 2495–2504.
132. Popovich, N. D., & Thorp, H. H. (2002). *The Electrochemical Society Interface*, 11, 30–34.
133. Napier, M. E., et al. (1997). *Bioconjugate Chemistry*, 8, 906–913.
134. Mascini, M., Palchetti, I., & Marrazza, G. (2001). *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 369, 15–22.
135. Drummond, T. G., Hill, M. G., & Barton, J. K. (2003). *Nature Biotechnology*, 21, 1192–1199.
136. Fojta, M. (2002). *Electroanalysis*, 14, 1449–1463.
137. Gooding, J. J. (2002). *Electroanalysis*, 14, 1149–1156.
138. Katz, E., Willner, I., & Wang, J. (2004). *Electroanalysis*, 16, 19–44.
139. Lucarelli, F., et al. (2004). *Biosensors and Bioelectronics*, 19, 515–530.
140. Palecek, E., Fojta, M., Tomschik, M., & Wang, J. (1998). *Biosensors and Bioelectronics*, 13, 621–628.
141. Thorp, H. H. (2003). *Trends in Biotechnology*, 21, 522–524.
142. Wang, J., et al. (1997). *Analytica Chimica Acta*, 347, 1–8.

الأقطاب الكهربائية فائقة الصغر

ULTRAMICROELECTRODES

٧.٢ سلوك الأقطاب الكهربائية فائقة الصغر (BEHAVIOR OF)

(ULTRAMICROELECTRODES)

إن الأقطاب الكهربائية فائقة الصغر (Ultramicroelectrodes - UMEs) ^(٢٠٩) هي أقطاب كهربائية ذات أبعاد مميزة على مقياس الميكرومتر (micrometer) أو تحت الميكرومتر (sub-micrometer). لقد أتاح شحن الطبقة المزدوجة (double-layer charging) الأسرع، وانخفاض الفقد الأومي (ohmic loss)، ومعدلات النقل الكتلي (mass-transport rates) العالية، لهذه الأقطاب إحداث ثورة في القياسات الثيرموديناميكية (thermodynamic) والحركية (kinetic) والتحليلية الكهربائية ^(٢١٠) (electroanalytical measurements). دفعت هذه الخصائص حدود الكيمياء الكهربائية (electrochemistry) نحو مقاييس طول صغيرة، ومقاييس زمن النانوثانية (nanosecond timescales)، وتطبيقات ديناميكية مائية (hydrodynamic applications)، وبيئات مثل CO₂ السائل والخلايا البيولوجية الفردية التي لا يمكن استخدام الأقطاب الكهربائية ذات الحجم التقليدي فيها ^(٢١١). تتراوح التيارات الملحوظة عند الأقطاب الكهربائية فائقة الصغر عادةً في نطاق البيكو أمبير (pA) إلى النانو أمبير (nA)، وهو أصغر بعدة رتب من حيث الحجم من التيارات الملحوظة عند الأقطاب الكهربائية الكبيرة التقليدية (conventional macroelectrodes) التي يكون نصف قطرها عادةً عدة ملليمترات (millimeters). تُعد هذه التيارات المنخفضة عنصراً رئيسياً في التطبيق الناجح للأقطاب الكهربائية فائقة الصغر:

- الوسائط غير العادية (Unusual media): تقليدياً، عانت الكيمياء الكهربائية مقارنةً بالمطيافية (spectroscopy) لأن القياسات الكهروكيميائية لا يمكن إجراؤها إلا في المحاليل ذات التوصيل الأيوني العالي (highly ionic conducting solutions). نشأ هذا القيد لأن المقاومة (resistance) بين القطب العامل أو الاستشعار والقطب المرجعي (reference electrode) حدّت من الدقة التي يمكن بها التحكم في الجهد المطبق (applied potential) بدقة. غالباً ما تقضي التيارات الكهربائية الصغيرة الملحوظة عند الأقطاب فائقة الصغر على هذه التأثيرات الأومية (ohmic effects) تماماً.

^{٢٠٩} روبرت ج. فورستر وتيا إ. كيز المركز الوطني لبحوث المستشعرات، كلية العلوم الكيميائية، جامعة مدينة دبلن، أيرلندا
²¹⁰ R. J. Forster, Chem. Soc. Rev. 23, 289 (1994).

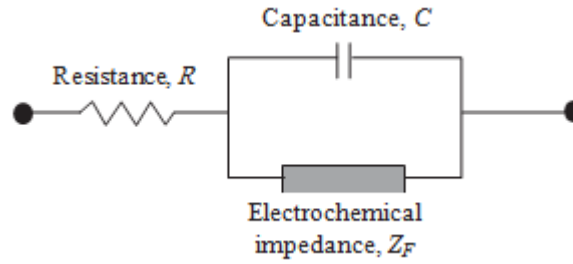
²¹¹ B. B. Katemann, A. Schulte, E. J. Calvo, M. Koudelka-Hep, W. Schuhmann, Electrochem. Commun. 4, 134 (2002).

- **الأحجام الصغيرة (Small volumes):** توفر الطرق الكهروكيميائية مزايا كبيرة على المطيافية عند العمل بأحجام تفاعل صغيرة (على سبيل المثال، كما هو موجود في الرقائق الحيوية (biochips) وأنظمة الفصل بالترحيل الشعري (capillary electrophoresis separation systems)). يحدث نقل الإلكترون (Electron transfer) على سطح القطب، ولا تتأثر حدود الكشف (limits of detection) بحجم العينة الصغير. تتناقض هذه الخاصية مع مطيافية الامتصاص (absorption spectroscopy) حيث تعتمد شدة الإشارة (signal intensity) بشكل مباشر على طول المسار (path length). علاوة على ذلك، لا تتطلب الكيمياء الكهربائية دليلاً موجياً بصرياً (optical waveguide) لتوصيل الضوء المستجوب (interrogating light) (الامتصاص) أو تجميع الإشارة الناتجة (الانبعاث)، مما يجعل تطبيق هذا النهج أقل تكلفة في أجهزة التشخيص الشاملة للمواد التحليلية (analytes)، مثل الجلوكوز (glucose) (مرض السكري). من منظور بيولوجي، تم إجراء قياسات الفولتامتريّة (voltammetric measurements) بنجاح في قوارير البيكولتر (picoliter vials)، مما يسمح باستجواب الخلايا الفردية ومراقبة التفاعلات في أحجام صغيرة للغاية.
- **مقاييس زمنية قصيرة (Short timescales):** تحدث العديد من الأحداث الكهروكيميائية، مثل انتقالات الإلكترون والبروتون (electron and proton transfers)، وتبادلات الربيطات (ligand exchanges)، والتزامر (isomerizations)، وقذف المجموعات المغادرة (ejection of leaving groups)، في نطاقات زمن الميكروثانية والنانوثانية (microsecond and nanosecond time domains). للحصول على رؤية هادفة لهذه العمليات الأكسدة والاختزال (redox processes)، يجب أن يكون من الممكن قياس ثوابت المعدل (rate constants) تحت مجموعة واسعة من الظروف التجريبية (experimental conditions)، مثل القوة الدافعة (driving force)، ودرجة الحرارة (temperature)، إلخ. ومع ذلك، لا يمكن للطرق الكهروكيميائية التقليدية أن تفي بهذا الدور لأنها مقيدة بمقاييس زمن الملي ثانية (millisecond)، أو أطول. وبالتالي، على الرغم من أن المطيافية الحديثة المعتمدة على الليزر (modern laser-based spectroscopy) قد وفرت رؤية جديدة قوية للعمليات الكيميائية التي تحدث على مقاييس زمن الفمتو ثانية (femtosecond timescales)، إلا أنه لم يكن ممكناً الوصول إلى معدلات مسح الميغافولت في الثانية (rates scan second per megavolts) في الفولتامتريّة الدورية (cyclic voltammetry) إلا مؤخراً. بالنسبة لمادة متفاعلة في الطور السائل، يتوافق معدل المسح هذا مع دقة زمنية (time resolution) تبلغ بضع عشرات من النانو ثانية. تتيح هذه الإمكانية قياس الجهود القياسية (standard potentials) ومعدلات التفاعل (reaction rates) للمركبات الوسيطة ذات العمر القصير (short lifetime intermediates) (على سبيل المثال، الحالات المثارة إلكترونياً (electronically excited states)) في الكيمياء الكهربائية الجزيئية (molecular electrochemistry). علاوة على ذلك، يمكن قياس ديناميكيات نقل الإلكترون عالية السرعة (high-speed electron transfer dynamics) (على سبيل المثال، الطبقات أحادية التجميع الذاتي (self-assembled monolayers)).

وسنتناول بالتفصيل الخصائص الأساسية للأقطاب الكهربائية فائقة الصغر (microelectrodes)، وسننظر في بعض الجوانب العملية لاستخدامها، ونناقش العوامل التجريبية التي تؤثر على اختيار حجم القطب (electrode size).

٧.٢.١ أزمنة استجابة القطب الكهربائي (Electrode response times)

أولاً، سننظر في خصائص القطب الكهربائي فائق الصغر (microelectrode) الملامس لمحلول من إلكتروليت (electrolyte) نقي في غياب المادة التحليلية النشطة كهروكيميائياً (redox-active analyte) الذائبة أو المثبتة. الهدف هو فهم السلوك الأساسي للأقطاب فائقة الصغر في غياب مادة تحليلية نشطة كهروكيميائياً ومناقشة استراتيجيات تحسين الاستجابة الزمنية (temporal response) للقطب. إن وجود سعة الطبقة المزدوجة (double-layer capacitance) عند القطب العامل (working electrode) يعقد القياسات الكهروكيميائية عند مقاييس زمنية قصيرة (short timescales). والشكل (١) يوضح دائرة مكافئة (equivalent circuit) لخلية كهروكيميائية (electrochemical cell) حيث Z_F هي المعاوقة الفارادية (faradaic impedance) المقابلة للتفاعل الكهروكيميائي (electrochemical reaction).



الشكل (١): الدائرة المكافئة لخلية كهروكيميائية والعملية الكهروكيميائية المرتبطة بها.

عند السعي لإجراء قياسات عابرة (transient measurements)، يجب أن تستجيب الخلية الكهروكيميائية لشكل موجة الجهد المطبق (applied potential waveform) بشكل أسرع بكثير من العملية التي نسعى لقياسها. ومع ذلك، لا يمكن تغيير الجهد عبر مكثف (potential across a capacitor) بشكل فوري، ويجب شحن سعة الطبقة المزدوجة (double-layer capacitance) عبر مقاومة المحلول (solution resistance) لتغيير الجهد عبر المعاوقة الفارادية (faradaic impedance).

يُعطى الثابت الزمني (time constant) لعملية الشحن هذه بالمعادلة (١):

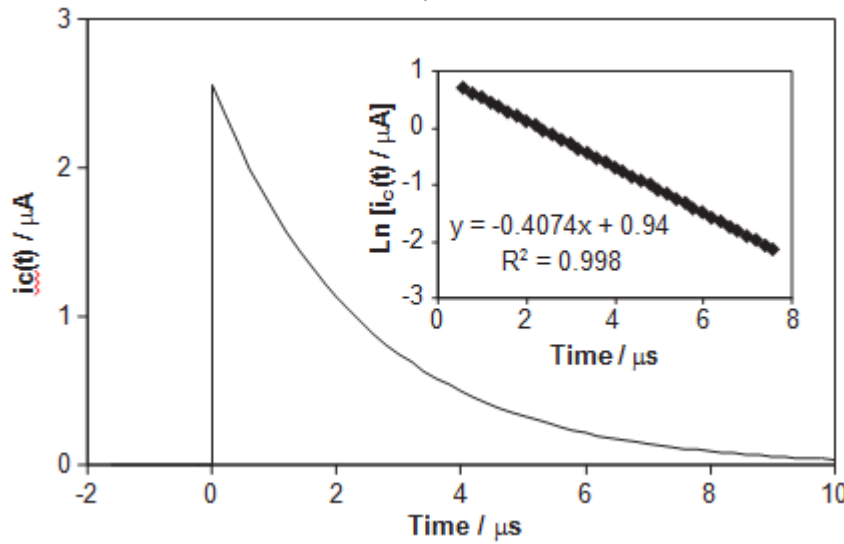
$$RC = \frac{nr_0C}{4n} \quad (1)$$

حيث R هي مقاومة الخلية (cell resistance) (بالأوم، Ω)، و C هي السعة الكلية للسطح البيني (total interfacial capacitance) (بالفاراد، F)، و r_0 هو نصف قطر القطب (electrode radius) (بالسنتيمتر، cm)، و κ هي الموصلية النوعية للمحلول (conductivity of the solution) (بالسيمنز لكل سنتيمتر، $S\ cm^{-1}$). يكون الثابت الزمني RC عادةً مئات من الميكروثانية (microseconds) للقطب التقليدي بحجم المليمتر (electrode sized-millimeter)، مما يضع حدًا أدنى للمقياس الزمني المفيد في حدود عدة مللي ثانية

(milliseconds). إن استخدام الأقطاب الكهربائية فائقة الصغر (UMEs) ذات الأبعاد الحرجة في نطاق الميكرون (micron) وحتى النانومتر (nanometer) قد فتح إمكانيات جديدة لدراسات الحركية السريعة (fast kinetic studies) بسبب السعة المنخفضة جدًا (greatly diminished capacitance) لهذه المجسات فائقة الصغر. بالنسبة لقطب مغمور في محلول مخفف من الإلكتروليت الداعم (supporting electrolyte) لا يحتوي على أي أنواع نشطة كهروكيميائيًا، فإن تيار الشحن (charging current)، i_c ، سيتدفق بعد خطوة الجهد (potential step) وفقًا للمعادلة (٢):

$$i_c(t) = \frac{\Delta E}{R} \exp\left(-\frac{t}{RC}\right) \quad (2)$$

حيث ΔE هي مقدار خطوة الجهد (magnitude of the potential step). يُظهر الشكل ٢ الاستجابة الكرونوأمبيرومترية (chronoamperometric) (تيار-زمن) لقطب بلاتين فائق الصغر نصف قطره $10\mu\text{m}$ حيث الإلكتروليت الداعم هو 0.1M LiClO_4 المائي. يوضح هذا الشكل أن التيار يتدفق لمدة $10\mu\text{sec}$ تقريبًا بسبب شحن الطبقة المزدوجة.



الشكل (٢): معامل انتقال التيار-الزمن لقطب كهربائي دقيق من البلاتين بنصف قطر $10\mu\text{m}$ على اتصال بمحلول مائي من 0.1M LiClO_4 كإلكتروليت داعم بعد خطوة جهد من 0.000 إلى 0.050 فولت. يوضح الملحق الرسم البياني شبه اللوغاريتمي المقابل للتيار مقابل الزمن.

كل قياس كهروكيميائي له حد أدنى للمقياس الزمني (lower timescale limit) يفرضه الثابت الزمني RC للخلية (RC cell time constant) (أي حاصل ضرب مقاومة المحلول R وسعة الطبقة المزدوجة C للقطب العامل). لا يمكن استخلاص بيانات كهروكيميائية ذات مغزى (Meaningful electrochemical data) إلا عند مقاييس زمنية أطول من الثابت الزمني للخلية، وعادة ما تكون $5-10$ أضعاف الثابت الزمني RC (٥). ولذلك، فإن الهدف المهم عند السعي لإجراء قياسات عابرة هو تقليل الثابت الزمني للخلية (minimize the cell time constant).

تشير المعادلة (٢) إلى أن رسماً بيانياً شبه لوغاريتمي (plot log-semi) لتيار السعة (current capacitive) مقابل الزمن (time) يجب أن يكون خطياً (linear) بميل يساوي $1/RC$ ونقطة تقاطع (intercept) تساوي $\ln \Delta E/R$ ، مما يسمح بتحديد مقاومة الخلية (resistance cell) وسعة القطب (capacitance electrode). بالنسبة للتجربة الموضحة في الشكل (٢)، يتم ملاحظة رسم شبه لوغاريتمي خطي مما يشير إلى وجود ثابت زمني واحد (time response single) يميز الخلية الكهروكيميائية (cell electrochemical). يتوافق هذا السلوك مع سطح قطب نظيف وغير معدّل وقطب مُنشأ جيداً. المقاومة والسعة المقاسان لقطب البلاتين فائق الصغر هذا الذي نصف قطره $10 \mu\text{m}$ هما $19,500 \pm 780 \Omega$ و $1.5 \pm 0.1 \times 10^{-10}$ على التوالي. كما ناقش نيومان (Newman) بالتفصيل (٦) ووصفت بواسطة المعادلة (٣)، فإن مقاومة المحلول (solution resistance) لـ القطب فائق الصغر على شكل قرص (UME shaped-disk) تتناسب عكسياً مع نصف قطر القطب (radius electrode):

$$R = \frac{1}{4kr_0} \quad (3)$$

تُظهر المعادلة (٣) أن R تزداد كلما قل نصف قطر القطب. بأخذ الموصلية النوعية (conductivity) لـ 0.1 M LiClO_4 المائي على أنها 1.28 S m^{-1} ، تنتبأ المعادلة (٣) بمقاومة نظرية (resistance theoretical) قدرها $19,530 \Omega$ ، وهو ما يتوافق تماماً مع النتيجة التجريبية (result experimental). يمكن أن تكون المقاومة أداة تشخيص مفيدة للمشاكل في الخلية الكهروكيميائية. يمكن أن تتسبب الأغشية السطحية (films Surface) والاختتام غير الكاملة (seals imperfect) في زيادة R بشكل كبير.

من السمات المهمة لـ المعادلة (٣) أن التغيرات في مقاومة الخلية (resistance cell) مع تناقص نصف قطر القطب لا تحقق التأثير المطلوب المتمثل في تقليل الثابت الزمني RC للخلية (constant time cell RC). إن تغيير الجهد المطبق (applied potential) على القطب يتسبب في تغيير الشحنة (charge) على الجانب المعدني من السطح البيني (interface) وسيحدث بعض إعادة التنظيم للأيونات (ions) وثنائيات قطب المذيب (dipoles solvent) في الطبقة المزدوجة (layer double) على جانب المحلول من السطح البيني. تسبب هذه العملية تدفق الإلكترونات (electrons) إلى السطح أو خارجه، مما يؤدي إلى الاستجابة السعوية أو استجابة الشحن (response capacitive or charging).

تتناسب سعة الطبقة المزدوجة (capacitance layer-double) لـ القطب فائق الصغر على شكل قرص (disk) متناسب مع مساحة (Area) $(A = \pi r_0^2)$ لقطب فائق الصغر على شكل قرص مُضمّن disk inlaid (UME) لسطح القطب وتُعطى بواسطة:

$$C = AC_d = \pi r_0^2 C_d \quad (4)$$

حيث C_d هي السعة النوعية للطبقة المزدوجة (capacitance layer-double specific) للقطب. وبالتالي، يتسبب تقليص حجم القطب في انخفاض سعة السطح البيني (capacitance interfacial) مع تناقص r_0^2 . السعة (capacitance) المحددة من البيانات الموضحة في المخطط المُدرج في الشكل (٢) هي 150 pF . عند أخذ هذه القيمة جنباً إلى جنب مع المساحة المجهرية (area microscopic) لقطب البلاتين فائق الصغر ذي نصف

القطر $10\ \mu\text{m}$ وهي $3.8 \times 10^{-6}\ \text{cm}^2$ (خشونة (roughness) تساوي ١.٢)، فإن هذه السعة النوعية تسفر عن قيمة مُطَبَّعة حسب المساحة (value normalized area) قدرها $39.5\ \mu\text{F cm}^{-2}$. هذه القيمة نموذجية لتلك الموجودة لسطح بلاتين نظيف ملامس للإلكتروليت مائي مخفف (electrolyte aqueous dilute). يتسبب التلوث السطحي (contamination Surface) (على سبيل المثال، بواسطة المواد العضوية الممتزة العرضية (adsorbates organic adventitious)) في انخفاض سعة السطح البيني بمقدار يصل إلى عامل اثنين.

٧.٢.٢ العوامل التي تؤثر على زمن استجابة القطب الكهربائي (the influence that Factors on the time response electrode)

٧.٢.٢.١ حجم القطب الكهربائي (size Electrode)

تشير المعادلة (١) إلى أن زمن استجابة القطب (time response electrode) يجب أن ينخفض مع تناقص نصف قطر القطب (radius electrode). يوضح الشكل (٢) كيف يعتمد الثابت الزمني RC للخلية (time cell RC constant) المقاس في $0.1\ \text{M LiClO}_4$ على نصف قطر (radius) أقطاب القرص الدقيقة من البلاتين (electrodes microdisk platinum).

اتساقاً مع المعادلة (١)، عندما ينخفض نصف قطر القطب من $25\ \mu\text{m}$ إلى $1\ \mu\text{m}$ ، ينخفض الثابت الزمني للخلية خطياً من حوالي $2\ \mu\text{sec}$ إلى $80\ \text{nsec}$. يتوافق ميل خط أفضل مطابقة (line fit-best the of slope) مع المعادلة (١) حيث تبلغ سعة الطبقة المزدوجة حوالي $40\ \mu\text{F cm}^{-2}$. علاوة على ذلك، فإن نقطة التقاطع (intercept) تساوي $4.3\ \text{nsec}$ تقريباً، مما يشير إلى أن السعة الشاردة (capacitance stray) لهذه الأقطاب فائقة الصغر صغيرة جداً. وبالتالي، يمكن تحقيق ثوابت زمنية للخلية تصل إلى عشرات النانوثانية باستخدام الأقطاب الكهربائية فائقة الصغر (UMEs) ذات أنصاف أقطار في حدود الميكرون.

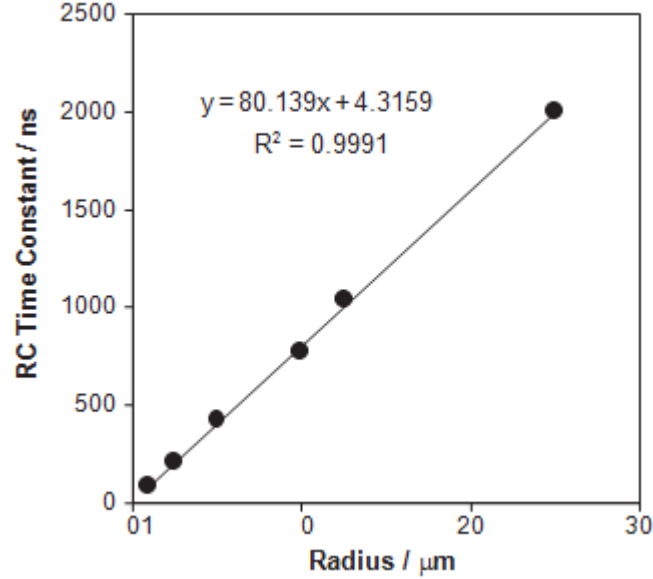
٧.٢.٢.٢ تركيز الإلكتروليت (concentration Electrolyte)

تؤثر مقاومة الخلية الكلية (resistance cell overall) على الثابت الزمني للخلية (constant time cell). لذلك، فإن تقليل مقاومة المحلول (solution the of resistance)، الذي يجب أن يتدفق عبره التيار الفارادي (faradaic current) و تيار الشحن (current charging)، سيؤدي إلى تقليل الثابت الزمني للخلية. يوضح الشكل (٣) الانخفاض الملحوظ في الثابت الزمني للخلية لقرص بلاتين فائق الصغر نصف قطره $5\ \mu\text{m}$ (- 5 microdisk platinum radius μm) مع تغيير موصلية المحلول (conductivity solution) بشكل منهجي عن طريق تغيير تركيز الإلكتروليت الداعم (concentration electrolyte supporting) من 0.05 إلى $2.0\ \text{M}$. كما تنبأت المعادلة (١)، يظهر هذا الشكل أنه تم الحصول على استجابة خطية (response linear)، وتم تقدير السعة النوعية للطبقة المزدوجة (capacitance layer-double specific) على أنها $41.7 \pm 2.1\ \mu\text{F cm}^{-2}$ على مدى هذا النطاق من تراكيز الإلكتروليت الداعم.

يشير الشكلان (٢) و (٣) إلى أنه يمكن تصنيع أقطاب القرص الدقيقة (electrodes microdisk) التي تستجيب بشكل مثالي للتغيرات في الجهد المطبق (potential applied) عند مقاييس زمنية قصيرة تصل إلى $30\ \text{nsec}$.

تشير التجارب التي أجريت في محاليل أكثر توصيلاً (على سبيل المثال، الأحماض عالية التركيز) إلى أنه يمكن تحقيق ثوابت زمنية RC للخلية قصيرة تصل إلى 5nsec.

ومع ذلك، هناك عدد من المشاكل العملية (problems practical) المرتبطة بتصميم (design) وتصنيع (fabrication) الأقطاب فائقة الصغر والتي تتسبب في أن يكون للأقطاب ذات حجم الميكررون ثوابت زمنية RC تتجاوز بكثير تلك التي تنبأت بها المعادلة (1).



الشكل (3): العلاقة بين الثابت الزمني RC للخلية لقرص بلاتين فائق الصغر نصف قطره $5\mu\text{m}$ ومقلوب موصلية المحلول (conductivity solution the of reciprocal). تم قياس الثوابت الزمنية للخلية باستخدام الكرونوأمبيرومترية (chronoamperometry) التي أجريت على مقياس زمني للميكروثانية (microsecond) إلى تحت الميكروثانية (microsecond-sub) عن طريق خطوة الجهد 0.200 to 0.250 V vs. Ag/AgCl

٧.٢.٣ أصول الاستجابات غير المثالية (responses nonideal of Origins)

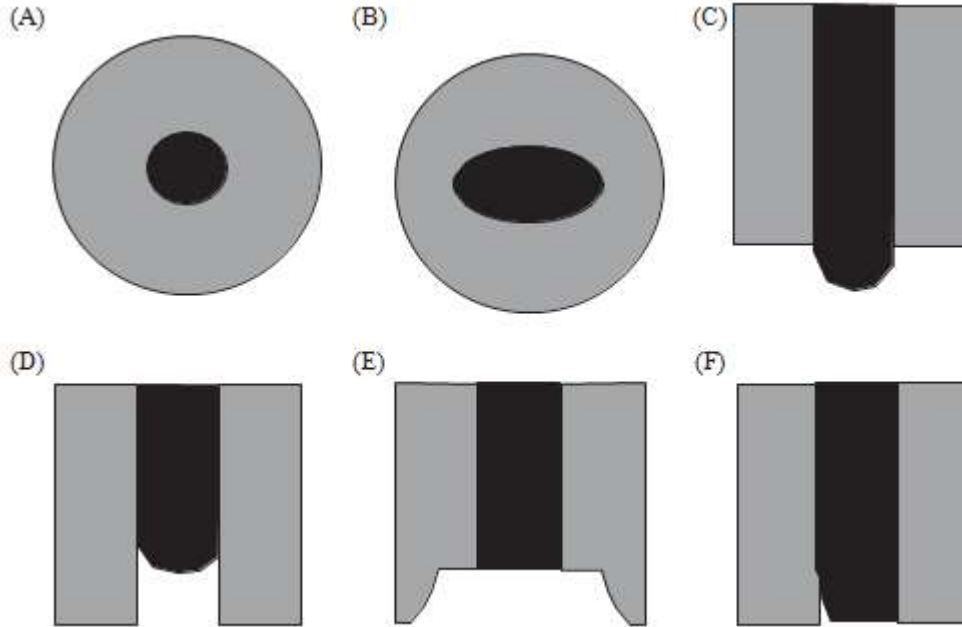
٧.٢.٣.١ مشاكل هندسة القطب الكهربائي (problems geometry Electrode)

يتمثل أحد التحديات في هذا المجال في تصنيع أقطاب قرص دقيقة مثالية (electrodes microdisk perfect) بشكل متكرر. يصبح هذا صعباً بشكل خاص عندما يكون نصف قطر السلك الدقيق (microwire the of radius) أقل من $2\mu\text{m}$.

يوضح الشكل (4) بعضاً من أكثر الحالات غير المثالية الهيكلية (nonidealities structural) شيوعاً التي يمكن أن تحدث. كما أن الشكل 4: يوضح بعض الحالات غير المثالية الهيكلية الأكثر شيوعاً التي يمكن أن تحدث في الأقطاب فائقة الصغر.

- يوضح الشكل (4B) قطباً بيضاوياً (electrode elliptical) ناتجاً عن إحكام إغلاق السلك بزوايا داخل المادة العازلة (insulator).

- يوضح الشكل (4C) قطبًا أسطوانيًا بارزًا وغير منتظم (irregular cylindrical electrode, protruding) ناتجًا إما عن تلميع ميكانيكي غير كافٍ (polishing mechanical insufficient) أو لأن مادة القطب (material electrode) أكثر ليونة بكثير من المادة العازلة.
 - في المقابل، عندما تكون مادة القطب لينة (مثل الذهب)، فمن الممكن تلميع القطب العامل (working electrode) إلى مستوى أدنى من المادة العازلة المحيطة (insulator surrounding)، مما يخلق قطبًا غائرًا (electrode recessed) يكون فيه الفتحة في المادة العازلة بنفس الحجم (الشكل 4D) أو أكبر من حجم القرص الدقيق (الشكل 4E).
 - يوضح الشكل (4F) الاختام غير الكاملة (seals imperfect) التي يمكن أن تنتج عند الإغلاق الحراري للأسلاك الدقيقة (microwires sealing-heat) داخل مادة عازلة (مثل الزجاج)، إذا لم تتطابق المعاملات الحرارية للتمدد (expansion of coefficients thermal) للمادة العازلة والسلك بشكل وثيق. وبالمثل، يمكن أن يؤدي الفشل في تنظيف (clean) كل من العوازل والأسلاك الدقيقة بشكل كافٍ إلى اختتام غير كاملة.
- يشير الجدول (١) إلى التغيرات المتوقعة في المقاومة (resistance) والسعة (capacitance) لكل من هندسات القطب غير المثالية (geometries electrode nonideal) هذه.



الشكل (٤): أشكال مختلفة من الأقطاب الكهربائية فائقة الصغر (UMEs). (A) قطب قرص دقيق مثالي (perfect electrode microdisk). (B) قطب فائق الصغر مستوي من النوع المخروطي (planar type-disk conical). (C) قطب أسطوانى بارز (protruding cylindrical irregular) من المادة العازلة (insulator). (D) قطب قرص دقيق غائر (electrode microdisk recessed). (E) قطب غائر تكون فيه الفجوة في المادة العازلة أكبر من السلك.

الدقيق (microwire). (F) قطب فانق الصغر مُتَسَرَّب (UME leaky) بسبب ختم سلك-عازل غير مثالي (seal insulator-wire imperfect).

الجدول (١): التغيرات المتوقعة في المقاومة والسعة لهندسات القطب غير المثالية.

الهندسة (Geometry)	$R(\Omega)$ C ($\mu F\ cm^{-2}$)	
بيضاوي (1B) (Elliptical)	$\rightarrow \uparrow$	تزداد السعة ولكن تقل المقاومة بالنسبة للوضع المثالي بسبب زيادة مساحة القطب الكهربائي.
بارز (1C) (Protruding)	$\downarrow \uparrow$	تزداد السعة نسبياً عن المثالية بسبب زيادة مساحة القطب الفعالة.
تجويف/منطقة مُحاطة (1D) (Microcavity/lagooned)	$\uparrow \rightarrow$	تزداد المقاومة عادة بشكل كبير بالنسبة للمثالية بسبب صعوبات كتلة الأيونات النقل داخل المسام.
غائر (1E) (Recessed)	$\uparrow \rightarrow$	قد تزيد المقاومة بشكل معتدل ولكن القدرات التشخيصية لقياس التيار الزمني هي محدود.
ختم غير مثالي (1F) (Imperfect seal)	$\uparrow \uparrow$	المقاومة والسعة كلاهما أكبر بكثير من المثالي.

a السمة المشتركة للهندسة غير المثالية هي أن استجابة تيار السعة-زمن (time-current capacitive response) بعد خطوة الجهد (step potential) تفشل في التضاؤل وفقاً لأس واحد (exponential single).

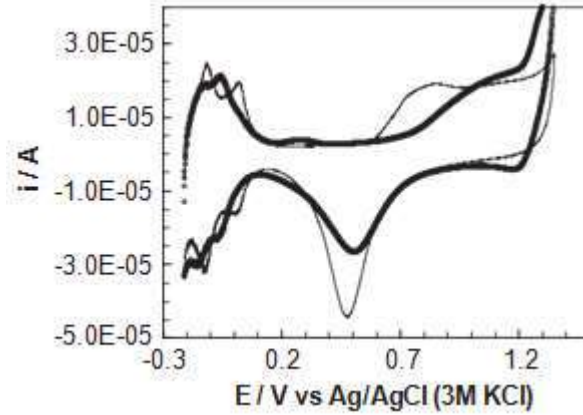
٧.٢.٣.٢ شوائب السطح (impurities Surface)

بالنسبة للأقطاب الكهربائية ذات أنصاف الأقطار في نطاق الميكرومتر (range micrometer)، يوفر المجهر الإلكتروني الماسح (SEM - Microscopy Electron Scanning) رؤية مفيدة لهندسة الهيكل المُشكَّل (formed structure the of geometry). ومع ذلك، غالباً ما تكون شحنة السطح (charging surface) تمثل صعوبة حتى عندما يكون القطب نفسه مؤرضاً (grounded)، وبالنسبة للأقطاب فانقة الصغر الأصغر، قد يكون من الضروري إذابة المادة العازلة (insulator) بطريقة مُدمِّرة (destructively) لكشف السلك الدقيق (expose microwire the).

حتى عندما يتم إثبات إنشاء قطب فانق الصغر ذي هندسة قريبة من المثالية (geometry ideal to close)، قد ينحرف سلوك المقاومة والسعة (behavior capacitance and resistance) الملحوظ بشكل كبير عما تنبأت به النظرية (theory). على وجه الخصوص، يمكن أن يتسبب عدم نظافة السطح غير المثالي (surface imperfect cleanliness) (على سبيل المثال، بسبب المواد العضوية الممتزة بالصدفة adsorbed adventitiously) في ملاحظة قيم سعة أقل (values capacitance lower) وتغيرات تيار-زمن غير أسية مفردة (transients time-current exponential nonsingle).

يمثل التنظيف الكهروكيميائي (cleaning Electrochemical) عن طريق الدورة في حمض الكبريتيك المخفف (acid sulfuric dilute in cycling) نهجاً مفيداً لإنتاج أسطح نقية (surfaces pristine) بطريقة يمكن الوصول إليها تجريبياً.

يوضح الشكل (5) اثنين من الفولتاموغرامات الدورية لقطب بلاتين فائق الصغر نصف قطره $10\ \mu\text{m}$ عند القيام بدورة كهروكيميائية (cycled electrochemically) في $0.1\ \text{M}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ لإنشاء طبقة أكسيد أحادية (monolayer) يتم اختزالها (reduced) لاحقاً. من المهم تقييد نافذة الجهد (window potential the restrict) وتجنب الدوران المفرط (cycling excessive) لمنع الأكسدة الكتلية للمعدن (metal the of oxidation bulk). يمكن تحديد المساحة المجهريّة أو "الحقيقية" (area "real" or microscopic) للقطب عن طريق قياس الشحنة المارة (passed charge) أثناء اختزال طبقة أكسيد السطح الأحادية (oxide surface the of reduction) عند حوالي $0.600\ \text{V}$ أو قمم امتزاز/إزالة امتزاز الهيدروجين (hydrogen peaks desorption/adsorption) عند حوالي $-0.200\ \text{V}$.



الشكل (5): الفولتاموغرامات الدورية (cyclic voltammograms) لقطب بلاتين دقيق مُصَقَّل (polished) (microelectrode platinum). الخط الأسود الصلب (line black solid) تم الحصول عليه في $0.5\ \text{M}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ (99.999%). الخط السميك/الدوائر المفتوحة (circles open/line thick) تُظهر تأثير تلوث الكلوريد (contamination chloride) بتركيز نانومولار (concentration nanomolar). ملاحظة: تيارات الاختزال سالبة وتيارات الأكسدة موجبة في هذا الشكل.

لإنتاج سطح قطب نظيف (surface electrode clean)، تؤثر نقاء الإلكتروليت (electrolyte the of purity) بشكل كبير على الفولتامترية (voltammetry) التي يتم الحصول عليها. كما هو موضح في الشكل (5)، في حمض الكبريتيك النقي بنسبة 99.999%، يتم ملاحظة مناطق تكوين واختزال طبقة الأكسيد الأحادية المحددة جيداً (layer double)، والطبقة المزدوجة (reduction and formation monolayer oxide defined-well)، وامتزاز وإزالة امتزاز الهيدروجين (desorption and adsorption hydrogen). ومع ذلك، فإن وجود الكلوريد (chloride) حتى في تراكيز نانومولارية (concentrations nanomolar) (على سبيل المثال، الناتج عن تسرب الإلكتروليت (leakage electrolyte) من القطب المرجعي (electrode reference)) يجعل تكوين طبقة الأكسيد الأحادية غير محدد جيداً (defined-ill)، ويحوّل جهود امتزاز/إزالة امتزاز الهيدروجين (hydrogen)

(potentials desorption/adsorption)، ويتسبب في أن تكون منطقة الطبقة المزدوجة (المتوقعة بين 0.08 و 0.20 V تقريباً) إما منخفضة بشكل كبير (diminished significantly) أو غائبة تماماً (absent totally).

٧.٢.٣.٣ الإعداد التجريبي: السعة الشاردة (capacitance stray :setup Experimental)

أحد أسباب الاستجابة غير المثالية (response nonideal) هو السعة الشاردة (capacitance stray) داخل النظام الكهروكيميائي (system electrochemical) والتي قد تنشأ من القطب نفسه (itself electrode)، أو الأسلاك (leads)، أو التوصيلات الكهربائية (connections electrical). ستؤدي السعة الشاردة إلى زيادة الثابت الزمني للخلية (constant time cell) كما هو موضح في المعادلة (5).

$$RC = \frac{1}{4kr} (\pi r_0^2 C_0 + C_{stray}) \quad (5)$$

حيث C_{stray} هي السعة الشاردة (capacitance stray). على الرغم من أن هذه السعة الشاردة تعتمد على تصميم القطب فائق الصغر (design microelectrode) والإعداد التجريبي (setup experimental)، إلا أنها تتراوح عادةً بين بضعة pF وعدة عشرات من pF.

يعتمد الثابت الزمني للخلية الملحوظ في هذه الظروف بقوة على المقادير النسبية (magnitudes relative) لسعة الطبقة المزدوجة (capacitance layer-double) والسعة الشاردة. في القطب ذي الحجم العادي (size-normal electrode)، تكون السعة الشاردة ضئيلة (negligible) مقارنةً بسعة الطبقة المزدوجة، وبالتالي، لا تؤثر بشكل كبير على الثابت الزمني للخلية الملحوظ.

ومع ذلك، عندما يتم تقليل مقدار سعة الطبقة المزدوجة عن طريق تقليل حجم القطب إلى أبعاد ميكرونية وتحت ميكرونية (dimensions micron-sub and micron)، يمكن أن تصبح السعة الشاردة وسعة الطبقة المزدوجة مقاربة (comparable). على سبيل المثال، بأخذ قيمة نموذجية قدرها $40 \mu\text{F cm}^{-2}$ كـالسعة النوعية للطبقة المزدوجة لقطب بلاتين ملامس لمحلول إلكتروليت مائي 1M، ستكون سعة الطبقة المزدوجة لقرص نصف قطره 1mm حوالي $1 \mu\text{F}$. هذه القيمة أكبر بكثير (larger significantly very) من السعة الشاردة بوحدة pF الموجودة في تجربة كهروكيميائية نموذجية. ومع ذلك، بالنسبة لقرص دقيق نصف قطره $1 \mu\text{m}$ ، ستتنخفض سعة السطح البيني (capacitance interfacial) بمقدار ستة مراتب لتصل إلى حوالي 1pF. ولذلك، فإن السعة الشاردة حتى ولو بضعة pF ستسبب في زيادة الثابت الزمني RC الملحوظ بشكل كبير إلى ما يتجاوز القيمة الدنيا (value minimum) التي يحددها شحن الطبقة المزدوجة وحده. ستسبب هذه الزيادة في الثابت الزمني للخلية في أن تصبح خصائص الاستجابة العابرة (characteristics response transient) للأقطاب غير مثالية. وبالتالي، فإن أحد الأهداف في تطبيق التقنيات العابرة فائقة السرعة (techniques transient ultrafast) هو تقليل السعة الشاردة (capacitance stray the minimize).

هناك مصدران رئيسيان للسعة الشاردة (capacitance stray) هما: (أولاً) سعة أسلاك الخلية (of capacitance leads cell the) والاقتران السعوي (coupling capacitive) بين الأسلاك، و (ثانياً) القطب فائق الصغر نفسه. باستخدام كابل عالي الجودة (cable quality-high) وبطول أدنى (على سبيل المثال، عن طريق تثبيت محول التيار إلى الجهد (converter voltage-to-current) مباشرة فوق الخلية الكهروكيميائية (electrochemical cell)) وعن طريق تجنب استخدام المفاتيح الكهربائية (switches) قدر الإمكان، يمكن تقليل السعة الشاردة

(capacitance stray) من النظام الكهروكيميائي (system electrochemical). ومع ذلك، لا ينبغي إغفال أهمية التصنيع والتصميم الجيدين للأقطاب فانقة الصغر (design and fabrication microelectrode good). على سبيل المثال، إذا كان هناك عيب صغير (imperfection small) في الختم بين المادة العازلة ومادة القطب (leakage solution) (material electrode the and insulator the between seal)، فإن تسرب المحلول (leakage solution) سيتسبب في زيادة هائلة للثابت الزمني RC للخلية (constant time cell RC) وقد تُحجب الاستجابة الفارادية (response faradaic) بفعل عمليات الشحن/التفريغ (processes discharging/charging). علاوة على ذلك، يمكن أن يتسبب استخدام إيبوكسي الفضة (epoxy silver) أو الزئبق (mercury) لعمل التوصيل الكهربائي (connection electrical) بين السلك الدقيق (microwire) وسلك توصيل أكبر (wire up-hook larger) في زيادة الثابت الزمني RC للخلية بشكل كبير (dramatically increase) (٢١٢). تنشأ هذه الزيادة لأن الوصلات الإلكترونية الموصلة للزئبق/المادة العازلة الزجاجية/المحلول الأيوني الموصل (conducting electronically) (junctions solution conducting ionically/insulator glass/mercury) تسبب سعة شاردة كبيرة (capacitance stray significant). من المهم ملاحظة أن هذه التأثيرات قد تظهر فقط في قياسات التردد العالي (measurements frequency-high).

٧.٢.٣.٤ التأثيرات الأومية (effects Ohmic)

عندما يتدفق التيار الفارادي (current faradaic) و تيار الشحن (current charging) عبر محلول، فإنهما يولدان جهداً (potential) يعمل على إضعاف الجهد المطبق (potential applied) بمقدار iR ، حيث i هو التيار الكلي (current total). هذه عملية غير مرغوب فيها تؤدي إلى استجابات فولتامترية مشوهة (distorted) (responses voltammetric). من المهم ملاحظة أنه، كما هو موضح في المعادلة (5)، تزداد مقاومة الخلية (resistance cell) مع تناقص نصف قطر القطب (radius electrode decreasing). وبالتالي، لا يتم تقليل الانخفاض الأومي (drop ohmic) عند الأقطاب فانقة الصغر مقارنةً بالأقطاب الكبيرة بسبب انخفاض المقاومة (resistance reduced). ومع ذلك، يعتمد تيار الشحن السعوي أو شحن الطبقة المزدوجة (charging layer-double or capacitive) (current) على مساحة القطب (area electrode) أو r_0^2 . وبالمثل، بالنسبة لتفاعلات الأكسدة والاختزال القابلة للانعكاس (reactions redox reversible) تحت سيطرة انتشار شبه لانهائي (diffusion infinite-semi) (control)، يعتمد التيار الفارادي (current faradaic) على مساحة القطب (area electrode). تعني هذه الحساسية للمساحة (area to sensitivity) أن التيارات الملحوظة (observed currents) عند الأقطاب فانقة الصغر هي عادةً أصغر بستة مراتب من حيث الحجم (smaller magnitude of orders six) من تلك الملحوظة عند الأقطاب الكبيرة. غالباً ما تقضي هذه التيارات الصغيرة (currents small) تماماً على تأثيرات الانخفاض الأومي (effects drop ohmic) حتى عند العمل في المذيبات العضوية (solvents organic). على سبيل المثال، يبلغ تيار الحالة المستقرة (current state-steady) الملحوظ عند قرص دقيق نصف قطره $5\mu\text{m}$ حوالي 2 nA لمحلول فيروسين (ferrocene) بتركيز 1.0 mM . بأخذ قيمة $0.01\text{ }\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$

²¹² L. R. Faulkner, M. R. Walsh, C. Xu, in Contemporary Electroanalytical Chemistry, A. Ivaska, Ed., Plenum Press: New York, 1990, p. 5

كالموصلية النوعية (conductivity specific)، تشير المعادلة (٥) إلى أن المقاومة (resistance) ستكون في حدود $50,000 \Omega$. يشير هذا التحليل إلى أن انخفاض iR (drop iR) في هذا المذيب العضوي هو 0.09 mV ، وهو ضئيل (negligible). في المقابل، بالنسبة للقطب الكبير التقليدي (macroelectrode conventional)، سيكون انخفاض iR في حدود $5-10 \text{ mV}$. في ظل هذه الظروف، سيتم ملاحظة استجابات تيار مشوهة (responses current distorted) وجهود قمة مُزاحة (potentials peak shifted) في الفولتامترية الدورية (voltammetry cyclic).

من المفيد في هذه المرحلة مناقشة تأثير المقياس الزمني التجريبي (timescale experimental of effect) على انخفاض iR الملحوظ عند الأقطاب فائقة الصغر. في القسم التالي، نناقش كيف يعتمد مجال الانتشار (diffusion field) عند الأقطاب فائقة الصغر على الزمن المميز للتجربة (experiment the of time characteristic). بشكل عام، عند الأزمنة القصيرة (times short)، تكون آلية النقل الكتلي السائدة (transport mass dominant) (mechanism) هي الانتشار المستوي (diffusion planar) ويتصرف القطب فائق الصغر مثل القطب الكبير (macroelectrode). لذلك، عند الأزمنة القصيرة، ينخفض التيار i مع تناقص مساحة القطب (r_0^2). نظرًا لأن المقاومة (resistance) تزداد مع تناقص نصف قطر القطب (radius electrode decreasing) بدلاً من مساحة القطب، فإن حاصل ضرب iR ينخفض مع تناقص نصف قطر القطب في تجارب المقياس الزمني القصير (short experiments timescale).

وبالتالي، بالإضافة إلى انخفاض iR بسبب التيارات المنخفضة (currents low)، فإن تقليل نصف قطر القطب من 1 mm إلى $10 \mu\text{m}$ ، على سبيل المثال، يقلل من الانخفاض الأومي iR الملحوظ عند الأزمنة القصيرة بمعامل 100 . في المقابل، عند المقاييس الزمنية التجريبية الطويلة (timescales experimental long)، يعتمد التيار الفارادي (current faradaic) بشكل مباشر على نصف القطر (radius) مما يجعل حاصل ضرب iR مستقلاً عن نصف قطر القطب (radius electrode the of independent) وقيمة ثابتة، تتناسب عكسياً مع موصلية المحلول (conductivity solution).

٧.٢.٤ أساسيات الكيمياء الكهربائية الفارادية (faradaic of Fundamentals electrochemistry)

يؤدي أكسدة (Oxidation) أو اختزال (reduction) عنصر نشط كهروكيميائياً (species active-redox) على سطح القطب (surface electrode) إلى توليد تدرج تركيز (gradient concentration) بين السطح البيني (interface) والمحلول الكلي (solution bulk). تتطلب عملية الأكسدة والاختزال هذه انتقال الإلكترون (transfer-electron) عبر السطح البيني للقطب/المحلول (interface solution/electrode). يوصف معدل انتقال الإلكترون غير المتجانس (constant rate transfer-electron heterogeneous) الذي يحدث عبر السطح البيني بـ k . إذا كان ثابت المعدل (constant rate) هذا كبيراً، فإن النقل الكتلي الانتشاري (diffusional transport mass) سيتحكم في التيار الملحوظ (observed current).

هدفنا هو وصف كيفية تطور مجالات الانتشار (fields diffusion) هذه بمرور الزمن، ومن ثم النظر في المعلومات التجريبية (parameters experimental) التي تؤثر على مثالية الاستجابة (response the of ideality). تتضمن التجربة المعنية خطوة الجهد (potential the stepping) من قيمة أولية لا يحدث عندها تفاعل القطب (reaction electrode)، إلى قيمة يحدث عندها التحليل الكهربائي (electrolysis) بمعدل مُحكم بالانتشار (rate controlled-diffusion).

ننظر في حالة القطب الكروي (electrode spherical) ذي نصف القطر r_s الموضوع في محلول يحتوي فقط على إلكتروليت داعم (electrolyte supporting) ونوع نشط كهروكيميائي بتركيز C^∞ . يتم الحصول على تدرج التركيز (gradient concentration) عند سطح القطب عن طريق حل قانون فيك الثاني (law second s'Fick) في الإحداثيات الكروية (coordinates spherical):

$$\frac{\partial C(r, t)}{\partial r} = D \left[\frac{\partial^2 C(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \right] \quad (6)$$

الشروط الحدية (conditions boundary) لتجارب خطوة الجهد (experiments step potential) الموضحة أعلاه هي:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} C(r, t) = C^\infty$$

$$C(r, t) = C^\infty$$

$$C(r, t) = 0 \text{ for } t > 0$$

حيث r هي المسافة (distance) من مركز الكرة (sphere the of center)، و D هو معامل الانتشار (coefficient diffusion) للنوع النشط كهروكيميائياً، و C هو التركيز (concentration) كدالة للمسافة r والزمن t .

يمكن حل المعادلة (٦) باستخدام تقنيات تحويل لابلاس (techniques transform Laplace) لإعطاء التطور الزمني للتيار (current the of evolution time)، $i(t)$ ، مع مراعاة الشروط الحدية الموصوفة. يتم الحصول على المعادلة (٧) عندئذ:

$$i(t) = \frac{nFADC^\infty}{r_s} + \frac{nFAD^{1/2}C^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (7)$$

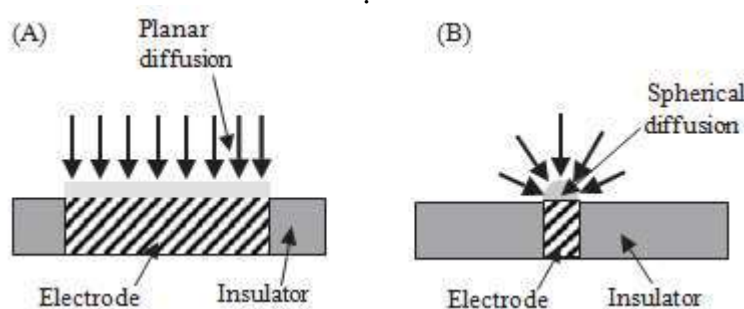
حيث n هو عدد الإلكترونات المنتقلة (transferred electrons of number) في تفاعل الأكسدة والاختزال (reaction redox)، و F هو ثابت فاراداي (constant s'Faraday)، و A هي المساحة الهندسية للقطب (area electrode geometric).

تُظهر المعادلة (٧) أن استجابة التيار (response current) بعد خطوة الجهد تحتوي على حدود مستقلة عن الزمن (terms independent-time) وحدود تعتمد على الزمن (terms dependent-time). تنشأ الاختلافات في الاستجابات الكهروكيميائية (responses electrochemical) الملحوظة عند الأقطاب الكبيرة (macroscopic) والأقطاب فائقة الصغر (microscopic) بسبب الأهمية النسبية (importance relative) لهذه الحدود عند المقاييس الزمنية الكهروكيميائية التقليدية (timescales electrochemical conventional). من الممكن التمييز بين نظامين حديين (regimes limiting two) اعتماداً على ما إذا كان المقياس الزمني التجريبي قصيراً أم طويلاً.

٧.٢.٤.١ الأزمنة القصيرة (times Short)

عند الأزمنة القصيرة بما فيه الكفاية (times short sufficiently)، يكون سُمْك طبقة الانتشار (of thickness layer diffusion the) المستنفدة من المادة المتفاعلة (reactant) أصغر بكثير (smaller much) من نصف قطر القطب (radius electrode)، ويبدو القطب الكروي وكأنه مستوي (planar) بالنسبة للجزيء عند حافة طبقة الانتشار (layer diffusion this of edge).

في ظل هذه الظروف، يتصرف القطب مثل القطب الكبير (macroelectrode) ويسيطر الانتشار الخطي (linear diffusion) على النقل الكتلي (transport mass) إلى سطح القطب (surface electrode) كما هو موضح في الشكل (A٦).

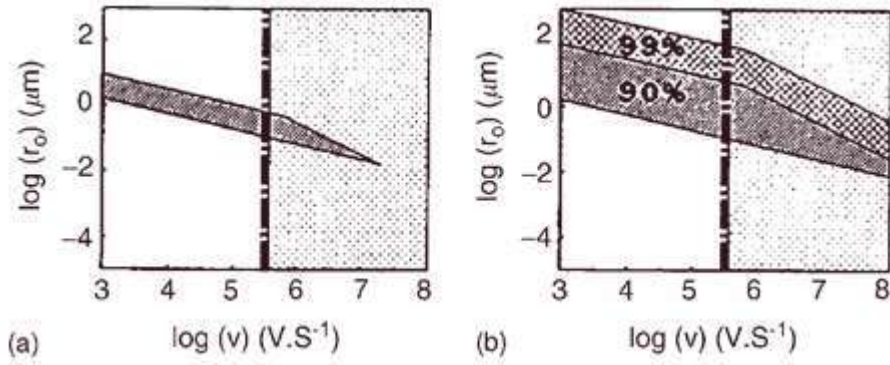


الشكل ٦: مجالات الانتشار (fields Diffusion) الملحوظة عند الأقطاب فائقة الصغر (microelectrodes). (A) الانتشار الخطي (diffusion Linear) الملحوظ عند الأزمنة القصيرة (times short). (B) الانتشار الشعاعي (المتقارب) (diffusion (convergent) Radial) الملحوظ عند الأزمنة الطويلة (times long). عند الأزمنة القصيرة هذه، فإن الاعتماد على $t^{1/2}$ (dependence $t^{1/2}$) للحد الثاني في المعادلة (٨) يجعله أكبر بكثير (larger significantly) من الحد الأول، وتتضاءل استجابة التيار (response current) الناتجة عن خطوة الجهد مبدئيًا بمرور الزمن وفقًا لمعادلة كوترييل (equation Cottrell):

$$i(t) = \frac{nFAD^{1/2}C^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (8)$$

يوضح الشكل (7) العلاقة التي توجد بين نطاق معدلات المسح القابلة للاستخدام (scan useable of range) ونصف قطر القطب (radius electrode) بشرط أن يكون الانخفاض الأومي (drop ohmic) ضئيلاً (negligible) وأن يكون نظام النقل الكتلي السائد (regime transport mass dominant) هو الانتشار الخطي (diffusion linear) (١٣).

²¹³ W. J. Bowyer, E. E. Engelman, D. H. Evans, J. Electroanal. Chem. 67, 262 (1989).



الشكل (٧): القيود النظرية (limitations Theoretical) على الفولتامترية الدورية فائقة السرعة (ultrafast voltammetry cyclic). تمثل المنطقة المظلمة (area shaded) بين الخطوط المائلة نصف القطر (radius) الذي يجب أن يتمتع به القرص الدقيق (microdisk) لكي يكون الانخفاض الأومي (drop ohmic) أقل من ١٥ mV وتكون التشوهات الناتجة عن الانتشار غير المستوي (diffusion nonplanar) أقل من ١٠% من تيار القمة (current peak). (a) بدون تعويض الانخفاض الأومي عن طريق التغذية الراجعة الموجبة (drop iR) (b) مع تعويض انخفاض أومي بنسبة ٩٠% و ٩٩%. تمثل المنطقة المُنقطة (area dotted) في (a) و (b) المناطق التي يؤثر فيها النقل داخل الطبقة المزدوجة (transport layer double the within) على الاستجابة الفولتامترية (response voltammetric). الحدود إرشادية (indicative) وتتوافق تقريبًا مع محلول أنثراسين (solution anthracene) بتركيز ٥ mM في الأسيتونتريل (acetonitrile)، و رباعي فلوروبورات (tetrafluoroborate) بتركيز 0.3M كإلكتروليت داعم (supporting electrolyte).

٧.٢.٤.٢ الأزمنة الطويلة (times Long)

عند الأزمنة الطويلة (times Long)، يكون المساهمة العابرة (contribution transient) المُعطاة بالحد الثاني من المعادلة (8) قد تضاعلت إلى النقطة التي يصبح عندها مساهمتها في التيار الكلي (current overall) ضئيلة (negligible).

عند هذه الأزمنة الطويلة، تصبح الطبيعة الكروية للقطب (electrode the of character spherical) مهمة ويسيطر الانتشار الشعاعي (diffusion radial) على عملية النقل الكتلي (process transport mass) (المتقارب) كما هو موضح في الشكل (8B).

يصل التيار (current) إلى قيمة حالة مستقرة مستقلة عن الزمن (value state-steady independent-time) تُعطى بالمعادلة (9) للقطب الكروي (electrode spherical):

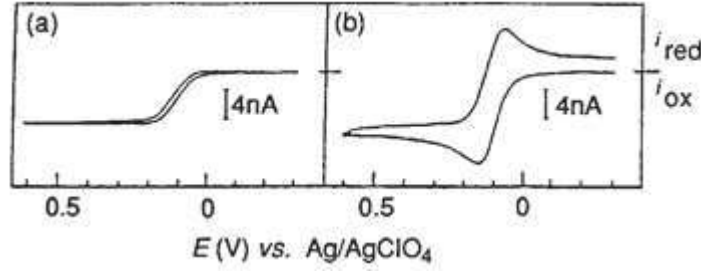
$$i_{ss} = \frac{nFADC^{\infty}}{r_s} = 4\pi nFDC^{\infty}r_s \quad (9)$$

تنشأ استجابة الحالة المستقرة (response state-steady) لأن معدل التحليل الكهربائي (rate electrolysis) يساوي معدل انتشار الجزيئات (diffuse molecules which at rate) إلى سطح القطب (surface electrode).

نظراً لأن "الأزمنة القصيرة" و"الأزمنة الطويلة" هي مصطلحات نسبية (terms relative)، فمن المفيد تحديد الأزمنة التي ستسود فيها سلوكيات الحالة العابرة (behaviors transient) والحالة المستقرة (steady-state) وكيف يتأثر نظام الزمن (regime time) هذا بنصف قطر القطب (radius electrode). يمكن تحقيق هذا الهدف من خلال النظر في نسبة مساهمات التيار العابر إلى تيار الحالة المستقرة (المعادلتان (٨) و (٩)، على التوالي). يعطي هذا التحليل معاملاً بلا أبعاد وهو $(nDt^{1/2}/r_s)$ يمكن استخدامه لحساب حد زمني أدنى (limit time lower) ستسيطر عنده مساهمة تيار الحالة المستقرة على التيار الكلي (current total) إلى مدى محدد.

على سبيل المثال، يمكن للمرء أن يحسب الزمن المطلوب (required time) لكي يكون تيار الحالة المستقرة i_{ss} أكبر بـ ١٠ مرات (larger times) من المكون العابر (component transient)، it. بأخذ قيمة نموذجية لـ D قدرها $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ لمحلول مائي، فإن لقطب نصف قطره 5mm، يجب أن يكون المقياس الزمني التجريبي (timescale experimental) أطول من 80sec. ولذلك، لا يتم ملاحظة الحالة المستقرة (steady state) للأقطاب الكبيرة عند مقياس زمن عشرات الملي فولت في الثانية (mV sec^{-1}) وهو المعتاد في تجارب الفولتامتريّة الدورية التقليدية (experiments voltammetry cyclic conventional). ومع ذلك، فإن تقليل نصف قطر القطب (radius electrode the reducing) بعامل ألف إلى $5\mu\text{m}$ ، يعني أن استجابة الحالة المستقرة يمكن ملاحظتها لأزمنة أطول من 80μsec. نظراً لأن تيار الحالة المستقرة (steady-state current state) يصبح أكثر هيمنة مع زيادة الزمن (time increasing)، فإنه يتم ملاحظة استجابات الحالة المستقرة بسهولة (observed easily are responses state-steady) للأقطاب فائقة الصغر (microelectrodes) في التجارب الكهروكيميائية التي تُجرى عند المقاييس الزمنية التقليدية (conventional timescales).

يوضح الشكل (A٨) الاستجابات على شكل حرف S (responses shaped-sigmoidal) التي تميز النقل الكتلي في الحالة المستقرة (transfer mass state-steady) في الفولتامتريّة الدورية بمعدل مسح بطيء (scan slow-voltammetry cyclic rate). في المقابل، عند المقاييس الزمنية التجريبية القصيرة (experimental short timescales) (معدلات المسح العالية)، تُلاحظ استجابات على شكل قمة (responses peaked) (الشكل B٨) مماثلة لتلك الملحوظة عند الأقطاب الكبيرة التقليدية (macroelectrodes conventional). لا يوجد حاجز نظري (barrier theoretical) لملاحظة سلوك الحالة المستقرة لأي حجم من الأقطاب. ومع ذلك، بالنسبة للأقطاب الكبيرة ذات أبعاد المليمتر التقليدية، فإن الزمن المسـتغرق ($> 10,000 \text{ sec}$) طويل جداً (far long too) بحيث لا يكون عملياً تجريبياً. علاوة على ذلك، سيلعب الحمل الحراري غير المقصود (على سبيل المثال، بسبب اهتزازات المبنى (vibrations building)) دوراً مهماً في عملية النقل الكتلي (transport mass process) عند هذه المقاييس الزمنية الطويلة (timescales long).



الشكل (٨): تأثير معدل المسح (rate scan) على الفولتامترية الدورية (cyclic voltammetry) لـ 1mM فيروسين (ferrocene) عند قرص ذهبي دقيق نصف قطره 6.5µm حيث الإلكتروليت الداعم (supporting electrolyte) هو 0.1M بيركلورات رباعي البوتيل أمونيوم (perchlorate ammonium tetrabutyl) في الأسيتونتريل (acetonitrile). (a) معدل المسح هو 0.1 V sec⁻¹؛ (b) معدل المسح هو 10 V sec⁻¹.

وقد نظر التحليل السابق في القطب الكروي (electrode spherical) لأن سطحه يمكن الوصول إليه بشكل موحد (accessible uniformly)، ويتوفر حل مغلق بسيط (solution form-closed simple) لمعادلة الانتشار (equation diffusion). القرص الدقيق (microdisk) هو أكثر الهندسات (geometry) استخدامًا، ولكن اشتقاق تعابير صارمة (expressions rigorous) تصف استجابته التجريبية (response experimental) معقد لأن السطح لا يمكن الوصول إليه بشكل موحد (accessible uniformly not). بالنسبة للأقراص، فإن التحليل الكهربائي (electrolysis) عند المحيط الخارجي للقرص (disk the of circumference outer) يقلل من تدفق (flux) المادة النشطة كهروكيميائيًا (material electroactive) إلى مركز القطب. ومع ذلك، تشترك هندسات القرص الدقيق (geometry microdisk) والحلقة الدقيقة (geometry microring) في ميزة الأقطاب فائقة الصغر الكروية (microelectrodes spherical) من حيث أنه يتم إنشاء مجالات انتشار شبه كروية (fields diffusion spherical-quasi) في فترات زمنية قصيرة نسبيًا. تيار التحديد في الحالة المستقرة (current limiting state-steady) الذي يتم الحصول عليه من هذه الاشتقاقات الصارمة يُعطى بواسطة:

$$i_{ss} = \gamma n F A D C^* r_0 \quad (10)$$

حيث c هو معامل شكل (parameter shape)، ويساوي ϵ بالنسبة لقطب قرص (electrode disk). واتساقًا مع المعادلة (١٠)، فإن c تساوي $\pi \epsilon$ بالنسبة لقطب كروي (electrode spherical) و π^2 بالنسبة لقطب نصف كروي (electrode hemispherical).

تعتمد ملاحظة استجابة الحالة المستقرة (response state-steady a Observing) على كون جميع أبعاد القطب صغيرة (small being dimensions electrode the all)، وليس نصف القطر فقط، وبالتالي لا يتم تحقيقها لكل هندسة عند المقاييس الزمنية (timescales) التي نوقشت أعلاه. على سبيل المثال، لا تظهر أقطاب الشريط (band electrodes) التي يكون سمكها في نطاق الميكرومتر (range micrometer) ولكن طولها عدة مليمتترات، استجابات حالة مستقرة حقيقية. ومع ذلك، فإن التدفق العالي (flux analyte high) للمادة التحليلية إلى نهايات الشريط (band the of ends) غالبًا ما يجعل من الممكن ملاحظة حالة شبه حالة مستقرة من الناحية العملية.

يعطي الانتشار الشعاعي (diffusion Radial) معدلات نقل كتلي عالية جدًا إلى سطح القطب مع معامل نقل كتلي من رتبة r/D . لذلك، حتى عند معدلات دوران (rates rotation) تبلغ 10^4 rpm، فإن النقل بالحمل الحراري إلى قطب كبير دوار (macroelectrode rotating) يكون أصغر (smaller) من الانتشار (diffusion) إلى قرص دقيق نصف قطره $1\mu\text{m}$. يعني التدفق العالي (flux high) عند القطب فانق الصغر (microelectrode) أن المرء لا يلاحظ موجة عكسية (wave reverse) في ظل ظروف الحالة المستقرة، لأن ناتج التحليل الكهربائي يغادر طبقة الانتشار بمعدل مُعزَز (rate enhanced).

٧.٢.٥ أصول الاستجابات الفارادية غير المثالية (faradaic nonideal of Origins) (responses)

٦.١.٥.١ تأثيرات مساحة القطب (effects area Electrode)

يتم توليد التيارات السعوية (capacitive currents) من خلال الأحداث التي تحدث ضمن مسافات صغيرة جدًا (very small distances) من سطح القطب (electrode surface)، ويتم التحكم في مقدارها بواسطة المساحة المجهرية للقطب (microscopic area of the electrode). في معظم التجارب الكهروكيميائية (electrochemical experiments) المصممة لفحص خصائص الأكسدة والاختزال (redox properties) للمواد المتفاعلة في الطور المحلول (solution phase reactants)، غالبًا ما يكون المقياس الزمني للقياس (timescale of the measurement) بحيث تكون طبقة الانتشار (diffusion layer) أكبر بعدة مرات (several times larger) من البعد الحرج (critical dimension) مثل نصف القطر للقطب فانق الصغر (microelectrode).

على سبيل المثال، يمكن تقدير سُمك طبقة الاستنفاد (depletion layer thickness، δ ، على النحو التالي:

$$\delta = (\pi Dt)^{1/2} \quad (11)$$

حيث D هو معامل الانتشار (diffusion coefficient) للنوع النشط كهروكيميائيًا ($\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$)، و t هو المقياس الزمني التجريبي (sec) (experimental timescale). بالنظر إلى معامل انتشار مميز قدره $10^{-5} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ ، تكشف المعادلة (١١) أن سُمك طبقة الاستنفاد سيتجاوز نصف القطر $10 \mu\text{m}$ لقطب فانق الصغر نموذجي في غضون حوالي 32 msec، وهو ما يتوافق مع معدل مسح (scan rate) أبطأ من حوالي 0.8V sec^{-1} في الفولتامترية الدورية (cyclic voltammetry).

عادةً، يتم تحضير الأقطاب الكهربائية عن طريق التلميع الميكانيكي (mechanical polishing) باستخدام معجون الألومينا (alumina) أو الماس (diamond paste) بحجم جزيئات صغير ($0.05 \mu\text{m}$)، ويمكن أن تكون المساحة المجهرية (microscopic area) أكبر بعامل اثنين من المساحة الهندسية (geometric area). ولذلك، عند المقاييس الزمنية المستخدمة عادةً في التجارب الكهروكيميائية، سيكون سُمك طبقة الاستنفاد أكبر بكثير من مقياس خشونة السطح لقطب مُصَقَّل (polished electrode)، ويبدو القطب مسطحًا للجزيئات التي تقترب من سطحه.

إن ثوابت الزمن RC القصيرة (short RC time constants) الممكنة مع الأقطاب فائقة الصغر (microelectrodes) تسهل القياسات الكهروكيميائية عند المقاييس الزمنية القصيرة (short timescales). على سبيل المثال، في تجربة كرونوأمبيرومترية (chronoamperometry experiment) تُجرى على مقياس زمني للنانوثانية (nanosecond timescale)، سيكون سُمك طبقة الاستنفاد في حدود بضع مئات من النانومترات (few hundred nanometers)، والتي قد تكون مقاربة لمقياس طول خشونة السطح (length scale of the surface roughness). في ظل هذه الظروف، ستميل طبقة الاستنفاد إلى اتباع تضاريس السطح الخشن مجهرياً، وستكون مساحة طبقة الاستنفاد عمومًا أكبر من المساحة الهندسية.

تُعد هذه التأثيرات مهمة للأقطاب الكهربائية المغطاة جزئياً بطبقة حاجبة (electrodes partially covered by a blocking layer)، مثل تلك الناتجة عن سوء التصنيع (poor fabrication)، والتي تحتوي على ثغوب دقيقة (pinholes) يمكن للأنواع النشطة كهروكيميائياً المرور عبرها للوصول إلى سطح القطب.

عند المقاييس الزمنية القصيرة (short timescales)، يكون سُمك طبقة الانتشار صغيراً مقارنةً بحجم المنطقة النشطة، وسيتم إنشاء منطقة استنفاد عند كل منطقة نشطة. تكون مساحة مجال الانتشار الكلي هي مجموع المساحات الهندسية للبقع النشطة الفردية (individual active spots). وعند أزمنة أطول، تبدأ مناطق الاستنفاد الفردية في الامتداد إلى ما بعد المناطق النشطة، ويتم تعزيز الانتشار الخطي (linear diffusion) بمكوّن شعاعي (radial component). ولأزمنة تفاعل طويلة بما فيه الكفاية، تصبح طبقات الاستنفاد الفردية أكثر سمكاً بكثير من المسافات بين المناطق النشطة، وتتشكل طبقة استنفاد واحدة مدمجة (single merged depletion layer) تغطي سطح القطب بالكامل (بما في ذلك المناطق النشطة وغير النشطة). عندها يتم التحكم في استجابة التيار مرة أخرى بواسطة الانتشار الخطي شبه اللانهائي (semi-infinite linear diffusion)، ويتم التحكم في مقدار التيار بواسطة المساحة الهندسية للقطب (geometric area of the electrode).

تُلاحظ تطورات مماثلة في مجال الانتشار (diffusion field) من خطي شبه لانهائي إلى شعاعي والعودة إلى خطي شبه لانهائي عند استخدام مصفوفات أقطاب فائقة الصغر مُعرّفة ليثوغرافياً (lithographically defined microelectrode arrays) التي تتكون من مجموعة (ensemble) من أقطاب غير قابلة للمعالجة بشكل مستقل (nonindependently addressable electrodes)، أو عندما يكون القطب مادة مركبة (composite material) تعتمد على تثبيت جزيئات موصلة (conducting particles) مثل الجرافيت (graphite) داخل طور عازل (insulating phase) مثل البوليمر (a polymer).

٧.٢.٥.١ تلوث السطح (contamination Surface)

يمكن أن تتأثر حركية انتقال الإلكترون (kinetics transfer electron)، واستجابة التيار (response current) للأنواع النشطة كهروكيميائياً (species active-redox) بشكل كبير بحالة سطح القطب العامل (surface)

surface to sensitivity) تنشأ هذه الحساسية لتلوث السطح (electrode working the of condition contamination) لأن معدل انتقال الإلكترون غير المتجانس (transfer electron heterogeneous of rate) يتناقص أسياً (exponentially) مع زيادة المسافة (distance increasing).

غالبًا ما يكون المعالجة المسبقة لسطح القطب (surface electrode the of Pretreatment) ضرورية للحصول على نتائج قابلة للتكرار (results reproducible). عادةً، يتم صقل (polished) القطب فائق الصغر (microelectrode) باستخدام مادة كاشطة (abrasive) أصغر حجمًا للجسيمات (size particle smaller) بالتتابع (على سبيل المثال، ١٢.٥، ٥، ١، ٠.٣، و ٠.٠٥ μm الألومينا (alumina) أو معجون الماس (diamond) (paste))، وذلك لتحقيق لمسة نهائية كالمرآة (finish mirror). يجب أن يتقدم الصقل دائمًا من الخشن (coarse) إلى الناعم (abrasive fine)، مع الشطف الشامل (rinsing thorough) وتغيير وسادات التلميع (polishing pads) بين كل خطوة. تُستخدم عادةً الوسادات القماشية (pads Fabric) المثبتة على ألواح زجاجية (glass plates) كمنصة يتم تطبيق عليها مُعلّقات التلميع (suspensions polishing). الشطف الشامل مطلوب بعد كل عملية صقل، ويجب تنظيف الأقطاب المصقولة (electrodes polished) باستخدام 0.05 μm ألومينا بواسطة الموجات فوق الصوتية (cleaned ultrasonically) في ماء منزوع الأيونات (water deionized) لبضع دقائق، لإزالة أي ألومينا متبقية (alumina residual).

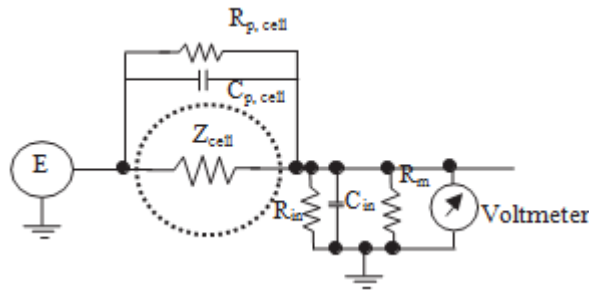
على الرغم من أن الصقل الميكانيكي (polishing mechanical) قد يوفر قطبًا نظيفًا بدرجة كافية (sufficiently) على الرغم من أن الصقل الميكانيكي (electrode clean) للعديد من التطبيقات، يمكن إنتاج أسطح أنظف (surfaces cleaner) عن طريق معالجة السطح بمحلول بيرانا (solution piranha) أو من خلال التنظيف الكهروكيميائي (electrochemical cleaning).

- تُستخدم محاليل بيرانا (solutions Piranha) لإزالة البقايا العضوية من الركائز (substrates)، خاصة في مختبرات التصنيع الدقيق (labs microfabrication). محلول بيرانا التقليدي هو خليط بنسبة ٣:١ من حمض الكبريتيك (acid sulfuric) و ٣٠% فوق أكسيد الهيدروجين (peroxide hydrogen). يمكن خلط المحلول قبل التطبيق أو تطبيقه مباشرة على المادة، مع تطبيق حمض الكبريتيك أولاً، متبوعاً بفوق الأكسيد (peroxide). (تحذير: محاليل بيرانا عالية الطاقة للغاية) (energetic extremely) وقد تؤدي إلى انفجار (explosion) أو حروق جلدية (burns skin) إذا لم يتم التعامل معها بأقصى درجات الحذر (caution extreme).
- يمثل التنظيف الكهروكيميائي (cleaning Electrochemical) بديلاً مفيداً، وإذا تم توخي الحذر بشأن حدود الجهد (limits potential) وعدد الدورات لمنع خشونة السطح، فإنه لا يولد أسطحاً نظيفة فحسب، بل يوفر أيضاً المساحة المجهرية. في تطبيق نموذجي، يتم دوران القطب (cycled is electrode) في 0.1 M HClO₄ عن طريق التدوير بين حدود الجهد (limits potential between cycling) المختارة لأكسدة سطح قطب البلاتين مبدئياً، ثم اختزاله لاحقاً. ثم يتم تثبيت الجهد في منطقة الطبقة المزوجة لضمان الاختزال الكامل لأي أكسيد سطحي (oxide surface) وإزالة امتزاز الهيدروجين (hydrogen the of desorption).

بعد الاستخدام، قد يكون كافيًا شطف سطح القطب بالماء و/أو الميثانول (methanol)، يليه تجفيف بالهواء (air) (drying) لإزالة الأنواع الممتزة (species adsorbed) ولضمان أن القطب العامل (electrode working) في حالة نقية (condition pristine). بخلاف ذلك، قد يكون إعادة الصقل (repolishing) مطلوبًا.

٧.٢.٥.٢ التحديات الآلية (challenges Instrumental)

أحد التحديات في استخدام الأقطاب فائقة الصغر (microelectrodes) هو القدرة على قياس التيارات المنخفضة جدًا (currents low very measure to ability) (وصولاً إلى الفيمتو أمبير (ampere femto)، 10^{-10} A). يمثل قياس التيارات الصغيرة (currents small Measuring) تحديًا خاصًا عندما يكون المقياس الزمني التجريبي قصيرًا (timescale experimental short) (على سبيل المثال، يمكن الوصول إلى عشرات النانوثانية باستخدام أقطاب ذات أبعاد ميكرومتر). على سبيل المثال، بأخذ قيم $100\mu\text{M}$ و $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ للتركيز (concentration) ومعامل الانتشار (coefficient diffusion)، على التوالي، يكون تيار الحالة المستقرة (current state-steady) في حدود 200pA لقرص دقيق نصف قطره $5\mu\text{m}$. كما هو موضح في المعادلة (9)، سينخفض مقدار هذا التيار (current this of magnitude) مع تناقص نصف قطر القطب (radius electrode decreasing) وسيتم ملاحظة تيارات الفيمتو أمبير (femtoampere) (currents) (أي حوالي ٦٠٠٠ إلكترون ينتقل في الثانية!) لقطب نصف قطره 10nm . وبالتالي، في بعض تجارب الأقطاب فائقة الصغر (experiments microelectrode)، تعمل أجهزة قياس الجهد (potentiostats) بالقرب من إمكانيات الإلكترونيات المعاصرة (electronics contemporary of capabilities). لننظر في الدائرة المكافئة (circuit equivalent) الموضحة في الشكل (9) حيث يكون الهدف هو قياس معاوقة الخلية (impedance cell) المُعطاة بـ Z_{cell} .



الشكل (9): الدائرة المكافئة (circuit Equivalent) للخلية الكهروكيميائية (cell electrochemical) ودائرة قياس مقياس الجهد (circuit measuring potentiostat) التي تتضمن عناصر غير مثالية (nonideal elements). تتضمن هذه الدائرة عدة مكونات مرتبطة بكل من الخلية الكهروكيميائية نفسها وإلكترونيات القياس (electronics measuring). على سبيل المثال، يتم وصف المقاومة والسعة الطفيلية (parasitic resistance and capacitance) (الناشئة عن الأسلاك، المفاتيح، إلخ) في الخلية بواسطة $R_{p,cell}$ و $C_{p,cell}$ على التوالي، بينما يُشار إلى مقاومة الدخل وسعته الشاردة (capacitance and resistance input stray) لدائرة القياس بـ R_{in} و C_{in} على التوالي.

في دائرة قياس التيار المثالية ، تكون R_{in} لا نهائية (infinite)، بينما تكون C_{in} و I_{in} صفرًا (zero) وجميع التيار المتولد في الخلية يتدفق عبر مقاومة دائرة القياس (circuit measuring the of resistance)، R_m . لقياس التيارات الصغيرة المتولدة عند الأقطاب فانقة الصغر، يجب أن تكون R_m كبيرة (large) (مئات من $k\Omega$ إلى العديد من $M\Omega$). مع خلية مثالية ومصدر جهد (source voltage)، تكون $R_{p,cell}$ لا نهائية و $C_{p,cell}$ صفر، وجميع التيار المتدفق إلى دائرة قياس التيار يرجع إلى Z_{cell} . يتم قياس الجهد المتطور عبر R_m بواسطة المقياس (meter) على أنه V_m وتُعطى Z_{cell} بواسطة:

$$Z_{cell} = E_s R_m / V_m \quad (12)$$

كما هو موضح في المعادلة (12)، تزداد مساهمة مقاومة القطب في Z_{cell} مع تناقص نصف قطر القطب (radius electrode decreasing) ويمكن أن تصبح معاوقة الخلية الكلية (impedance cell total) كبيرة جدًا (large very). تقتصر الدقة (limited is precision The) التي يمكن بها إجراء قياسات المعاوقة العالية (impedance-high measurements) لعدة أسباب، منها: (أ) دائمًا ما تحتوي دوائر قياس التيار على سعة دخل غير صفريّة (capacitance input nonzero)، (ب) لا يمكن تحقيق مقاومة دخل لا نهائية بالدوائر الحقيقية (real circuits)، و (ج) تحتاج مكبرات الصوت المستخدمة في المقياس إلى تيار دخل صغير ولكنه ملموس (but small current input tangible)، أي ($I_{in} > 0$). على سبيل المثال، فإن أفضل مكبرات دخل متاحة تجارياً (amplifiers input available commercially best) لديها تيارات دخل (currents input) تبلغ حوالي 50fA، مما يجعل من المستحيل إجراء قياسات تيار مطلقة (measurements current absolute) (إشارة تيار مستمر signal DC) لتيارات الفيمتو أمبير المنخفضة (currents fA low). أيضًا تساهم الخلية، ومقياس الجهد، والأسلاك جميعها في مكونات المقاومة والسعة الطفيلية (components capacitance and resistance parasitic). على وجه الخصوص، تقلل السعة الشاردة (capacitance stray) من التردد (frequency) أو نطاق الزمن (domain time) الذي يمكن الحصول فيه على بيانات كهروكيميائية ذات مغزى (data electrochemical meaningful). في السعي لدفع حدود الزمن والوسائط (media and time of boundaries) التي يمكن فيها إجراء القياسات الكهروكيميائية (measurements electrochemical)، تؤثر الفيزياء الأساسية (physics fundamental) الآن على النتيجة التجريبية (outcome experimental). على سبيل المثال، تؤدي ضوضاء جونسون (Johnson noise) المرتبطة بالاهتزاز الحراري للإلكترونات (electrons of agitation thermal) إلى تقلب عشوائي في الجهد عبر أطراف المقاوم (terminals resistor the across voltage the in fluctuation random)، مما قد يحد من الترددات فانقة الارتفاع (frequency ultrahigh)، والمقاييس الزمنية القصيرة (timescale short)، والقياسات (measurements).

MICROELECTRODE APPLICATIONS

مقدمة: الأقطاب فائقة الصغر (Microelectrodes) كبوابة لعبور الحواجز

إن تطبيقات الأقطاب فائقة الصغر (Microelectrodes) تمثل ثورة علمية حقيقية، لا تقتصر على مجرد تصغير الأدوات، بل تمثل نقلة نوعية في قدرتنا على التفاعل مع العالم على مقاييسه الدقيقة. فلسفياً، تكسر هذه الأقطاب "جدار الفصل" بين الظاهرة الكيميائية والملاحظة العلمية، حيث تسمح للباحث بالدخول إلى البيئات الميكروية (Microenvironments) المعقدة التي كانت تُعتبر سابقاً "صندوقاً أسود". علمياً، تمثل الأقطاب فائقة الصغر قمة الإنجاز في التحليل الكهربائي (Electroanalysis)، حيث حولت قياساتنا من دراسة "المُجمل" إلى دراسة "التفاصيل" ضمن مجالات ضيقة ومحددة.

وصف تطبيقات الأقطاب فائقة الصغر وأهميتها الحياتية

تتنوع تطبيقات الأقطاب فائقة الصغر عبر محاور أساسية تتعلق بالدقة المكانية، والسرعة الزمنية، والبيئة التحليلية.

١. التحليل الكهربائي على مقياس الطول الميكروني والنانوي (at the Micro- and Electroanalysis)

(Nano-Scale)

هذا هو الأساس الذي تقوم عليه كل التطبيقات.

- الوصف: الاستخدام الرئيسي للأقطاب فائقة الصغر (ذات الأبعاد الأقل من $25\ \mu\text{m}$) هو في بناء الخلايا الكهروكيميائية (Electrochemical Cells) المصغرة. بفضل أبعادها، يحدث نقل كتلة شعاعي أو شبه كروي (Radial Mass Transport) للأنواع التحليلية نحو سطح القطب.
- الأهمية: هذا النمط من الانتشار يولد تيار حالة مستقرة (Steady-State Current) سريعاً ومستقلاً عن معدل المسح. هذا يقلل من التأثيرات السعوية (Capacitive Effects)، ويزيد من نسبة الإشارة إلى الضوضاء (Signal-to-Noise Ratio)، مما يسمح بإجراء تطبيقات تحليلية (Analytical Applications) فائقة الحساسية.

٢. الأنظمة غير المتجانسة مكانياً: الهياكل البيولوجية (Systems Heterogeneous Spatially)

هذا هو التطبيق الأكثر تأثيراً في علم الحياة والطب.

- الوصف: تُعد الأقطاب فائقة الصغر الأدوات المثالية للقياس داخل الأنسجة والخلايا الحية، حيث يكون توزيع الجزيئات غير منتظم (غير متجانس).
- الأهمية الحياتية:

○ الكيمياء الحيوية في الجسم الحي (Biochemistry Vivo In): تمكنا من مراقبة إطلاق

النواقل العصبية (Neurotransmitter Release) مثل الدوبامين (Dopamine) من

الخلايا العصبية في الدماغ بأفضل دقة مكانية وزمانية (مللي ثانية)، مما يفتح آفاقاً لفهم أمراض

مثل باركنسون.

- **الإلكترونيات الحيوية والأسطح التفاعلية (Bioelectronics):** يمكن استخدامها كأجهزة استشعار تُدمج مباشرة في الأنظمة البيولوجية أو على أسطحها، لقياس التفاعلات التي تحدث على الأسطح التفاعلية (Reactive Surfaces) للخلايا.

٣. الأوساط منخفضة التوصيلية (Media Conductivity Low)

هذا يوسع نطاق القياسات الكهروكيميائية إلى بيئات غير تقليدية.

- **الوصف:** بفضل الأبعاد الصغيرة، تُظهر الأقطاب فائقة الصغر انخفاضاً هائلاً في المقاومة الأومية (Ohmic Resistance) مقارنة بالأقطاب التقليدية.
- **الأهمية:** تمكن من إجراء قياسات كهروكيميائية دقيقة في الأوساط غير القطبية (Nonpolar Media) أو المحاليل ذات التركيز المنخفض جداً للإلكتروليت (Supporting Electrolyte). هذا ضروري لدراسة تفاعلات الأكسدة والاختزال للمركبات التي لا تذوب إلا في المذيبات العضوية أو لدراسة البيئات البيولوجية التي تكون فيها التوصيلية منخفضة نسبياً.

٤. التقنيات الكهروكيميائية فائقة السرعة (Techniques Electrochemical Ultrafast)

هذا يركز على القدرة الزمنية القصوى للأقطاب.

- **الوصف:** يقلل الحجم الصغير من الثابت الزمني للمستشعر (Sensor Time Constant)، مما يجعل الأقطاب فائقة الصغر مثالية لإجراء التقنيات العابرة (Transient Techniques)، مثل الفولتامتريّة الدورية بالمسح السريع (Fast-Scan Cyclic Voltammetry - FSCV).
- **الأهمية:** تتيح هذه التقنيات تسجيل التغيرات الكيميائية التي تحدث في غضون الميكروثانية (Microsecond)، مما يسمح بالكشف عن المنتجات الوسيطة (Intermediates) قصيرة العمر في التفاعلات الكيميائية السريعة، أو حل الإشارات الكهروكيميائية المتداخلة باستخدام تقنيات تحليل البيانات المتقدمة.

٥. الحركية الكهربائية بالتيار المتردد (Electrokinetics AC)

هذا مجال يجمع بين الكيمياء الكهربائية وهندسة الموائع.

- **الوصف:** يشير إلى استخدام المجالات الكهربائية المتناوبة (AC Fields) عالية التردد عند أسطح الأقطاب فائقة الصغر لإحداث حركات دقيقة للموائع أو الجسيمات (مثل الخلايا).
- **الأهمية الحياتية:** يُستخدم هذا المبدأ في بناء المختبر على رقاقة (Lab-on-a-Chip) وفي أجهزة الموائع الدقيقة (Microfluidics) لـ:

- **توجيه الجسيمات (Particle Manipulation):** تحريك وفصل الجزيئات الحيوية أو الخلايا الفردية بدقة.

- **مضخات الموائع الكهروكيميائية (Electrochemical Micropumps):** تصميم آليات ضخ صغيرة جداً لتحريك السوائل في القنوات الدقيقة.

الخلاصة الفلسفية

تمثل الأقطاب فائقة الصغر ثورة في "الرؤية الكيميائية". لقد منحتنا القدرة على تجاوز قيود الانتشار الكلاسيكي، وتخطي حواجز المقاومة الأومية، والأهم من ذلك، فتحت نافذة زمنية ومكانية للغوص في أسرار الكيمياء الحيوية التي

تحدث على سطح الخلية وفي المسافات التشابكية. إنها أدواتنا الأساسية لفهم العمليات البيولوجية في أدق تفاصيلها الزمنية والمكانية.

الدراسات والأدبيات

كانت خصائص (properties) وتطبيقات (applications) الأقطاب فائقة الصغر (microelectrodes)، بالإضافة إلى المجال الواسع لتحليل كهربائي (electroanalysis)، موضوع عدد من المراجعات (reviews). راجع أنوين (Unwin) استخدام الطرق الكهروكيميائية الديناميكية لفحص العمليات البينية لمجموعة واسعة من التقنيات والتطبيقات بما في ذلك طرق القنوات التدفقية المختلفة (methods channel-flow various) والمجهر الكهروكيميائي الماسح (SEM - Microscopy Electrochemical Scanning)، بما في ذلك القضايا المتعلقة بالنقل الكتلي (transport mass) (٢١٤). راجع ويليامز (Williams) وماكفيرسون (Macpherson) طرق التعديل الهيدروديناميكي والقضايا المتعلقة بالنقل الكتلي (٢١٥). وراجع إكلوند (Eklund) وآخرون الفولتامترية الدورية (voltammetry cyclic)، والفولتامترية الهيدروديناميكية (voltammetry hydrodynamic)، والفولتامترية الصوتية (sonovolammetry) لتقييم حركية وآليات تفاعل القطب مع مناقشة قضايا نمذجة النقل الكتلي (issues modelling transport mass) (٢١٦).
نركز هنا على التطبيقات (applications) التي تتراوح من القياسات في الأحجام الصغيرة إلى التحليل الكهربائي في الوسائط الخالية من الإلكتروليت والتي تستغل الخصائص الفريدة للأقطاب فائقة الصغر (properties unique of microelectrodes).

٧.٣.١ التحليل الكهربائي على مقياس الطول الميكروني والنانوي (the at Electroanalysis scale length-nano and-micro)

لعبت الأقطاب فائقة الصغر دوراً مهماً في دفع الكيمياء التحليلية نحو تقنيات الحجم الصغير، إضافة إلى تقنيات القياس المباشر في الزمن الحقيقي ومع الدقة المكانية. وتُستغل مزايا هذه الأقطاب في مجالات عديدة مثل التحليل البيئي، والطب الحيوي، وعلوم المواد.

وأصبح بالإمكان اليوم الحصول على معلومات كهروكيميائية عبر مقاييس طول تمتد من meters إلى micrometers وحتى nanometers (٢١٧). والشكل 10: يوضح كيف أن الكيمياء الكهربائية الميكروية (microelectrochemistry) هي مجال سريع التطور يشكل جسوراً متعددة التخصصات (interdisciplinary bridges) من العلوم الأساسية (science fundamental) إلى الطب (medicine) وأبحاث التآكل (corrosion) والبحث (research) والإلكترونيات الدقيقة (microelectronics) والبيولوجيا (biology).

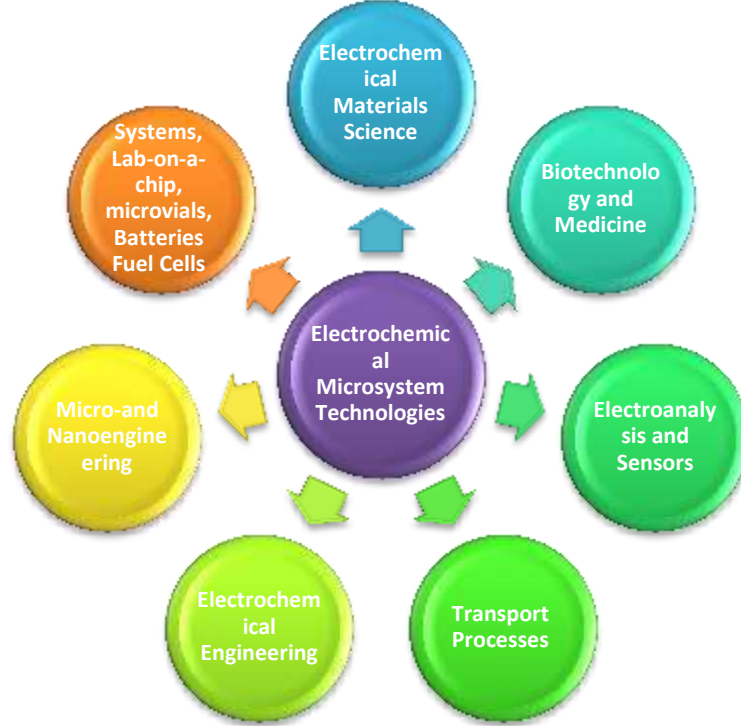
²¹⁴ P. R. Unwin, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 94, 3183 (1998).

²¹⁵ D. E. Williams, J. V. Macpherson, in Comprehensive Chemical Kinetics, R. G. Compton, G. Hancock, Eds., Elsevier: Amsterdam, 1999, pp. 369–438.

²¹⁶ D. E. Williams, J. V. Macpherson, in Comprehensive Chemical Kinetics, R. G. Compton, G. Hancock, Eds., Elsevier: Amsterdam, 1999, pp. 369–438.

²¹⁷ R. Kashyap, M. Gratzl, Anal. Chem. 70, 1468 (1998).

يسمح الحجم المادي الصغير (size physical small) للأقطاب فائقة الصغر بتقليل بُعد الخلية الكهروكيميائية بشكل كبير (reduced dramatically) مما يتيح إجراء قياسات مباشرة (measurements direct) في أحجام النانولتر (volumes nanoliter) وحتى البيكولتر (volumes picoliter).



الشكل ١٠: تقنيات الأنظمة الميكروية الكهروكيميائية (technologies microsystem Electrochemical) مع روابط (connections) وتطبيقات في علم المواد الكهروكيميائية (science materials electrochemical)، والهندسة الميكروية (microengineering)، والهندسة الكهروكيميائية (engineering electrochemical)، والبيولوجيا والطب (medicine and biology).

٧.٣.١.١ الخلايا الكهروكيميائية (cells Electrochemical)

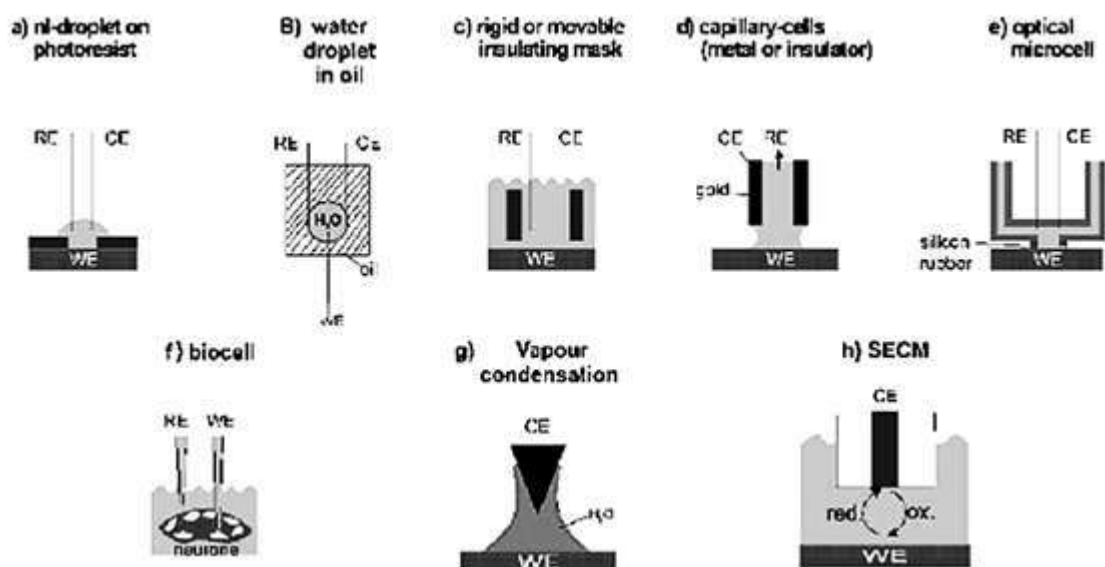
يوضح الشكل (١١) مجموعة الخلايا الكهروكيميائية (cells electrochemical) التي تم تطويرها للقياسات الكهروكيميائية الميكروية (measurements microelectrochemical). تشمل الميزات الهامة (Significant features) حجم الخلية (volume cell)، والمسافة بين الأقطاب (electrodes the of distance)، وتدفق الإلكتروليت (flow electrolyte)، والشفافية البصرية (transparency optical). على سبيل المثال، يتم إجراء المجهر الكهروكيميائي الماسح (SECM - Microscopy Electrochemical Scanning) في خلية كبيرة (cell macroscopic)، ولكن يتم تحقيق الدقة الموضعية (resolution local) عن طريق تحديد الانتشار (diffusion of limitation).

يمكن استخدام الأقطاب فائقة الصغر (Microelectrodes) المُشكَّلة باستخدام التقنيات الليثوغرافية (lithographic techniques)، حيث يكون القطب محاطًا بمقاوم ضوئي كاره للماء، لإجراء القياسات الكهروكيميائية في أحجام

النانولتر (volumes nanoliter) عن طريق ترطيب سطح القطب وإدخال الأقطاب المقابلة والمرجعية في قطرة النانولتر (drop nanoliter) .

تم وصف تعديلات مختلفة لخلاية الشعرية (cell capillary) والخلاية الميكروية البصرية (microcell optical) وهي مشابهة في المفهوم (concept in similar) لقناع متحرك (mask movable) (218). ربما تكون أصغر خلاية كهروكيميائية ثنائية القطب هي تلك التي تم إنشاؤها عن طريق تكاثف البخار بين ركيزة وطرف SPM (tip-SPM) (219)، وقد ثبت أنها مفيدة في إنشاء هياكل نانوية الأبعاد (على سبيل المثال، من خلال "الطباعة النانوية بالغمس والقلم" - nanolithography pen-dip).

بالإضافة إلى الطباعة النانوية، طور بارد (Bard) وفان (Fan) نهجًا للكشف عن جزيئات الأكسدة والاختزال الفردية (molecules redox single detect) باستخدام محدد موقع كهروضغطي لتحريك قطب فانق الصغر (microelectrode) نحو قطب مقابل كبير (electrode counter large) لإنشاء خلاية كهروكيميائية ذات حجم دقيق. عندما يتم نقل جزيء نشط كهروكيميائيًا من المحلول الكلي (solution bulk) إلى الحجم الدقيق (microvolume) المحدد بواسطة القطبين، يمكن تحليله كهربائيًا بشكل متكرر (electrolyzed repeatedly) لتوليد تيار قابل للقياس. كان نقل النوع النشط كهروكيميائيًا يمليه الحركة البراونية مما جعل الأحداث (events) غير متكررة (infrequent).



الشكل ١١: تكوينات الخلايا للتجارب الكهروكيميائية الميكروية: (a) قطرة ماء على قطب مقاوم ضوئي (water) (electrode photoresist a on droplet) ؛ (b) قطرة ماء في زيت ؛ (c) قناع متحرك (mask movable) ؛ (d) قطرة ماسحة أو خلاية شعرية ؛ (e) خلاية ميكروية بصرية (microcell optical) ؛ (f) خلاية بيولوجية ؛ (g) خلاية تكاثف البخار ذات القطبين أو "الخلاية الكهروكيميائية النانوية" و (h) المجهر الكهروكيميائي الماسح (SECM).

²¹⁸ J. W. Schultze, V. Tsakova, Electrochim. Acta 44, 3605 (1999)

²¹⁹ H. Sugimura, T. Uchida, N. Kitamura, H. Masuhara, Appl. Phys. Lett. 63, 1288 (1993).

هناك أسلوب آخر لتقييد الحجم وهو استخدام قوارير صغيرة جدًا ذات حجم من مرتبة picoliter (^{٢٢٠})، ويمكن تصنيع هذه القوارير باستخدام تقنيات lithography.

تم إجراء تجارب كهروكيميائية باستخدام زوج الأكسدة والاختزال القياسي وهو ferrocene carboxylic acid في أحجام تصل إلى ١ pL. وعند العمل بأحجام صغيرة جدًا مثل 16 pL أو أقل، تُلاحظ فولتامترية ذات شكل قمّي وزيادة في التيار على الموجة العكسية في الفولتاموغرام الدوري. ويظهر هذا الانحراف عن سلوك القطب فائق الصغر في المحاليل الكلية فقط عند معدلات مسح بطيئة في القوارير الأصغر. ويعتمد السلوك الفولتامتري في تجارب الحجم الصغير على معدل المسح، وعلى حجم القارورة، وعلى تركيز المادة المراد تحليلها. ويُقترح نموذج مادي يعتمد على تقييد المادة التحليلية في هذه البيئات الميكروية المحددة جيدًا لتفسير فروق التيار مقارنة بما تتنبأ به نظرية القطب فائق الصغر في المحاليل الكلية. وبغض النظر عن حجم العينة، فإن كمية الجزء الذي يجري تحليله فعليًا في التجربة تعتمد على المقياس الزمني. تنشأ الحساسية في القياس لأن الانتشار هو نمط النقل الكتلي السائد للمواد الذائبة في المحلول. وعندما تكون الاستجابة تحت سيطرة الانتشار الخطي شبه اللانهائي، فإن سمك طبقة الانتشار δ يُعطى بالمعادلة:

$$\delta = (\pi D t)^{1/2}$$

وباستخدام معامل انتشار نموذجي مقداره $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ في محلول مائي، تشير المعادلة إلى أنه في تجربة تقليدية تستخدم قطبًا بقطر 3mm وزمن تحليل كهربائي مقداره 1sec سيتم تحليل حجم يقارب 10 μL . أما في حالة قطب فائق الصغر نصف قطره 5 μm وزمن تحليل كهربائي مقداره 50 μsec ، فسيكون الحجم أقل من 30fL.

يمكن استغلال هذا الأسلوب لمراقبة التفاعلات التي تشمل جزيئات منفردة. فقد قام Wightman وزملاؤه بدراسة تفاعلات electrochemiluminescence التي تعتمد على أزواج متفاعلة فردية (^{٢٢١}). وكان أسلوبهم يعتمد على خطوات جهد مقدارها 50 μsec عند قطب فائق الصغر نصف قطره 5 μm لتحليل بضعة femtoliter من مادة 9,10 diphenylanthracene، مما يؤدي إلى توليد مجموعة صغيرة من الأنبيونات الجذرية. وبعد السماح لهذه الأنبيونات بالانتشار في محلول يحتوي على الكاتيون الجذري لنفس الجزيء، تتكون الحالات المفردة المثارة للمادة. وتتحول هذه الحالة المثارة إلى الحالة الأرضية بإطلاق ضوء، ونظرًا لانخفاض التركيزات فإن هذه التفاعلات تُرى كأحداث ضوئية فردية.

٧.٣.١.٢ التطبيقات التحليلية (applications Analytical)

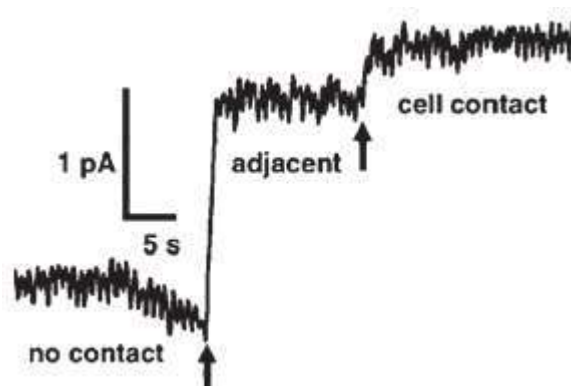
استُخدمت الأقطاب فائقة الصغر (Microelectrodes) بالاقتران مع التقنيات التحليلية الكلاسيكية (classical analytical techniques)، مثل الفولتامترية التجريبية المؤكسدة (Voltammetry Stripping Anodic) -

²²⁰ R. A. Clark, A. G. Ewing, Anal. Chem. 70, 1119 (1998).

²²¹ M. M. Collinson, R. M. Wightman, Science 268, 1883 (1994).

- (ASV) لتحديد تركيز مجموعة واسعة من المواد التحليلية ، خاصة أيونات المعادن (ions metal) (²²²). ومع ذلك، نركز هنا على النهج الأكثر حداثة التي تعدل سطح القطب فائق الصغر لإنتاج أجهزة استشعار (sensors).
- يعد الكوليسترول (Cholesterol) مكونًا هيكليًا رئيسيًا لغشاء بلازما الخلية الثديية (cell mammalian membrane plasma) الذي ينظم السيولة والنفاذية. وهو مكون أساسي في نقل الإشارة (signal transduction) بين الخلايا، وكذلك في الاستجابة المناعية، وعدوى الخلايا (infection cell)، وقطبية سطح الخلية (polarity surface cell). يتطلب التوضيح الكامل للمسارات التي تحكم الخطوات الأولية في تصلب الشرايين (atherogenesis in steps initial) تطوير أجهزة استشعار مجهرية قادرة على تتبع ديناميكيات نقل الكوليسترول داخل الخلايا من وإلى غشاء البلازما (membrane plasma).
 - قام ديفادوس (Devadoss) وبورغيس (Burgess) (²²³) بفحص الكشف في الحالة المستقرة عن الكوليسترول في غشاء البلازما لخلية مفردة باستخدام أقطاب فائقة الصغر معدلة بطبقة دهنية ثنائية تشتمل على أكسيد الكوليسترول (oxidase cholesterol). يستخدم نهج الخلية الواحدة (cell-single approach) الخاص بهم قطب بلاتين فائق الصغر مُعدّل بغشاء طبقة دهنية ثنائية يحتوي على أكسيد الكوليسترول، حيث يبدو أن استجابة القطب في الحالة المستقرة ترتبط (correlate) بمحتوى الكوليسترول في غشاء بلازما الخلية .

الشكل 12: يوضح وضع القطب ملاصقًا مباشرة للخلية (ضمن $1 \mu\text{m}$ أو ملامسة جزئية) ينتج استجابة متوسطة (response intermediate)، بينما يؤدي ملامسة الخلية بقوة إلى أقصى تيار (current maximum). قد تعكس الاستجابة الملحوظة الملاصقة للخلية الكشف عن تدفق الكوليسترول الخارج (أي الكوليسترول في طور المحلول). تشير استجابات الحالة المستقرة الظاهرة إلى أن أكسدة الكوليسترول لا تحدثها عملية الانتشار الجانبي للكوليسترول في غشاء البلازما إلى موقع اتصال القطب (أي لا يتم ملاحظة تضالٍ للتيار decay current بسبب الاستنفاد depletion).



الشكل 12: بيانات القياس الأمبيرومترية للكشف عن الكوليسترول الخلوي عند قطب فائق الصغر (قطره $11.5 \mu\text{m}$) مُعدّل بغشاء طبقة دهنية ثنائية يحتوي على أكسيد الكوليسترول (oxidase cholesterol).

²²² G. A. Daniele, M. Mazzocchin, Anal. Chim. Acta 273, 3 (1993)

²²³ A. Devadoss, J. D. Burgess, J. Am. Chem. Soc. 126, 10214 (2004).

- لا يوجد اتصال (contact No): بيانات خط الأساس (data baseline)؛ لا يوجد كشف عن الكوليسترول (detection cholesterol no).
- ملاصق (Adjacent): بيانات لوضع القطب ضمن $1 \mu m$ من غشاء البلازما (plasma membrane) (أو ملاصقة جزئية touching partially).
- اتصال بالخلية (contact Cell): بيانات لملاصقة غشاء البلازما للخلايا البيضية.

تشير السهام (Arrows) تقريبًا إلى أوقات تغيير الترسيب الكهربائي (changing of times electrodeposition). المحلول المنظم (buffer) هو 0.1M فوسفات الصوديوم ، pH 6.5. جهد القطب (potential electrode) هو 800mV مقابل قطب الهيدروجين العادي (NHE).

٧.٣.٢ أنظمة غير متجانسة مكانيًا: الهياكل البيولوجية (systems heterogeneous Spatially): (structures biological)

في الأنظمة البيولوجية (systems biological)، غالبًا ما تكون الأحداث الكيميائية ذات الأهمية (chemical interest of events) مقتصرة على الأسطح الداخلية أو الخارجية للخلية المفردة. لتوفير معلومات مفيدة حول الكيمياء الحيوية في الجسم الحي (biochemistry vivo in)، يجب إجراء هذه القياسات بدرجة عالية من الدقة المكانية والزمانية (resolution temporal and spatial) بالإضافة إلى درجة عالية من الحساسية والانتقائية (٢٢٤).

يمكن أن توفر التقنيات الطيفية، مثل مجهر التآلق، والتصوير بالرنين المغناطيسي، وقياس طيف كتلة الأيونات، وحتى تصوير انبعاث الأشعة السينية (X-ray emission imaging) معلومات مفيدة حول الهيكل ثنائي الأبعاد للأنظمة الحيوية. ومع ذلك، فهي عادةً ما تكون مقتصرة على تراكيز عالية من المادة التحليلية، ودقة ملليمترية بدلاً من ميكرومترية، واستجابات زمنية بطيئة (responses time slow) ($< \text{msec}$). يمثل دماغ الثدييات (٢٢٥) بيئة صعبة بشكل استثنائي. على كل مستوى من مستويات التنظيم، يكون الدماغ غير متجانس زمنيًا ومكانيًا تتواصل الهياكل العصبية (structures neuronal) ذات الأحجام المختلفة (من نانومتر nanometer إلى متر meter) مع بعضها البعض عند مقاييس زمنية تتراوح من الميكروثانية إلى الساعات أو الأيام. هيكليًا، يحتوي الدماغ على نوى صغيرة (nuclei small)، مثل النواة فوق التصالبية بالإضافة إلى نوى أكبر (nuclei larger) لا تكون متجانسة هيكليًا (على سبيل المثال، يتم توثيق الهياكل الصفانحية للقشرة cortex والحصين جيدًا).

عندما يكون الهدف هو توضيح العلاقة بين الهيكل والوظيفة لهذه الهياكل، فإن القدرة على إجراء قياسات ذات دقة مكانية بدقة ميكرومترية (microprecision) تكون أمرًا بالغ الأهمية (paramount). وبالتالي، يجب أن يكون للمنطقة المكانية (region spatial) التي تفحصها المجسات الكيميائية (samples probe chemical) أبعاد مماثلة لتلك المتوقعة للظواهر محل الاهتمام.

²²⁴ R. M. Wightman, P. Runnels, K. Troyer, Anal. Chim. Acta 400, 5 (1999).

²²⁵ P. L. McGeer, J. C. Eccles, E. G. McGeer, Molecular Neurobiology of the Mammalian Brain, Springer, 1987.

أيضًا، فإن تراكيز الأنواع الموجودة غير موحدة و غالبًا ما يكون تركيز الجزيء المستهدف (a of concentration molecule target) أعلى (higher) بالقرب من موقع إطلاقه (site release) مما هو عليه في الأنسجة المحيطة (tissue surrounding). على الرغم من أن التركيز المحلي (concentration local) قد يكون قابلاً للقياس بسهولة (measurable easily)، فإن العدد الإجمالي للجزيئات في الحجم الصغير قد يكون منخفضًا جدًا (quite low) (على سبيل المثال، هناك ٣٠,٠٠٠ جزيء فقط في ٥٠ fL من محلول بتركيز ١ μM). لهذا السبب، يتطلب التحليل في الهياكل غير المتجانسة كلاً من دقة مكانية عالية وحساسية عالية للكتلة (sensitivity mass high)، على عكس التركيز (٢٢٦).

هناك نتيجة أخرى لإجراء التحليل على مقاييس طول قصيرة وهي أن العمليات العشوائية (مثل الحركة البراونية motion Brownian) استجابة لتدرج التركيز (gradient concentration) يمكن أن تتسبب في تفاوت التركيز المقاس فورياً بشكل كبير عن القيمة المتوسطة زمنياً (value averaged-time).

على سبيل المثال، تُظهر المعادلة ($\delta = (\pi D t)^{1/2}$) أن الانتشار (diffusion) لن يزعج التركيز المقاس بشكل كبير على فاصل عينة (interval sample) قدره ١ cm لعدة مئات من الثواني. في المقابل، إذا تم قياس التركيز على مسافة ١ μm فقط، فإن الانتشار سيغير تكوين "العينة" في غضون ملي ثانية (millisecond). وبالتالي، يصبح التحليل الكهربائي ممكناً عند مقاييس طول قصيرة (scales length short) فقط بفضل أزمنة الاستجابة القصيرة (times response short) للأقطاب فائقة الصغر (microelectrodes).

من المهم ملاحظة أن القياس الأمبيرومتر (amperometry) يستهلك الجزيء المستهدف (the consumes molecule target) (من خلال الأكسدة أو الاختزال)، وبالتالي يغير البيئة الميكروية الكيميائية (the altering microenvironment chemical) ويخلق قوة دافعة للانتشار الجزيئي. بالإضافة إلى ذلك، يمكن أن تتفاعل الأنواع المنشأة حديثاً مع العينة. غالباً ما يكون من الصعب أيضاً ربط التيار المقاس بالتركيز بسبب التحدي المتمثل في تكرار الطبيعة غير المتجانسة للعينة أثناء المعايرة.

كشفت الدراسات التي توضح إطلاق النواقل العصبية عن موقع وديناميكيات إطلاق النواقل العصبية من خلال أحداث الإخراج الخلوي (events exocytotic). أحد التحديات في هذا المجال هو تجنب تلوث سطح القطب عن طريق الامتزاز (adsorption)، وغالباً ما تُستخدم أقطاب ميكروية من ألياف الكربون (fiber-carbon microelectrodes).

يحدث إطلاق النواقل العصبية في مقاييس زمنية قصيرة (timescales short) مما يجعل الفولتامترية الدورية بالمسح السريع (voltammetry cyclic scan-fast) أداة قوية لحل الإطلاق العصبي زمنياً. أحد عيوب الكيمياء الكهربائية هو أن الاستجابة الفولتامترية لكل مادة تحليلية تشكل كسراً كبيراً (fraction significant) من نافذة الجهد المتاحة (window potential available) التي نادراً ما تتجاوز ١.٥ V في الأوساط المائية. لذلك، تستفيد مهمة حل الجزيئات العصبية الفردية بشكل كبير من تقنيات تحليل البيانات المتقدمة (analysis data advanced techniques).

- قام ويلتمان (Wightman) وزملاؤه بتقييم قدرة الفولتاموغرامات الدورية (cyclic voltammograms) المسجلة بمعدلات مسح سريعة على حل الجزيئات العصبية (resolve)

²²⁶ S. A. Brazill, S. E. Bender, N. E. Hebert, J. K. Cullison, E. W. Kristensen, W. G. Kuhr, J. Electroanal. Chem. 531, 119 (2002).

neurochemicals) عند تحليلها بواسطة انحدار المكون الرئيسي (component principal regression) (٢٢٧). في نهجهم، تم بناء مجموعة معايرة (set calibration) من ٣٠ فولتاموغرام دوري من تسع مواد مختلفة بتركيز متنوعة. تم تقليل المجموعة بواسطة تحليل المكون الرئيسي (principal analysis component)، ووجد أن ٩٩.٥% من التباين في البيانات (data the in variance) يمكن التقاطه بخمسة مكونات رئيسية (components principal).

- تم استخدام هذه المجموعة لتقييم الفولتاموغرامات الدورية التي تم الحصول عليها بمركب واحد أو مركبين موجودين في المحلول. في معظم الحالات، تم الحصول على تنبؤات مرضية (satisfactory predictions) بهوية وتركيز المواد التحليلية (analytes of concentration and identity). تم أيضًا حل الديناميكيات الكيميائية (resolved also were dynamics Chemical) من مجموعة من الفولتاموغرامات الدورية بالمسح السريع التي تم الحصول عليها مع القطب المزروع في منطقة من شريحة دماغ (slice brain) تحتوي على نهايات عصبية دوبامينية (terminals dopaminergic). بعد التحفيز (stimulation)، حل انحدار المكون الرئيسي للبيانات التغيرات في الدوبامين ودرجة الحموضة (pH and dopamine in changes) التي تم إحداثها.
- في اختبار ثانٍ للطريقة، تم قياس الإطلاق الحويصلي (release vesicular) من خلايا النخاع الكظري (epinephrine) والنورإبينفرين (norepinephrine). تم تحديد الخلايا (secreted that Cells) التي تفرز أحدهما أو الآخر. بشكل عام، تظهر النتائج أن انحدار المكون الرئيسي مع بيانات المعايرة المناسبة يسمح بحل المواد التي تعطي فولتاموغرامات دورية متداخلة (give that substances of resolution voltammograms cyclic overlapping).

تم أيضًا إظهار فائدة الجمع بين الكشف الكهروكيميائي والطيقي (electrochemical combining of utility detection spectroscopic and) أظهر شين (Xin) وويلتمان (Wightman) الكشف المتزامن عن الإخراج الخلوي للكاتيكولامين وإطلاق أيون الكالسيوم من خلايا أليفة الكروم البقرية المفردة (bovine single cells chromaffin) باستخدام جهاز استشعار مزدوج للقياس الأمبيرومترية/الفلورة المرتبطة بالصبغة الانتقائية للكالسيوم، وأظهروا أن إطلاق الكاتيكولامين والكالسيوم كان مرتبطًا زمنيًا ومكانيًا (٢٢٨).

في قياسات الأقطاب فائقة الصغر، تظهر أحداث الإخراج الخلوي الفردية المرتبطة بإطلاق الناقل العصبي على شكل ارتفاعات مفاجئة (spikes) حيث توفر مساحة الارتفاعات الأمبيرومترية قياسًا كولومتريًا لعدد الجزيئات المطلقة من كل حدث إفرازي. في المتوسط، تسفر الارتفاعات المفاجئة (spikes) من الخلايا أليفة الكروم (cells chromaffin) عن أتومول (attomole) من المادة. على الرغم من الكمية الضئيلة من المواد المطلقة (released materials of amount tiny)، فإن الإشارات قوية (robust are signals) بسبب الحجم الصغير (volume small). ومع ذلك، بسبب التشتت الانتشاري، تكون ارتفاعات التركيز عابرة (transient) ويتم تخفيفها إلى قيم لا تُذكر في غضون بضع ملي ثانية (milliseconds few).

²²⁷ M. L. Heien, M. A. Johnson, R. M. Wightman, Anal. Chem. 76, 5697 (2004).

²²⁸ Q. Xin, R. M. Wightman, Anal. Chem. 70, 1677 (1998).

تم إنشاء هياكل أقطاب فائقة الصغر تحاكي جوانب من وظيفة الدماغ (function brain of aspects mimic). وصف أماتور (Amatore) وزملاؤه تجمعات من أقطاب شريطية دقيقة مزدوجة تتصرف مثل تشابك عصبي (synapse neuronal) ^(٢٢٩). يحاكي قطب المؤلّد (electrode generator) في هذه الأجهزة نهاية تشابكية (terminal synaptic)، ويعمل قطب المُجمّع (electrode collector) كغشاء ما بعد التشابك. يمكن تصميم هذه التشابكات العصبية الاصطناعية (synapses artificial) في عدة تكوينات لأداء عمليات منطقية بوليانية (operations logical Boolean)، مثل عمليتي AND أو OR.

٧.٣.٢.١ الأسطح التفاعلية والإلكترونيات الحيوية (and surfaces Reactive)

(bioelectronics)

تم إنشاء عدد من الأجهزة الإلكترونية الحيوية الناجحة التي تستغل تقنية القطب فائق الصغر (microelectrode technology). وتشمل هذه الأجهزة غرسة القوقعة الصناعية وأجهزة التحفيز القابلة للزرع محيطياً (stimulators implantable peripherally) ^(٢٣٠). بينما تُعد الأجهزة الأخرى بما في ذلك غرسات الشبكية أو القشرة الدماغية (implants cortical or retinal) أقل تطوراً ولم تُطبق بعد (applicable yet not). أحد التحديات في هذا المجال هو هندسة أسطح الأقطاب فائقة الصغر بحيث تكون متوافقة حيويًا (biocompatible) ويمكن استخدامها لتوجيه التصاق ونمو الخلايا (على سبيل المثال، لتحفيز نمو الأعصاب عبر مسار عصبي متقطع (pathway neuronal interrupted)). يعد التحكم في الأسطح البينية بين الخلايا والركائز الصلبة هدفاً مهماً ^(٢٣١) يؤثر على مجالات متنوعة مثل الموانع الدقيقة (microfluidic)، والفصل في مختبر على شريحة، والبيولوجيا الخلوية (biology cellular)، وهندسة الأنسجة (engineering tissue).

توفر الأسطح المعدلة (surfaces Modified) إمكانيات ممتازة للتقدم الحقيقي (progress real)، ولا سيما باستخدام التجميع الذاتي الجزيئي (assembly-self molecular) لإنشاء أسطح منخفضة عيوب الكثافة ذات شحنة مُتحكَّم فيها، وكارهة للماء، وتفاعل كيميائي (على سبيل المثال، فيما يتعلق بارتباط الجزيئات الحيوية) ^(٢٣٢).

وصف نيشيزاوا (Nishizawa) مؤخراً استراتيجية للتلاعب الموضوعي في الوقت الفعلي بخصائص التصاق الخلايا للركيزة (substrate a of properties adhesive-cell the of manipulation local time-real) في وجود الخلايا الحية المُلتصقة (cells living attached) ^(٢٣٣). تتضمن الاستراتيجية التحويل السريع للطبيعة الكارهة للخلايا (nature cytophobic the of switching rapid) للركائز المُغلّفة بالألبومين (coated-albumin) إلى سطح ملتصق بالخلايا (surface adhesive-cell) عن طريق تعريضها لعامل مؤكسد (agent oxidizing)، مثل حمض الهيوبروموس (acid hypobromous). يمكن توليد العامل المؤكسد

²²⁹ C. Amatore, L. Thouin, J. Warkocz, Chem. Eur. J. 5, 456 (1999).

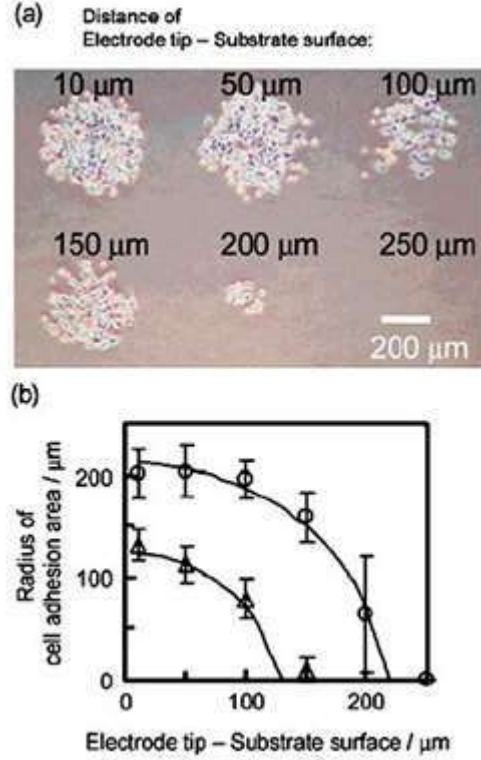
²³⁰ G. M. Clark, Cochlear Implants: Fundamentals and Applications, Springer Verlag: New York, 2003

²³¹ J. Shim, T. F. Bersano-Begey, X. Zhu, A. H. Tkaczyk, J. J. Linderman, S. Takayama, Curr. Top. Med. Chem. 3, 687 (2003).

²³² J. Lahann, M. Balcells, T. Rodon, J. Lee, I. S. Choi, K. F. Jensen, R. Langer, Langmuir 18, 3632 (2002).

²³³ H. Kaji, M. Kanada, D. Oyamatsu, T. Matsue, M. Nishizawa, Langmuir 20, 16 (2004).

كهروكيميائياً (electrochemically) عند طرف القطب فائق الصغر (microelectrode a of tip) لإنشاء أنماط ميكروية خلوية عشوائية (micropatterns cellular arbitrary). من الممكن أيضاً توجيه نمو وهجرة الخلايا (migration and growth cellular guide) على الركائز أثناء الاستنبات (cultivation).



الشكل 13: حجم منطقة التصاق الخلية (area adhesion cellular of Size) على مسافات مختلفة بين طرف القطب (tip electrode) وسطح الركيزة (surface substrate) أثناء المعالجة الكهروكيميائية (treatment electrochemical). (a) صورة مجهرية لتباين الطور لخلايا هيللا (cells HeLa) التي تم استنباتها لمدة ٢٤ ساعة على ركيزة زجاجية مغطاة بـ BSA (BSA-coated glass substrate)، والتي تم معالجتها مسبقاً بنبضة أكسدة Br^- - Br (pulse oxidation - Br^- - Br) لمدة ٣٠ sec عند مسافة الطرف-السطح (tip-surface distance) الموضحة في الصورة المجهرية. (b) رسوم بيانية لنصف قطر منطقة التصاق الخلية (radius of cell adhesion area) مقابل مسافة طرف القطب-سطح الركيزة لفترات التحليل الكهربائي 10sec (Δ) و 30sec. تم حساب أشرطة الخطأ (bars Error) للرسوم البيانية من الانحراف المعياري (deviation standard) لأربعة أنماط خلوية على الأقل. تم حساب المنحنيات الصلبة (curves Solid) بافتراض تفاعل سطحي مُحَدَّد بالانتشار.

ويوضح الشكل (13) أن استنبات خلايا هيللا (cells HeLa of culturing) يعتمد على ارتفاع المسح (scanning height) فوق السطح التفاعلي (surface reactive). هذا النوع من النهج (Approaches) الذي يسهل النمو المتحكم فيه مكانياً للخلايا الفردية سيبسط المقاييس الحيوية (bioassays) المعتمدة على حركة الخلايا (cellular motility) وكذلك يساهم في هندسة الخلايا والأنسجة (engineering tissue and cell) عن طريق إنشاء مزارع مشتركة مُنْقَطَة ميكروياً لأنواع مختلفة من الخلايا.

٧.٣.٣ الأوساط منخفضة التوصيلية (media conductivity Low)

تمت مراجعة التطبيقات النظرية والعملية لفولتامتريّة في المحاليل ذات القوة الأيونية المنخفضة بواسطة شيزكوفسكا (Ciszowska) وستويجيك (Stojek) ^(٢٣٤). نقدم هنا نظرة عامة انتقائية على أهمية المنطقة والنطاق المتزايد للأوساط التي أصبحت الآن قابلة للتحقيق بالبحث الكهروكيميائي باستخدام الأقطاب فائقة الصغر.

٧.٣.٣.١ الفولتامتريّة في غياب الإلكتروليت المضاف عمدًا (*deliberately of absence the in Voltammetry*) (electrolyte added)

أصبحت الفولتامتريّة في الماء عالي النقاء بدون إلكتروليت مضاف راسخة الآن. تُعد القدرة على إجراء تحليل التجفيف (analysis stripping) للمعادن دون الحاجة إلى إضافة إلكتروليت داعم قد يكون ملوثًا (add electrolyte supporting contaminating potentially) تطبيقًا مهمًا ^(٢٣٥). فحص شيزكوفسكا (Ciszowska) وأوستريونغ (Osteryoung) ^(٢٣٦) الاختزال الفولتامتري (reduction voltammetric) لثلاثة كاتيونات معدنية (cations metal): الثاليوم (thallium)، والكاديوم (cadmium)، والرصاص (lead) في محاليل من أملاح مختلفة $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ، Ti_2SO_4 ، TiNO_3 ، $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ و CdSO_4 ، لا تحتوي على إلكتروليت داعم أو حيث تم إضافة LiClO_4 أو $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ بتركيزات مختلفة.

تمت دراسة تأثير الهجرة (migration of influence) لمجموعة واسعة من تراكيز النوع النشط كهروكيميائيًا (species electroactive) والإلكتروليت الداعم (electrolyte supporting). كما تنبأت النظرية ^(٢٣٧)، كانت نسبة التيار المحدد (current limiting the of ratio)، i_l ، إلى تيار محدد بالانتشار (limited-diffusion) i_d ، هي ١.٥ و ٢ في المحاليل مع وبدون إلكتروليت داعم زائد، لاختزال كاتيون Ti^+ في المحاليل التي تحتوي على أنيونات أحادية وثنائية التكافؤ (anions divalent and-mono).

٧.٣.٣.٢ الفولتامتريّة في السوائل العضوية النقية (*organics liquid pure in Voltammetry*)

كان وايت (White) وزملاؤه رواداً في استخدام الأقطاب فائقة الصغر في السوائل العضوية النقية وتفسيرها النظري ^(٢٣٨). عادةً ما يعني ثابت العزل المنخفض لهذه المواد أنه غالباً ما يتم إضافة إلكتروليت داعم لتجنب التأثيرات الأومية الكارثية. يساعد مستوى منخفض جداً من الإلكتروليت (electrolyte of level low very)، والذي ينتج عنه نسبة داعم لا تزيد عن ٠.٠٠١، على خفض الانخفاض المحتمل الأومي ويسمح بالحصول على موجات فولتامتريّة محددة جيداً.

تم الحصول على فولتاموغرامات لعمليات الأكسدة والاختزال لعدة مركبات عضوية، بما في ذلك النيتروبنزين ^(٢٣٩)، و ٤-سيانوبيريدين (4-cyanopyridine)، والأنيلين (aniline) والبيرول (pyrrole)، والأسيتونتريل

²³⁴ M. Ciszowska, Z. Stojek, J. Electroanal. Chem. 466, 129 (1999).

²³⁵ J. Widera, W. H. Steinecker, G. E. Pacey, J. A. Cox, J. Appl. Electrochem. 33, 121 (2003).

²³⁶ M. Ciszowska, J. M. Osteryoung, Anal. Chem. 67, 1125 (1995).

²³⁷ J. B. Cooper, A. M. Bond, K. B. Oldham, J. Electroanal. Chem. 331, 877 (1992).

²³⁸ S. R. Ragsdale, H. S. White, J. Electroanal. Chem. 432, 199 (1997).

(٤٩)، والكحولات البسيطة (alcohols simple) (٥٠)، وثنائي ميثيل سلفوكسيد (٥١)، وثنائي ميثيل فورماميد (DMF). نظراً لأن تركيز المادة التحليلية مرتفع جداً في هذه التجارب، فإن الماء والشوائب الأخرى لا تؤثر على الاستجابات الملحوظة إلى حد كبير.

إحدى السمات المميزة (feature characteristic) لفولتامترية المواد العضوية النقية هي تكون طبقة ميكروية لسائل أيوني على سطح القطب. تتشكل هذه الطبقة الميكروية (microlayer) عند هضبة الموجة (wave plateau)، حيث ينخفض تركيز الركيزة إلى الصفر ويتم تحييد الناتج المشحون بواسطة أيون مقابل (counterion).

- بالنسبة لتفاعل أكسدة (reaction oxidation) عند جهود سالبة بما فيه الكفاية $-E^{\circ}$ ، يكون الكسر المولي للمادة التحليلية (analyte the of fraction mole) هو ١.

- بالنسبة لجهود موجبة بما فيه الكفاية (positive sufficiently potentials) $-E^{\circ}$ ، يكون الكسر المولي لكل من الناتج والأيون المقابل (counterion and product the both of fraction molar) هو ٠.٥.

يؤدي هذا التغير في التركيزات النسبية (concentrations relative in change) إلى نوع معين من الحمل الحراري (convection of type specific) يُسمى الحمل الحراري الناجم عن الانتشار (diffusion-convection engendered).

تؤدي هذه الطبقة الرقيقة من السائل الأيوني (liquid ionic of layer thin) أيضاً إلى تغيرات قوية في لزوجة الوسط (media of viscosity the in changes strong)، والتي تغير كلاً من أنشطة جميع الأنواع القريبة من سطح القطب (surface electrode the to close species all of activities) ومعامل الانتشار الخاص بها (coefficient diffusion their). يمكن أن تكون هذه الطبقات مستقرة جداً (stable very) خاصة بالنسبة للأكسدة الكهربائية للكحولات البسيطة (alcohols simple of electrooxidation)، والاختزال الكهربائي للنيتروبنزين (nitrobenzene of electroreduction). في الحالات القصوى (situations extreme)، قد يحدث ترسيب على سطح القطب (surface electrode the at occur may precipitation).

استخدم وايت (White) وزملاؤه قياس التداخل (interferometry) (٤٤) والفولتامترية عند الضغط المرتفع (pressure elevated at voltammetry) (٤٥) لفحص الهيكل البيني (structure interfacial) في هذه الأنظمة. سمحت هذه الدراسات الدقيقة (studies careful) بالتحقيق في اعتماد النقل الجزيئي على الضغط (transport molecular of dependence pressure) وأظهرت أنه يمكن ضغط الطبقة البينية (interfacial compressed be can layer) (٤٦).

يؤدي وجود هذه الطبقة البينية إلى تعقيد تفسير تيارات قمة الفولتامترية أو تيارات الحالة المستقرة لأن معامل انتشار المادة التحليلية داخل الطبقة الميكروية سيكون مختلفاً بشكل كبير (different significantly) عن ذلك الموجود في المحلول المخفف (solution dilute).

استخدم راغسدال (Ragsdale) ووايت (White) معادلة كوليمان-فيغنيس (equation Vignes-Cullinan) للتنبؤ بارتفاع موجة اختزال النيتروبنزين في الأسيتونتريل (in nitrobenzene of height wave reduction).

²³⁹ R. A. Malmsten, C. P. Smith, H. S. White, J. Electroanal. Chem. 215, 223 (1986).

²⁴⁰ K. J. Stevenson, H. S. White, J. Phys. Chem. 100, 18818 (1996).

acetonitrile) على مدى واسع من التراكيب. سمحت الانحرافات في البيانات التجريبية عن التنبؤات النظرية للكسور المولية للنيتروبنزين الأقل من ٠.٤ بالكشف عن التجمع الذاتي لمكونات المحلول .

٧.٣.٣.٣ توازنات التراكب (equilibria Complexation)

تقليدياً، عانت التحقيقات الفولتامترية للتراكب (complexation of investigations voltammetric) مقارنةً بالتقنيات الطيفية (spectroscopy) بسبب الحاجة إلى إضافة فائض من الإلكتروليت الداعم (of excess an add electrolyte supporting). يمكن أن يتسبب التركيز العالي للإلكتروليت في التلوث (contamination) أو يمكن أن يتنافس (compete) مع المادة التحليلية (interest of analyte) محل الاهتمام في تفاعل التراكب (reaction complexation) نفسه. يمكن أن تتسبب القوة الأيونية العالية (strength ionic high) في انحراف نشاط المادة التحليلية بشكل كبير عن تركيزها .

قد تؤدي القدرة على إجراء قياسات كهروكيميائية دون إضافة إلكتروليت داعم عمداً إلى توسيع نطاق تراكيز المادة التحليلية/الرابعة (concentrations ligand/analyte of range) التي يمكن دراستها.

- قام باليس (Palys) وزملاؤه بتوسيع عمل مايلاند (Myland) وأولدهام (Oldham) ^(٢٤١) وطوروا نموذجاً نظرياً (model theoretical) يصف استجابة القطب فائق الصغر في الحالة المستقرة (steady-state-response microelectrode state) لمجموعة واسعة من المتراكبات (complexes) التي تكون خاملة على المقياس الزمني التجريبي (timescale experimental the on inert) ^(٢٤٢).
- تُظهر النظرية أن تيار التحديد في الحالة المستقرة (current limiting state-steady) يعتمد على نوع توازن التراكب (equilibrium complexation of type)، ونوع التغيير في رقم شحنة المادة المتفاعلة (number charge reactant the in change the of type)، وثابت تكوين المتراكب (constant formation complex).
- توفر النظرية وصفاً جيداً (description good) للبيانات التجريبية التي تم العثور عليها لتراكب اليوروبيوم (III) (europium (III)) مع ١،٤،٨،١١-رباعي أزا سيكلوتتراديكان في خليط ٤:١ (v/v) من الميثانول (methanol) وثنائي ميثيل سلفوكسيد (dimethylsulfoxide).
- تم أيضاً النظر في تأثير تركيز الأنواع الأيونية الخاملة كهروكيميائياً على تيارات التحديد (limiting currents). للحالات التي تساهم فيها الهجرة بشكل كبير في النقل، وتُعطى العلاقات بين تيارات التحديد المقاسة في الحالة المستقرة وثابت التراكب β في شكل معادلات مُطابقة (equations fitted).
- وجد ستويجيك (Stojek) وزملاؤه ^(٢٤٣) أنه في حالة الروابط المتعادلة (ligands neutral)، فإن انزياح جهد نصف الموجة (potential wave half the of shift) الناجم عن تكوين المتراكب له نفس المقدار (magnitude same) في المحاليل مع وبدون إلكتروليت داعم .

²⁴¹ J. C. Myland, K. B. Oldham, J. Electroanal. Chem. 347, 49 (1993).

²⁴² M. Palys, Z. Stojek, M. Bos, W. van der Linden, Anal. Chim. Acta 337, 5 (1997).

²⁴³ M. J. Palys, H. Sokolowska, Z. Stojek, Electrochim. Acta 49, 3765 (2004).

٧.٣.٤ التقنيات الكهروكيميائية فائقة السرعة (electrochemical Ultrafast)

(techniques)

توفر التقنيات الكهروكيميائية فائقة السرعة (techniques electrochemical Ultrafast) معلومات حول حركية وديناميكية الحرارة لعمليات الأكسدة والاختزال التي تحدث عند مقاييس زمنية أقل من مللي ثانية أو نانو ثانية ، يتم تحقيق هذا المقياس الزمني القصير (timescale short) إما عن طريق إجراء قياسات عابرة سريعة جدًا أو عن طريق استخدام مجسات فائقة الصغر (probes ultrasmall) لتحقيق معدلات انتشار عالية (of rates high diffusion) تحت ظروف الحالة المستقرة . تلعب الأقطاب فائقة الصغر أدوارًا محورية (roles pivotal) في كلا النهجين.

تتميز الكيمياء الكهربائية (Electrochemistry) بالعديد من المزايا على التقنيات الطيفية (over advantages spectroscopy) من حيث أنها توفر معلومات مباشرة (information direct) حول انتقال الإلكترون والتفاعلات الكيميائية المقترنة (reactions chemical coupled and transfer electron). في القياسات العابرة (measurements transient)، يعتمد تقليل المقياس الزمني الأدنى الذي يمكن الوصول إليه (the decreasing timescale accessible lower) بشكل حاسم على تصنيع أقطاب فائقة الصغر متناهية الصغر (UMEs - ultramicroelectrodes) التي تستمر في الاستجابة بشكل مثالي (ideally respond) مع تناقص بُعدها الحرج (dimension critical) (مثل نصف قطر القرص الدقيق).

الصعوبة الرئيسية (difficulty principal) في النهج العابرة (approaches transient) التي تستخدم اضطرابات جهد قصيرة المدة للغاية هي الانخفاض الأومي (drop ohmic) لأن طبقة الانتشار الصغيرة تقابل تدرج تركيز كبير (gradient concentration large)، وبالتالي يكون التيار كبيرًا (large is current). الصعوبة الثانية (difficulty second) هي إنتاج أقطاب فائقة الصغر بأوقات استجابة قصيرة للغاية. من الممكن الآن تجميع أقطاب فائقة الصغر تستجيب للتغيرات في الجهد المطبق في أقل من بضعة نانوثانية . في النهج في الحالة المستقرة ، يلزم وجود مجسات فائقة الصغر (probes ultrasmall) لإجراء قياسات زمنية قصيرة (measurements timescale short). تم تطوير مناهج مختلفة تنتج "أقطاب نانوية" (nanodes) (أي أقطاب بأبعاد نانومترية) ولكن إنتاج أقطاب نانوية موصوفة جيدًا لا يزال تحديًا .

٧.٣.٤.١ التقنيات العابرة (techniques Transient)

في القياسات الكهروكيميائية العابرة التي تتضمن زوج أكسدة واختزال في طور المحلول (phase solution couple redox)، يسعى المرء إلى إحداث منافسة (competition a create) بين التفاعل محل الاهتمام (interest of reaction): انتقال الإلكترون على سطح القطب أو الخطوات المتجانسة المقترنة ، وانتشار الأنواع من وإلى سطح القطب (٢٤٤).

²⁴⁴ M. I. Montenegro, in Research in Chemical Kinetics, R. G. Compton, G. Hancock, Eds., 1994, Vol. 2, p. 1.

(a) ديناميكيات انتقال الإلكترون غير المتجانسة (dynamics transfer electron Heterogeneous)

في الأزمنة القصيرة (times short)، يكون سُمك طبقة الانتشار (thickness layer diffusion) أصغر بكثير (smaller much) من نصف قطر القطب فائق الصغر (radius microelectrode) وتكون آلية النقل الكتلي السائدة (mechanism transport mass dominant) هي الانتشار المستوي (diffusion planar). تم التحقيق في ديناميكيات انتقال الإلكترون غير المتجانسة (dynamics transfer electron heterogeneous) لمجموعة متنوعة من الأنواع العضوية وغير العضوية (species inorganic and organic) باستخدام التقنيات العابرة (techniques transient).

على سبيل المثال، تم استخدام الفولتامتريّة الدورية (voltammetry cyclic) للأنثراسين/جذر أنيون الأنثراسين (radical anion anthracene/anthracene) على نطاق واسع كنظام مرجعي (system reference) لوصف الأقطاب الكهربائية أو الأدوات الجديدة (instruments or electrodes new characterizing). ينشأ هذا التركيز لأن الطبيعة الأروماتية (nature aromatic) للجزيء تؤدي إلى تغيرات صغيرة جدًا في أطوال الروابط وزوايا الروابط (angles bond and lengths bond the in changes small very) (أي أن طاقة إعادة تنظيم الغلاف الداخلي لماركوس energy reorganization sphere inner Marcus تكون صغيرة مما يتسبب في أن يكون ثابت معدل انتقال الإلكترون غير المتجانس (constant rate transfer electron heterogeneous) كبيرًا (large). درس ويتلمان (Wightman) هذا التفاعل باستخدام الفولتامتريّة الدورية عند معدلات مسح تصل إلى 10^3 V sec^{-1} ووُجد تطابق جيد (agreement good) بين تنبؤات نظرية نيكولسون وشاين (Nicholson and Shain theory) والتجربة بعد التصحيح للطبيعة غير الكروية (nature nonspherical) للقرص الدقيق المستخدم. على الرغم من التحقيقات الأنيفة العديدة التي أُجريت على ديناميكيات انتقال الإلكترون غير المتجانسة للمواد المتفاعلة في الطور المحلول، فإن حجم التيار المُحدّد بالانتشار في الأزمنة القصيرة يضع في النهاية حدًا أدنى للمقياس الزمني الذي يمكن الوصول إليه (timescale accessible the on limit lower). بالنسبة للأنواع المنتشرة (species diffusive)، يتم تعريف سُمك طبقة الانتشار δ ، على أنه $\delta = (\pi D t)^{1/2}$ وهو، بالتالي، يتناسب طرديًا مع الجذر التربيعي لوقت الاستقطاب t . يمكن للمرء أن يُقدّر (estimate) أن سُمك طبقة الانتشار يبلغ حوالي $50 \text{ \AA}$ إذا كان معامل الانتشار (coefficient diffusion) هو $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ ووقت الاستقطاب هو 10 nsec .

بالنظر إلى تركيز كلي نموذجي للأنواع النشطة كهروكيميائيًا يبلغ 1 mM ، يكشف هذا التحليل أن $10,000$ جزيء فقط (molecules only $10,000$) ستتأكسد أو تختزل عند قرص دقيق نصف قطره $1 \mu\text{m}$ في ظل هذه الظروف. متوسط التيار (current average) لهذه التجربة هو 170 nA فقط، وهو صغير جدًا بحيث لا يمكن الكشف عنه بدقة زمنية منخفضة في نطاق النانوثانية.

لذلك، لفحص ديناميكيات وطاقات انتقال الإلكترون غير المتجانس فائق السرعة، ويجب القضاء على هذا القيد الانتشاري (eliminated be must limitation diffusion). أحد النهج الناجحة (approach successful) لتحقيق هذا الهدف هو استخدام الطبقات الأحادية المجمعة ذاتيًا أو الممتازة تلقائيًا،

عندما يتم تثبيت الأنواع النشطة كهروكيميائيًا على سطح قطب ، لم تعد بحاجة إلى الانتشار إلى القطب للخضوع لانتقال الإلكترون. علاوة على ذلك، يتم تركيز الأنواع النشطة كهروكيميائيًا مسبقًا على سطح القطب (surface electrode the on preconcentrated is species electroactive).

- على سبيل المثال، في الحالة التي تم النظر فيها أعلاه، سيكون هناك ما يقرب من $1.7 \times 10^{-20} \text{ mol}$ من المواد النشطة كهروكيميائيًا (material electroactive) داخل طبقة الانتشار.
- بالنظر إلى أن مساحة قرص $1 \mu\text{m}$ تبلغ حوالي $3.1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$ ، فإن هذا يُترجم إلى "تغطية سطح مكافئة" ("coverage surface equivalent") تبلغ حوالي $5.4 \times 10^{-13} \text{ mol cm}^2$.
- في المقابل، فإن تغطية السطح (Γ) الملحوظة للطبقات الأحادية الكثيفة من المُمْتَرَزَات (dense adsorbates of monolayers) تكون عادةً أكبر بكثير من مرتبتين من حيث الحجم (two than more) (larger magnitude of orders) مع ملاحظة تغطيات من رتبة $10^{-10} \text{ mol cm}^2$.

(b) حركية التفاعلات الكيميائية المتجانسة (kinetics chemical Homogeneous)

إن النقص في الحد الزمني الأدنى الذي يمكن الوصول إليه باستخدام الأقطاب فائقة الصغر له آثار مهمة (implications important) لفحص ديناميكيات التفاعلات الكيميائية المتجانسة السريعة (the probing reactions chemical homogeneous rapid of dynamics). لا يمكن للتفاعلات ثنائية الجزيء في المحلول أن تتقدم أسرع (faster proceed) من المعدل الذي تصل به الجزيئات إلى اتصال وثيق . وبالتالي، لا يمكن أن تتجاوز ثوابت المعدل ثنائية الجزيء ثابت المعدل المحدد بالانتشار الذي هو من رتبة $10^9 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ في معظم المذيبات العضوية.

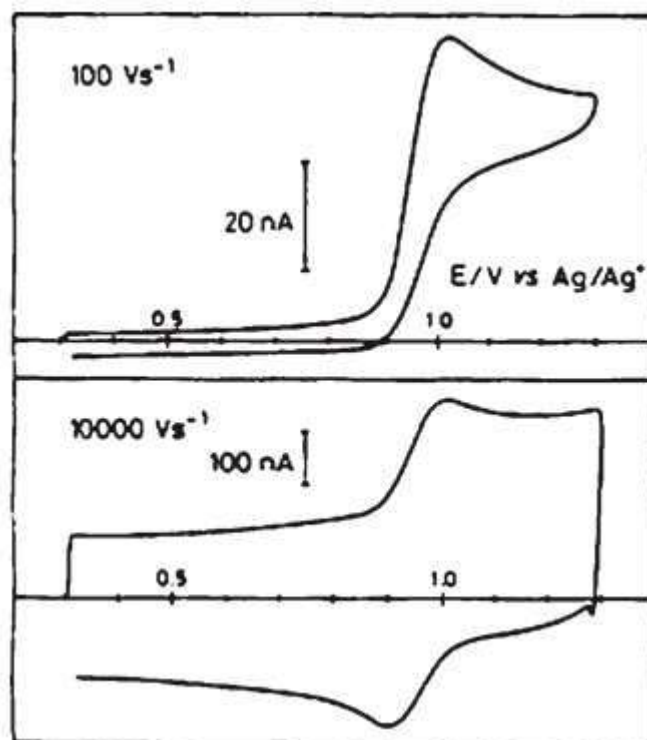
بما أن الزمن المميز (time characteristic) للـ فولتامتريّة الدورية (voltammetry cyclic) هو Fv/RT ، حيث v هو معدل المسح (rate scan)، فإن التجارب التي يتم إجراؤها عند معدلات مسح MV sec^{-1} تسمح بالحصول على معلومات حركية (information kinetic)، مثل أعمار (lifetimes) قريبة من حد الانتشار (limit diffusion) (^{40}).

كما هو موضح في الشكل (٤١)، أظهر ويتلمان (Wightman) (^{41}) أن الاستجابة غير الانعكاسية (response irreversible) الملحوظة لأكسدة الأنتراسين عند معدلات مسح بطيئة (rates scan slow) تصبح انعكاسية بالكامل عند معدل مسح 10^4 V sec^{-1} . هذا السلوك يعاكس (opposite) ما هو متوقع عندما يكون انتقال الإلكترون غير المتجانس بطيئًا (slow is transfer electron heterogeneous)، ويشير إلى أن كاتيون الجذر (radical cation) يخضع لتفاعل كيميائي لاحق (reaction chemical following). إن القدرة على جعل الاستجابة الفولتامتريّة انعكاسية تعني أنه يمكن قياس الجهود الشكلية للأنواع عالية التفاعل بدقة. لا تزال حركية وآلية التفاعلات المتجانسة التي تلي اختزال NAD^+ والنظائر الاصطناعية (synthetic analogues) قيد البحث. لوحظت آليات تفاعل عديدة لنظائر NAD^+ ، حيث تخضع الجزيئات التي تحتوي على

²⁴⁵ C. A. Amatore, A. Jutand, F. Pflüger, J. Electroanal. Chem. 218, 361 (1987).

²⁴⁶ J. O. Howell, R. M. Wightman, J. Phys. Chem. 88, 3915 (1984).

هيدروجين واحد على الأقل في الموضع ٤ (أي نظائر مباشرة لـ NAD^+) عادةً لتفاعل ديمرة (dimerisation reaction) ^(٢٤٧).



الشكل 14: تأثير معدل المسح (rate scan of Effect) على الاستجابة الفولتامترية (voltammetric response) الملحوظة عند قرص بلاتين دقيق ٥ μm لأكسدة ٢.٣٦ mM أنثراسين في ثنائي ميثيل فورماميد (DMF) يحتوي على ٠.٦ M بيركلورات رباعي إيثيل الأمونيوم (perchlorate ammonium tetraethyl).

تم التحقيق في تأثير تغيير نمط الاستبدال على آلية وحركية تفاعلات المحلول المتجانسة لجذور ١-ميثيل-كارباميدوبيريدينيل المؤلدة كهروكيميائياً. يكشف الفولتامترية الدورية بالمسح السريع (CV) والقياس الأمبيرومترية بخطوة جهد مزدوجة (DPSC) التي أجريت على مقياس زمني ميكروثانية أن جذور ١-ميثيل-٣-كارباميدوبيريدينيل تتفاعل عبر آلية ديمرة (mechanism dimerisation) تتضمن اقتراناً مباشراً للجذور المتعادلة المؤلدة كهروكيميائياً بمعدل يبلغ حوالي $1.6 \pm 0.1 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ في ثنائي ميثيل فورماميد (DMF). تتفاعل جذور ١-ميثيل-٤-كارباميدوبيريدينيل و ١-ميثيل-٣،٤-ثنائي كارباميدوبيريدينيل عبر آلية ECE-DISP. تتغير على درجة الحموضة، حيث تشير E و C و DISP إلى انتقال الإلكترون (transfer electron)، والتفاعل الكيميائي اللاحق، وتفاعلات عدم التناسب، على التوالي.

(c) الكيمياء الكهربائية في الحالة المستقرة (electrochemistry state-Steady)

تحت ظروف الحالة المستقرة (conditions state-Steady)، لا يرتبط الزمن اللازم للانتشار، t_D ، بالمدة الفعلية للتجربة لأن سُمك طبقة الانتشار يعتمد فقط على نصف القطر (radius). في ظل هذه الظروف، t_D يساوي تقريباً r

²⁴⁷ P. Hapiot, J. Moiroux, J. M. Savéant, J. Am. Chem. Soc. 112, 1337 (1990).

$D/2$ (حيث r نصف قطر القطب و D معامل الانتشار). لهذه الخاصية تأثير عميق (impact profound) على حجم الأقطاب فائقة الصغر المطلوبة لإجراء قياسات في الحالة المستقرة (state steady).

بالنظر إلى معامل انتشار نموذجي (coefficient diffusion typical) قدره $10^{-5} cm^2 sec^{-1}$ ، يلزم وجود أقطاب فائقة الصغر ذات نصف قطر أقل من 30nm لمعالجة المقاييس الزمنية الأقل من ميكروثانية (sub-timescales microsecond).

عند استخدام طرق الحالة المستقرة لتحديد المعلمات الحركية للتفاعلات السريعة، يتم اختيار الظروف التجريبية (conditions experimental) بحيث يكون هناك تحكم مختلط (control mixed) بواسطة الحركية والانتشار. تناول أوكي (Aoki) ^(٢٤٨)، وفلايشمان (Fleischmann) ^(٢٤٩)، وأولدهام (Oldham) ^(٢٥٠) هذه المسألة وقدموا عدة مناهج مكافئة لتحليل منحنيات التيار-الجهد التجريبية.

طور بارد (Bard) وزملاؤه ^(٢٥١) نهجاً لتحديد المعلمات الحركية لتفاعلات انتقال الإلكترون شبه الانعكاسية البسيطة. من حيث المبدأ، لا يلزم سوى جهود الربع $(E_{1/4})$ ، والنصف $(E_{1/2})$ ، والثلاثة أرباع $(E_{3/4})$ من فولتاموغرام واحد للحالة المستقرة (voltammogram state-steady single)، على الرغم من أنه يمكن الحصول على قيم أكثر دقة لـ k° و α عن طريق مطابقة الفولتاموغرام الكامل. يكون التحليل مستقلاً عن مساحة القطب وتركيز النوع النشط كهروكيميائياً، مما يحسن موثوقية التحليل.

تم الإبلاغ عن المعلمات التي تصف حركية انتقال الإلكترون غير المتجانس (the describing Parameters transfer electron heterogeneous of kinetics) للعديد من الجزيئات النشطة أكسدة واختزال في طور المحلول (molecules active redox phase solution) وعينة تمثيلية (sample representative) مُعطاة في الجدول (١).

تُظهر هذه البيانات أن معدل انتقال الإلكترون عبر الواجهة بين القطب والمحلول يتأثر بهوية زوج الأكسدة والاختزال. تعكس هذه الاختلافات (variations) الاختلافات في الأدياباتية التفاعلية (adiabaticity reaction) وحواجز التنشيط (barriers activation) الموجودة للأنظمة الفردية.

ومع ذلك، حتى بالنسبة لنوع واحد (species single)، يتم ملاحظة نطاق كبير من قيم k° (على سبيل المثال، للزوج الانعكاسي النموذجي الفيروسين ferrocene، تتراوح قيم k° المبلغ عنها من ٠.٠٩ إلى ٢٢٠ $sec^{-1} cm$). تشمل أسباب هذه التباينات (discrepancies these for Reasons): بروتوكول تصنيع القطب، ونقاء الفيروسين، والمذيب والإلكتروليت، والطريقة المستخدمة لتحليل البيانات (the analyze to used method).

(data). بالنسبة لتراكيز الفيروسين العالية، يصبح القطب خاملاً بواسطة طبقة غير قابلة للذوبان (layer insoluble). يُعيق انسداد سطح القطب الانتشار ويسبب زيادة غير متناسبة في التيار مع زيادة تركيز الفيروسين. حتى بالنسبة لنظام اختبار كهروكيميائي قياسي، يجب توخي عناية كبيرة بجميع جوانب التجربة، والمواد الكيميائية (chemicals)، وتصنيع القطب (fabrication electrode)، والإعداد التجريبي (setup experimental).

²⁴⁸ K. Aoki, K. Tokuda, H. Matsuda, J. Electroanal. Chem. 235, 87 (1987).

²⁴⁹ M. Fleischmann, S. Bandyopadhyay, S. Pons, J. Phys. Chem. 89, 5537 (1985).

²⁵⁰ K. B. Oldham, C. G. Zoski, J. Electroanal. Chem. 256, 11 (1988).

²⁵¹ M. V. Mirkin, A. J. Bard, Anal. Chem. 64, 2293 (1992).

بالإضافة إلى جمع البيانات وتحليلها (analysis and collection data) إذا كان الهدف هو الحصول على معلمات حركية دقيقة (parameters kinetic accurate).

(d) حركية التفاعلات الكيميائية المتجانسة (kinetics chemical Homogeneous)

تعد قياسات الحالة المستقرة (measurements state-Steady) مهمة في دراسات التفاعل الكيميائي (studies reactivity chemical of). توفر قياسات الحالة المستقرة باستخدام أقطاب ذات أنصاف أقطار مختلفة (radii different of electrodes) نظرة ثاقبة (insight) لحركية التفاعلات المتجانسة (of kinetics reactions homogeneous) حيث تعتمد كثافة التيار المحدود (depends density current limiting) على حجم ثابت المعدل المتجانس (constant rate homogeneous the of magnitude). تم وصف التفاعلات الكيميائية (C) وانتقال الإلكترون (E) المقترنة (electron and chemical Coupled) (reactions transfer) (على سبيل المثال، آليات CE، وعمليات المتابعة التحفيزية up-follow catalytic processes، وكذلك التفاعلات التي تتضمن عدم التناسب DISP - disproportionation). ومع ذلك، لا يمكن دراسة التفاعلات (as such reactions) مثل التفاعلات الكيميائية التي تلي انتقال الإلكترون (transfer electron follow that reactions chemical) (آليات EC) بنفس الطريقة لأن كثافة التيار لا تتأثر بالتفاعل الكيميائي اللاحق (chemical following the by influenced not is density current reaction). في هذه الظروف، لا يؤثر التفاعل المتجانس على ارتفاع أو شكل الفولتاموغرام الانعكاسي في الحالة المستقرة.

كما هو موضح في الشكل (٦)، فإن موقع الموجة على محور الجهد يعتمد على معدل التفاعل المتجانس ويمكن الحصول على المعلومات الحركية عن طريق فحص كيفية اعتماد $E_{1/2}$ على نصف قطر القطب.

الجدول ١:

ثوابت المعدل لانتقال الإلكترون غير المتجانس (Rate constants for heterogeneous electron transfer) التي تم تحديدها باستخدام طرق الحالة المستقرة (steady-state methods)

المادة التحليلية (Analyte)	القطب (Electrode)	k_0 (cm sec ⁻¹)
أنثراسين (Anthracene)	$\Delta r=0.09 \mu\text{m}; r=5 \mu\text{m} \cdot \text{Au ring}$	3.33 ± 0.05
$(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3^+$	$25 \mu\text{m} \cdot \text{Pt}$	≥ 0.3
$(\text{CpCOOCH}_3)\text{C}^+$	$23 \text{ A}^\circ - 4.7 \mu\text{m} \cdot \text{Pt}$	130 ± 70
سايتوكروم سي (Cytochrome c)	$6.3 \mu\text{m} \cdot \text{C}$	> 0.4
9,10-ثنائي فينيل أنثراسين (9,10-Diphenylanthracene)	$\Delta r=90 \mu\text{m}; r=5 \text{ mm} \cdot \text{Au ring}$	5.7 ± 0.1
فيروسين (Ferrocene)	$\Delta r=0.09 \mu\text{m}; r=5 \mu\text{m} \cdot \text{Au ring}$	0.09 ± 0.005
فيروسين (Ferrocene)	$6 \mu\text{m} \cdot \text{C}$	2.3 ± 0.8
فيروسين (Ferrocene)	$0.3 - 25 \mu\text{m} \cdot \text{Pt}$	≥ 6
فيروسين (Ferrocene)	$1 \mu\text{m} \cdot \text{Pt}$	> 2

المادة التحليلية (Analyte)	القطب ^a (Electrode)	k _o (cm sec ⁻¹)
فيروسين (Ferrocene)	16 A°-2.6 μm•Pt	220±120
Fe(OEP)(N-MeIm)+	1-25 μm•Pt	0.4
Fe(OEP)(N-MeIm)+	0.5-12.5 μm•Pt	0.38
Fe(OEP)(N-MeIm)+	1-25 μm•Pt	0.35
Fe(TPP)(HIm)+	1-25 μm•Pt	0.5
Fe(TPP)py+	1-25 μm•Pt	0.6
نفتالين (Naphthalene)	•Au ring Δr=0.2 μm;r=20.5 μm	0.88±0.02
أكسجين (Oxygen)	12.7-250 μm•Pt	0.63±0.05
Ru(NH ₃) ₆ ³⁺	5 μm•Au	0.076
Ru(NH ₃) ₆ ³⁺	1.3-4.6 μm•Pt	0.26±0.13
Ru(NH ₃) ₆ ³⁺	11 A°-11.1 μm•Pt	79±44
رباعي سيانو إيثيلين (Tetracyanoethylene)	•Au ring Δr=0.2 μm;r=20.5 μm	0.15±0.01
رباعي سيانو كينو دي إيثان- (Tetracyanoquinodi-ethane)	•Au ring Δr=0.2 μm;r=20.5 μm	0.23±0.01
Zn(TPP)	1-25 μm•Pt	>1

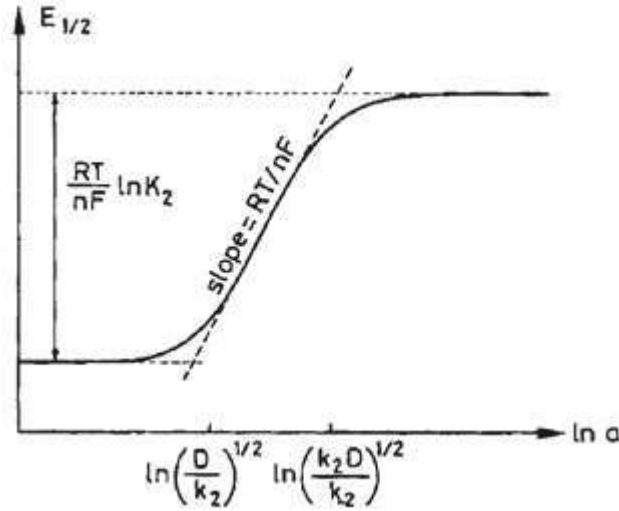
٧.٣.٥ الحركة الكهربائية بالتيار المتردد (electrokinetics AC)

تُستخدم التحقيقات الكهروكيميائية في مجالات الإلكترونيات الجزيئية (electronics molecular) وتقنية النانو (nanotechnology). يمكن استخدام الكيمياء الكهربائية لإنتاج وتوصيف الأسطح النظيفة (surfaces clean) (مثل التنظيف الكهروكيميائي للمعادن (metals of cleaning electrochemical)).

يمكن أن تُوجّه تجميع وهيكّل التجمعات فوق الجزيئية (of structure and assembly the direct) (assemblies supramolecular) (على سبيل المثال، باستخدام الطبقات الأحادية المجمعة ذاتيًا أو المتمزة تلقائيًا (monolayers adsorbed spontaneously or assembled-self) يمكنها معالجة المكونات الجزيئية (components molecular address) (على سبيل المثال، عن طريق تبديل حالة الأكسدة their switching) (state oxidation). ويمكنها قراءة حالتها (state their read) (على سبيل المثال، من خلال قياسات جهد الدائرة المفتوحة (potential circuit open the of measurements)).

توفر الأقطاب فانقة الصغر (Microelectrodes) إمكانية اختيار وتحريك الأجسام ذات الأبعاد النانومترية بدقة باستخدام الحركة الكهربائية بالتيار المتردد (electrokinetics AC). تتميز الحركة الكهربائية بالتيار المتردد بمزايا على طرق مسبار المسح لمعالجة الجسيمات النانوية من حيث أن المعدات المستخدمة بسيطة (equipment) (simple is used)، وغير مكلفة (inexpensive)، وليس لها أجزاء متحركة (parts moving no)، وتعتمد كليًا على التفاعلات الكهروستاتيكية (interactions electrostatic) بين الجسيم والمجال الكهربائي الديناميكي. هناك دليل نظري (evidence theoretical) على أنه مع استمرار تحسين تكنولوجيا التصنيع (manufacturing)

(technology)، قد يتم معالجة جسيمات مفردة أصغر بكثير (smaller considerably particles single) مما يتم دراسته حالياً باستخدام الحركية الكهربائية بالتيار المتردد.



الشكل ١٥: اعتماد $E_{1/2}$ لتفاعل EC على لوغاريتم نصف قطر القطب

تستخدم الحركية الكهربائية بالتيار المتردد مجالاً كهربائياً (field electric) مُنشأً بين قطبين فائقي الصغر أو أكثر (microelectrodes more or two) لتحفيز ثنائي قطب (dipole a induce) داخل خلية أو جسيم أو جزيء ضخم (macromolecule or particle، cell). مع تصميم قطب مناسب، يمكن تحفيز مجموعة متنوعة من الحركات (motions of variety) بما في ذلك الجذب، والتنافر، والدوران عن طريق تغيير طبيعة المجال الديناميكي. يمكن اعتبار هذه القوى (forces) بمثابة مكافئ كهروستاتيكي للملاقط البصرية^(٢٥٢) والمفاتيح البصرية (spanners optical)^(٢٥٣) من حيث أنها تُمارس قوى انتقالية ودورانية (and translational exert forces rotational) على الجسم بسبب التفاعل بين الجسم وتدرج المجال المفروض (a between interaction gradient field imposed an and body).

تم استخدام تقنيات الحركية الكهربائية بالتيار المتردد (techniques electrokinetic AC)، مثل الترحيل الكهربائي العازل (dielectrophoresis)^(٢٥٤) والدوران الكهربائي (electrorotation)^(٨٤) لسنوات عديدة لمعالجة وفصل وتحليل الجسيمات على نطاق الخلية. سمحت التطورات الأخيرة في تكنولوجيا تصنيع أشباه الموصلات للباحثين بتطوير أقطاب كهربائية لمعالجة الجزيئات الضخمة التي لا تزيد عن 9kDa باستخدام كل من قوى الجذب^(٢٥٥) والتنافر الكهروستاتيكية بالتيار المتردد وتركيز خرزات بحجم ١٤ nm من المحلول^(٢٥٦). كما

²⁵² J. Prikulis, F. Svedberg, M. Kall, J. Enger, K. Ramser, M. Goksor, D. Hanstorp, Nano Lett. 4, 115 (2004).

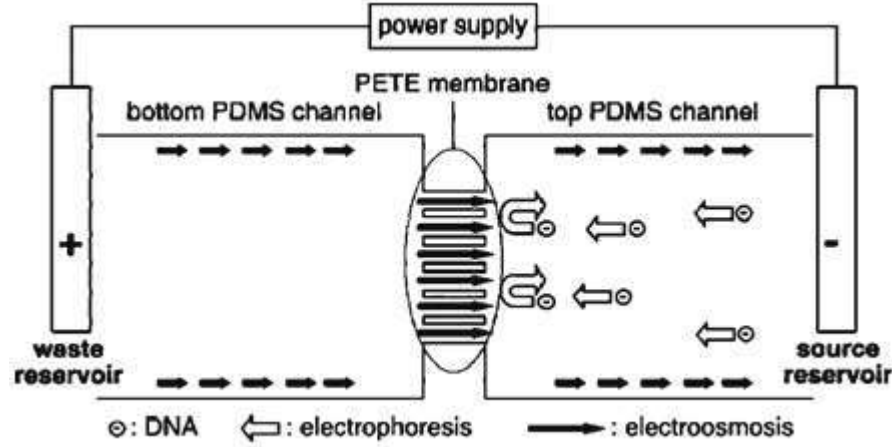
²⁵³ N. B. Simpson, K. Dholakia, L. Allen, M. J. Padgett, Opt. Lett. 22, 52 (1997).

²⁵⁴ T. B. Jones, Electromechanics of Particles, Cambridge University Press: Cambridge, UK, 1995.

²⁵⁵ M. Washizu, S. Suzuki, O. Kurosawa, T. Nishizaka, T. Shinohara, IEEE Trans. Ind. Appl. 30, 835 (1994).

²⁵⁶ T. Müller, A. Gerardino, T. Schnelle, S. G. Shirley, F. Bordoni, G. DeGasperis, R. Leoni, G. Fuhr, J. Phys. D: Appl. Phys. 29, 340 (1996).

تم إثبات احتجاز الجسيمات المفردة (particles single of Trapping) مثل الفيروسات وكرات اللاتكس ذات قطر ٩٣ nm في آبار طاقة كامنة غير متصلة (wells energy potential contactless). أحد تطبيقات ظاهرة الحركة الكهربائية الكهربائية بالتيار المتردد هو التركيز المسبق لجزيء مستهدف ضمن حجم صغير. حقق كروكس (Crooks) وزملاؤه (٢٥٧) عوامل إثراء (factors enrichment) لـ DNA تتجاوز ١٠٠ باستخدام قنوات يبلغ طولها ٥ mm، وتتطلب فقط طور مادة تحليلية متجانس واحد، وتتجنب تصاميم الموانع الدقيقة المعقدة (designs microfluidic complex).



الشكل ١٦: رسم تخطيطي لمركز ميكروفلويدي. يتكون النظام الميكروفلويدي ثلاثي الأبعاد من غشاء بوليستر نانوي المسام مُحاط بكتلتين من بولي (ثنائي ميثيل سيلوكسان)، يحتوي كل منهما على قناة مانع واحدة (عرضها 100µm، وعمقها 25µm، وطولها 5mm).

يبدو النهج متعدد الاستخدامات (versatile) ويجب أن يكون قابلاً للتطبيق على أي جزيء أو جسم مشحون (object or molecule charged any to applicable). كما هو موضح في الشكل (١٦)، يعتمد نهجهم على ممارسة تحكم مكاني على السرعة الكهربائية الحركية للمادة التحليلية. تعارض السرعة الكهربائية الأسموزية (eo - osmotic-electro) لمحلول المنظم (solution buffer) في منطقة واحدة من نظام ميكروفلويدي السرعة الكهربائية الرحلية (ep - electrophoretic) للمادة التحليلية (analyte) في منطقة ثانية. يؤدي هذا إلى النقل الكهربائي الرحلي لـ DNA إلى موقع تتساوى فيه سرعتان الكهربائيتين الرحلية والكهربائية الأسموزية وتكونان متعاكستين (opposite and equal)، ويتراكم DNA في هذا الموقع. عندما تم تطبيق تحيز أمامي (bias forward) (جهد سالب في خزان المصدر reservoir source) بين الأقطاب، أصبح تركيز الحمض النووي (DNA) واضحاً في غضون ٣٠ sec ووصل إلى عامل إثراء (enrichment factor) قدره ١١ في غضون دقيقة واحدة تقريباً (١ min). عند عكس التحيز (reversed is bias)، ينتقل الحمض النووي (DNA) على الفور عبر غشاء PETE (membrane PETE)، مما يشير إلى أن التركيز ليس نتيجة حجب مادي أو استبعاد بالحجم (exclusion size or blocking physical of consequence a not).

²⁵⁷ J. Dai, T. Ito, L. Sun, R. M. Crooks, J. Am. Chem. Soc. 125, 13026 (2003).

ويتم احتجازه في القناة اليسرى (الشكل ١٦) بنفس توازن السرعات الكهربائية الرحلية (e_p) والكهربائية الأسموزية (e_o) الذي كان مسؤولاً في البداية عن التركيز في القناة اليمنى. تختلف طريقة الإثراء هذه (method enrichment) مفاهيمياً (distinct conceptually) عن تراكم تضخيم المجال (stacking amplification-field)، والترحيل الكهربائي متساوي السرعة (isotachopheresis)، وكنس المذيلات (sweeping micelle)، والاستبعاد بالحجم (exclusion size)، والاستخلاص بالطور الصلب (extraction phase-solid)، ولكنها مرتبطة مفاهيمياً بتقرير حديث (report recent) تم فيه احتجاز خرزات على مقياس ميكرومتر (trapped were beads scale-micrometer) داخل قناة ميكروفلويدية عن طريق معارضة التدفق المدفوع بالضغط والتدفق الكهربائي الأسموزي (eo and flow driven-pressure opposing) (flow) (٢٠٨).

المراجع الأكاديمية (References)

1. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley: New York, 1980.
2. Acevedo, D., & Abruña, H. D. (1991). *Journal of Physical Chemistry*, 95, 9590.
3. Amatore, C. A., Jutand, A., & Pflüger, F. (1987). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 218, 361.
4. Amatore, C., Thouin, L., & Warkocz, J. (1999). *Chemistry – A European Journal*, 5, 456.
5. Aoki, K., Tokuda, K., & Matsuda, H. (1987). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 235, 87.
6. B. B. Katemann, A. Schulte, E. J. Calvo, M. Koudelka-Hep, W. Schuhmann, *Electrochem. Commun.* 4, 134 (2002).
7. Bard, A. J., Mirkin, M. V., Unwin, P. R., & Wipf, D. O. (1992). *Journal of Physical Chemistry*, 96, 1861.
8. Bloess, H., Staikov, G., & Schultze, J. W. (2001). *Electrochimica Acta*, 47, 335.
9. Bond, A. M., et al. (1988). *Analytical Chemistry*, 60, 1878.
10. Brazill, S. A., Bender, S. E., Hebert, N. E., et al. (2002). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 531, 119.
11. Brock, A., Chang, E., Ho, C., et al. (2003). *Langmuir*, 19, 1611.
12. Büchi, F. N., & Bond, A. M. (1991). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 314, 191.
13. C. Amatore, B. Fosset, *Anal. Chem.* 68, 4377 (1996).
14. Cassidy, J., Khoo, S. B., Pons, S., & Fleischmann, M. (1985). *Journal of Physical Chemistry*, 89, 3933.
15. Chen, C. S., Mrksich, M., Huang, S., et al. (1997). *Science*, 276, 1425.
16. Chidsey, C. E. D. (1991). *Science*, 251, 919.
17. Ciszowska, M., & Osteryoung, J. M. (1995). *Analytical Chemistry*, 67, 1125.
18. Ciszowska, M., & Stojek, Z. (1993). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 344, 135.
19. Ciszowska, M., & Stojek, Z. (1999). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 466, 129.

²⁵⁸ G.-L. Lettieri, A. Dodge, G. Boer, N. de Rooij, E. Verpoorte, *Lab Chip* 3, 34 (2003).

20. Clark, G. M. (2003). *Cochlear Implants: Fundamentals and Applications*. New York: Springer Verlag.
21. Clark, R. A., & Ewing, A. G. (1998). *Analytical Chemistry*, 70, 1119.
22. Collinson, M. M., & Wightman, R. M. (1994). *Science*, 268, 1883.
23. Cooper, J. B., Bond, A. M., & Oldham, K. B. (1992). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 331, 877.
24. D. O. Wipf, A. C. Michael, R. M. Wightman, J. Electroanal. Chem. 15, 269 (1989).
25. Dai, J., Ito, T., Sun, L., & Crooks, R. M. (2003). *Journal of the American Chemical Society*, 125, 13026.
26. Daniele, G. A., & Mazzocchin, M. (1993). *Analytica Chimica Acta*, 273, 3.
27. Daschbach, J., Blackwood, D., Pons, J. W., & Pons, S. (1987). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 237, 269.
28. Deitmer, J. W., Schlue, W. R., & Pfluegers, A. (1983). *Arch. Eur. J. Physiol.*, 397, 195.
29. Devadoss, A., & Burgess, J. D. (2004). *Journal of the American Chemical Society*, 126, 10214.
30. Eklund, J. C., Bond, A. M., Alden, J. A., & Compton, R. G. (1999). *Advances in Physical Organic Chemistry*, 32, 1.
31. Fan, F.-R. F., & Bard, A. J. (1995). *Science*, 267, 871.
32. Finklea, H. O., & Hanshew, D. D. (1992). *Journal of the American Chemical Society*, 114, 3173.
33. Fleischmann, M., Bandyopadhyay, S., & Pons, S. (1985). *Journal of Physical Chemistry*, 89, 5537.
34. Folch, A., & Toner, M. (2000). *Annual Review of Biomedical Engineering*, 2, 227.
35. Forster, R. J., & Faulkner, L. R. (1994). *Journal of the American Chemical Society*, 116, 5444.
36. Gadomska, J., & Stojek, Z. (1998). *Electroanalysis*, 10, 307.
37. Hapiot, P., Moiroux, J., & Savéant, J. M. (1990). *Journal of the American Chemical Society*, 112, 1337.
38. Hassel, A. W., & Lohrengel, M. M. (1997). *Electrochimica Acta*, 42, 3327.
39. Heien, M. L., Johnson, M. A., & Wightman, R. M. (2004). *Analytical Chemistry*, 76, 5697.
40. Howell, J. O., & Wightman, R. M. (1984). *Analytical Chemistry*, 56, 524.
41. Howell, J. O., & Wightman, R. M. (1984). *Journal of Physical Chemistry*, 88, 3915.
42. Hughes, M. P. (1998). *Physics in Medicine and Biology*, 12, 3639.
43. Ito, Y. (1999). *Biomaterials*, 20, 2333.
44. J. C. Eklund, A. M. Bond, *Adv. Phys. Org. Chem.* 31, 1 (1999).
45. J. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32, 1268 (1993).
46. J. J. Newman, *Electrochem. Soc.* 113, 501 (1968).
47. Jones, T. B. (1995). *Electromechanics of Particles*. Cambridge University Press.
48. Kaji, H., Kanada, M., Oyamatsu, D., et al. (2004). *Langmuir*, 20, 16.
49. Kaji, H., Tsukidate, K., Matsue, T., & Nishizawa, M. (2004). *Journal of the American Chemical Society*, 126, 15026.
50. Kashyap, R., & Gratzl, M. (1998). *Analytical Chemistry*, 70, 1468.
51. Koncka, M., & Stojek, Z. (1995). *Electroanalysis*, 7, 1010.
52. Kudelka, S., & Schultze, J. W. (1997). *Electrochimica Acta*, 42, 2817.
53. L. R. Faulkner, M. R. Walsh, C. Xu, in *Contemporary Electroanalytical Chemistry*, A. Ivaska, Ed., Plenum Press: New York, 1990, p. 5.

54. Lahann, J., Balcells, M., Rodon, T., et al. (2002). *Langmuir*, 18, 3632.
55. Lettieri, G.-L., Dodge, A., Boer, G., et al. (2003). *Lab on a Chip*, 3, 34.
56. Li, Q., & White, H. S. (1995). *Analytical Chemistry*, 67, 561.
57. Lohrengel, M. M. (1997). *Electrochimica Acta*, 42, 3265.
58. Malmsten, R. A., & White, H. S. (1986). *Journal of the Electrochemical Society*, 133, 1067.
59. Malmsten, R. A., Smith, C. P., & White, H. S. (1986). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 215, 223.
60. Marcus, R. A. (1965). *Journal of Chemical Physics*, 43, 679.
61. McCarley, R. L., Morita, M., Wilbourn, K. O., & Murray, R. W. (1988). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 245, 321.
62. McGeer, P. L., Eccles, J. C., & McGeer, E. G. (1987). *Molecular Neurobiology of the Mammalian Brain*. Springer.
63. Michaelis, A., & Kudelka, S. (2001). In *New Trends in Electrochemical Technology Series* (Vol. 2, p. 160). London: Gordon and Breach.
64. Mirkin, M. V., & Bard, A. J. (1992). *Analytical Chemistry*, 64, 2293.
65. Mirkin, M. V., & Horrocks, B. R. (2001). In J. W. Schultze, T. Osaka, & M. Datta (Eds.), *New Trends in Electrochemical Technology Series* (Vol. 2). London: Gordon and Breach.
66. Montenegro, M. I. (1994). In R. G. Compton & G. Hancock (Eds.), *Research in Chemical Kinetics* (Vol. 2, p. 1).
67. Morris, R. B., Fischer, K. F., & White, H. S. (1988). *Journal of Physical Chemistry*, 92, 5306.
68. Müller, T., et al. (1996). *Journal of Physics D: Applied Physics*, 29, 340.
69. Myland, J. C., & K. B. Oldham. (1993). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 347, 49.
70. Norton, J. D., Anderson, S. A., & White, H. S. (1992). *Journal of Physical Chemistry*, 96, 3.
71. Oldham, K. B., & Zoski, C. G. (1988). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 256, 11.
72. Oldham, K. B., Zoski, C. G., & Bond, A. M. (1988). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 248, 467.
73. Owlia, A., & Rusling, J. F. (1989). *Electroanalysis*, 1, 141.
74. Palys, M. J., Sokolowska, H., & Stojek, Z. (2004). *Electrochimica Acta*, 49, 3765.
75. Palys, M., Stojek, Z., Bos, M., & van der Linden, W. (1997). *Analytica Chimica Acta*, 337, 5.
76. Paulson, S. C., Okerlund, N. D., & White, H. S. (1996). *Analytical Chemistry*, 68, 581.
77. Penner, R. M., Heben, M. J., Longin, T. L., & Lewis, N. S. (1990). *Science*, 250, 1118.
78. Prikulis, J., et al. (2004). *Nano Letters*, 4, 115.
79. R. J. Forster, *Chem. Soc. Rev.* 23, 289 (1994).
80. Ragsdale, S. R., & White, H. S. (1997). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 432, 199.
81. Russell, A., et al. (1986). *Analytical Chemistry*, 58, 2961.
82. Scharifker, B. R., Zelenay, P., & Bockris, J. O'M. (1987). *Journal of the Electrochemical Society*, 134, 2714.
83. Schultze, J. W., & Tsakova, V. (1999). *Electrochimica Acta*, 44, 3605.
84. Shim, J., Bersano-Begey, T. F., Zhu, X., et al. (2003). *Current Topics in Medicinal Chemistry*, 3, 687.

85. Simpson, N. B., Dholakia, K., Allen, L., & Padgett, M. J. (1997). *Optics Letters*, 22, 52.
86. Stevenson, K. J., & White, H. S. (1996). *Journal of Physical Chemistry*, 100, 18818.
87. Sugimura, H., Uchida, T., Kitamura, N., & Masuhara, H. (1993). *Applied Physics Letters*, 63, 1288.
88. Tercier, M. L., & Buffle, J. (1993). *Electroanalysis*, 5, 187.
89. Unwin, P. R. (1998). *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 94, 3183.
90. Vogeland, A., & Schultze, J. W. (1999). *Electrochimica Acta*, 44, 3751.
91. W. J. Bowyer, E. E. Engelman, D. H. Evans, J. Electroanal. Chem. 67, 262 (1989).
92. Washizu, M., et al. (1994). *IEEE Transactions on Industry Applications*, 30, 835.
93. Widera, J., Steinecker, W. H., Pacey, G. E., & Cox, J. A. (2003). *Journal of Applied Electrochemistry*, 33, 121.
94. Wightman, R. M., Runnels, P., & Troyer, K. (1999). *Analytica Chimica Acta*, 400, 5.
95. Williams, D. E., & Macpherson, J. V. (1999). In R. G. Compton & G. Hancock (Eds.), *Comprehensive Chemical Kinetics* (pp. 369–438). Amsterdam: Elsevier.
96. Xin, Q., & Wightman, R. M. (1998). *Analytical Chemistry*, 70, 1677.
97. Zhang, Y., Baer, C. D., Camaioni-Neto, C., et al. (1991). *Inorganic Chemistry*, 30, 1682.
98. Zimmermann, U., & Neil, G. A. (1996). *Electromanipulation of Cells*. CRC Press.
99. Zoski, C. G., et al. (1988). *Journal of the American Chemical Society*, 110, 2109.

CHAPTER (8)



تحديد حركية الأقطاب

**DETERMINATION OF
ELECTRODE KINETICS**

الفصل الثامن (8) CHAPTER

تحديد حركية الأقطاب

DETERMINATION OF ELECTRODE KINETICS

٨.١ مقدمة إلى القياسات الحركية

INTRODUCTION TO KINETIC MEASUREMENTS

يهتم هذا الفصل بقياس المعاملات الحركية لعمليات انتقال الإلكترون غير المتجانسة (ET, transfer electron heterogeneous). أي، تحديد ثابت المعدل غير المتجانس القياسي (constant rate heterogeneous standard, k^0) و معامل النقل (coefficient transfer, α)^(٢٥٩).

إن العملية الكهروكيميائية النموذجية تتألف من ثلاث خطوات متتالية على الأقل:

١. انتشار (diffusion) المتفاعل إلى سطح القطب.
٢. انتقال الإلكترون غير المتجانس (ET heterogeneous).
٣. انتشار (diffusion) الناتج إلى المحلول الرئيسي (solution bulk).

تُحدّد الحركية الكلية لهذه العملية متعددة الخطوات بالخطوة الأبطأ فيها، والتي يمكن قياس معدلها تجريبياً.

أ. المبدأ الكامن وراء القياسات

يمكن استخلاص مبادئ هذه القياسات من دائرة مكافئة مبسطة للخلية الكهروكيميائية (الشكل ١). وفقاً للشكل ١، يمكن للإلكترونات أن تنتقل عبر السطح البيني للقطب/المحلول عبر مسارين متوازيين:

١. المسار الفاراداي (process faradaic): وهو يمثل العملية الكيميائية الفعلية، ويمثله كل من مقاومة نقل الشحنة (Rct, resistance transfer charge) و ممانعة الانتشار (ممانعة واربرغ (Zw, impedance Warburg)، المتصلتان على التوالي.

²⁵⁹ Michael V. Mirkin, 2007, Handbook of Electrochemistry, Determination of Electrode Kinetics, Department of Chemistry and Biochemistry, Queens College—CUNY, Flushing, NY 11367, USA.

٢. شحن الطبقة المزدوجة (charging layer double): وهو يمثل الشحن/التفريغ الفيزيائي للطبقة

المزدوجة الكهربائية ويمثله سعة الطبقة المزدوجة (Cd, 'capacitance layer double).

في كلتا الحالتين، يتدفق التيار عبر المحلول، والذي يمثل المقاومة الأومية للمحلول (Rs, 'resistance ohmic).

ب. تحديثات القياس وسرعة الحركة:

المسار الثاني (شحن الطبقة المزدوجة) يصبح ذا أهمية فقط إذا تم تغيير جهد القطب (أو مساحة السطح) بسرعة، كما هو الحال في قياسات الأمبيرومترية الزمنية (chronoamperometry) أو الفولتامترية بالمسح السريع (fast-voltammetry scan). في هذه الحالة، لا يمكن تحديد المعاملات الحركية إلا بعد فصل تيار فاراداي عن تيار شحن الطبقة المزدوجة.

أما في ظروف الحالة المستقرة (steady-state)، يكون تيار الشحن صغيراً جداً، ويحدد نطاق المعاملات الحركية التي يمكن الوصول إليها من خلال قيم R_{ct} ، Z_w ، و R_s .

- قياس الحركة البطيئة ($k^0 \ll 0.1 \text{ cm/sec}$): يمكن قياس R_{ct} بدقة فقط إذا كانت أكبر بكثير من مقاومة المحلول R_s . وبما أن R_{ct} تتناسب عكسياً مع ثابت المعدل القياسي k^0 ، فإن قيمة مقاومة المحلول تكون أقل أهمية عند قياس الحركة البطيئة نسبياً.
- قياس الحركة السريعة ($k^0 > 0.1 \text{ cm/sec}$): يمكن دراسة حركية القطب السريعة فقط إذا كان الهبوط في الجهد الأومي (ohmic potential drop) إما صغيراً جداً (كما في الأقطاب الدقيقة جداً (UMEs) في ظروف الحالة المستقرة) أو معوّضاً بالكامل (fully compensated).

ج. الشرط الحركي - تجنب السيطرة بالانتشار:

هناك شرط آخر للقياس الناجح للحركية غير المتجانسة وهو أن تكون R_{ct} على الأقل قابلة للمقارنة مع Z_w . أي يجب ألا تكون العملية الكلية مسيطر عليها بالانتشار (diffusion-controlled).

- التفاعلات غير العكوسة (Irreversible): عندما يكون معدل انتقال الإلكترون (ET) أبطأ بكثير من معدل نقل الكتلة، تكون العملية غير عكوسة عملياً، ويكون تحديد المعاملات الحركية بسيطاً نسبياً (انظر المرجع (٢٦٠) لمناقشة العكوسية الكهروكيميائية).
- التفاعلات شبه العكوسة (Quasi-reversible): في المقابل، عندما تكون معدلات نقل الكتلة وانتقال الإلكترون قابلة للمقارنة، تكون العملية شبه عكوسة، وبصيح التحليل الحركي أكثر تعقيداً.

²⁶⁰ A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 2001.

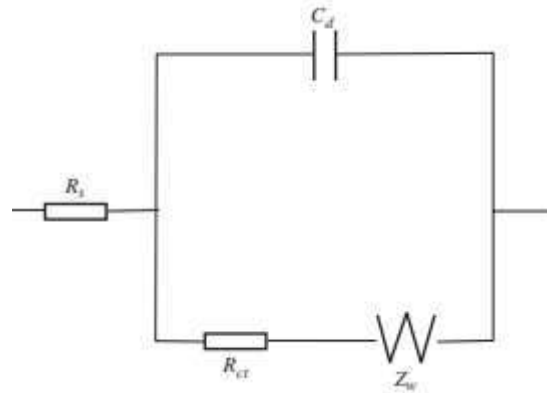
التعبير عن معدل نقل الكتلة

يمكن التعبير عن معدل نقل الكتلة بدلالة معامل نقل الكتلة (m) . بالنسبة للأقطاب القابلة للوصول إليها بشكل منتظم (electrodes accessible uniformly)، يمكن تعريف معامل نقل الكتلة كالتالي:

$$m = i_l / (nFAc^\circ) \quad (1)$$

حيث:

- i_l : تيار نقل الكتلة المميز لتقنية كهروكيميائية معينة (مثل تيار الانتشار الحدي في البولاروجرافيا أو تيار الذروة في الفولتامترية بالمسح الخطي) ^(٢٦١).
- n : عدد الشحنات المنقولة.
- F : ثابت فاراداي.
- c° : تركيز المتفاعل في المحلول الرئيسي.
- A : مساحة سطح القطب.



الشكل (١): نموذج دائرة مكافئة لعملية كهروكيميائية بسيطة. R_s هي مقاومة المحلول، و R_{ct} هي مقاومة نقل الشحنة، و Z_w هي معاوقة واربورغ، و C_d هي سعة الطبقة المزدوجة.

٨.١.١ المنهجيات لقياس الحركية السريعة

هناك طرق عديدة لزيادة معدل نقل الكتلة، مثل استخدام حملان سريع (convection fast) في التقنيات الهيدروديناميكية أو تطبيق اضطراب عالي التردد في قياسات الممانعة (impedance).

في هذا الفصل، سيتم التركيز على منهجين:

١. تقنيات الحالة المستقرة (techniques Steady-state)

²⁶¹ Z. Galus, *Fundamentals of Electrochemical Analysis*, 2nd ed., Harwood & PWN: New York, 1994.

- يتم تحقيق معدل نقل كتلة عالٍ عن طريق تقليل معلم هندسي مناسب، مثل نصف قطر القطب الدقيق جداً (radius UME) أو سمك خلية الطبقة الرقيقة (cell thin-layer).
- **التحدي:** للتحقيق في التفاعلات غير المتجانسة السريعة ($k \geq 1 \text{ cm/sec}$) في ظل ظروف الحالة المستقرة، يجب تصنيع أجهزة بحجم دون الميكرومتر (devices submicrometer-sized)، وهو أمر غير يسير.

٢. الطرق العابرة/الانتقالية (methods Transient)

- تعتمد هذه القياسات على اضطراب سريع للتوازن الكهروكيميائي ومراقبة الاستجابة على مقياس زمني تجريبي قصير بما فيه الكفاية.
- بهذه الطريقة، يمكن الحصول على معدلات نقل كتلة عالية باستخدام أقطاب ماكروسكوبية (electrodes macroscopic) أو أقطاب دقيقة جداً بحجم الميكرومتر.
- **التحدي:** للأسف، المشاكل الناجمة عن الهبوط في الجهد المقاوم في المحلول والتيار الشحن، والتي تزداد أهمية عند الأزمنة الأقصر، غالباً ما تعيق تطبيقات التقنيات العابرة لقياسات الحركة السريعة.

٨.١.٢ حركية التفاعلات الكيميائية المقترنة

- يمكن تحديد المعاملات الحركية لتفاعل كيميائي متجانس مقترن كهروكيميائياً طالما أنها تؤثر على حجم الإشارة المقاسة. نظراً للتنوع الكبير في العمليات متعددة الخطوات الممكنة، فليس من السهل تحديد حدود ثوابت المعدل المتجانسة القابلة للقياس (عادةً ما يتم وصفها بواسطة مخططات المنطقة الحركية التي تنطبق على آليات محددة).
- **المطابقة الزمنية:** بصفة عامة، يجب أن يتطابق الإطار الزمني للتجربة الكهروكيميائية مع المقياس الزمني للتفاعل المتجانس.
 - وبالتالي، فإن الحاجة إلى معدل نقل كتلة عالٍ والمشاكل الناجمة عن مقاومة المحلول غير المعوّضة والتيار شحن الطبقة المزدوجة التي نوقشت أعلاه، هي بنفس الأهمية لدراسة التفاعلات الكيميائية المقترنة السريعة.

في هذا الفصل، سيتم التركيز على استخلاص المعاملات الحركية من الاعتمادات التجريبية الناتجة عن عدة طرق كهروكيميائية شائعة الاستخدام. من المفترض أن يكون القارئ على دراية بأساسيات هذه الطرق، وكذلك بأساسيات حركية الأقطاب التي نوقشت في الفصول السابقة من هذا الكتيب وفي نصوص الكيمياء الكهربائية القياسية (٢٦٢).

²⁶² H. H. Girault, *Analytical and Physical Electrochemistry*, Marcel Dekker: New York, 2004.

٨.٢ انتقال الإلكترون غير المتجانس: الطرق الانتقالية

HETEROGENEOUS ELECTRON TRANSFER :TRANSIENT METHODS

٨.٢.١ الفولتامترية بالمسح الخطي والدوري (voltammetry cyclic and sweep Linear)

في تقنيتي الفولتامترية بالمسح الخطي (LSV) والفولتامترية الدورية (CV)، يكون معامل نقل الكتلة متناسباً بشكل مباشر مع الجذر التربيعي لمعدل مسح الجهد $v^{1/2}$. وبناءً على ذلك، يتم تحديد العكسية الظاهرية لتفاعل انتقال الإلكترون (ET) تحت ظروف الفولتامترية بواسطة قيمة المعلم الحركي اللا بعدي Λ :

$$\Lambda = k \sqrt{RT/FDv}$$

يمكن تصنيف المناطق الحركية بناءً على قيمة Λ على النحو التالي:

Reversible: $\Lambda > 15$

Quasireversible: $15 \geq \Lambda \geq 10^{-2(1+\alpha)}$

Irreversible: $\Lambda < 10^{-2(1+\alpha)}$

المنطقة الحركية	شرط Λ
عكوسة (Reversible)	$\Lambda > 15$
شبه عكوسة (Quasi-reversible)	$15 \geq \Lambda \geq 10^{-2(1+\alpha)}$
غير عكوسة (Irreversible)	$\Lambda < 10^{-2(1+\alpha)}$

القيود العملية لتقنية CV/LSV:

بافتراض قيم شائعة للمعاملات ($D=10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $T=298 \text{ K}$ ، و $\alpha=0.5$)، يمكن تعريف حدود الشبه عكسية بدلالة k° و v :

$$v: 0.3v^{1/2} \geq k^\circ \geq 2 \times 10^{-5} v^{1/2}$$

(حيث تكون وحدة k° هي cm/sec ووحدة v هي V/sec).

نظرياً، من خلال زيادة معدل المسح v ، يمكن جعل تفاعل قطب عكوس تماماً (نيرنستي) شبه عكوس وحتى غير عكوس (أي يتحكم فيه بالكامل حركية انتقال الإلكترون) من أجل تحديد معاملات الحركية. عملياً، يقيد هذا المنهج

الزيادة المتزامنة في تيار شحن الطبقة المزدوجة و الهبوط في الجهد المقاوم (drop potential resistive) في المحلول.

٨.٢.١.١ استخلاص المعاملات لتفاعلات انتقال الإلكترون غير العكوسة:

من السهل نسبياً استخلاص المعاملات الحركية لتفاعل انتقال إلكترون غير عكوس من الفولتامترية بالمسح الخطي التي تم الحصول عليها على قطب كبير الحجم (مثل قطب بحجم mm).

١. **تحديد معامل النقل (α):** يمكن إيجاد معامل النقل α من ميل الاعتماد الخطي لتيار الذروة (i_p) مقابل الجذر التربيعي لمعدل المسح ($v^{1/2}$).

$$i_p = 2.99 \times 10^5 \alpha^{1/2} A c D^{1/2} v^{1/2} \quad (2)$$

(لاحظ أن n هنا يساوي ١ لأن المعادلة تخص تفاعل انتقال إلكترون واحد).

يمكن أيضاً إيجاد نفس المعامل من الفرق بين جهد الذروة (E_p) ونصف جهد الذروة ($E_{p/2}$):

$$\alpha = \frac{47.7 \text{ mV}}{|E_p - E_{p/2}|} \text{ (at } 25^\circ \text{C)} \quad (3)$$

٢. **تحديد ثابت المعدل القياسي (k°):** يمكن إيجاد ثابت المعدل القياسي k° لتفاعل اختزال إلكترون واحد من المعادلة (٢٦٣):

$$E_p = E^{\circ'} - \frac{RT}{\alpha F} \left[0.78 - \ln \frac{D_0^{1/2}}{k^\circ} + 0.5 \ln \frac{\alpha F v}{RT} \right] \quad (4)$$

حيث $E^{\circ'}$ هو الجهد الشكلي (potential formal)، و D_0 هو معامل الانتشار للنوع المؤكسد.

٨.٢.١.٢ منهج نيتشولسون للعمليات شبه العكوسة:

تعتبر مهمة قياس المعاملات الحركية شبه العكوسة أكثر شيوعاً من تحليل الفولتامترية غير العكوسة تماماً.

لقد استخدم منهج نيتشولسون (Nicholson) (٢٦٤) لاستخلاص ثوابت المعدل القياسية من الفولتامترية الدورية شبه العكوسة (CVs) بشكل متكرر (وأسيء استخدامه) خلال العقود الأربعة الماضية. لقد اكتسب منهج نيتشولسون هذه الشعبية بسبب بساطته الشديدة؛ فالمعلم التجريبي الوحيد المطلوب هو الفرق بين جهدي الذروة، $\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}|$

²⁶³ M. V. Mirkin, T. C. Richards, A. J. Bard, J. Phys. Chem. 97, 7672 (1993).

²⁶⁴ R. S. Nicholson, Anal. Chem. 37, 1351 (1965).

أظهر نيتشولسون أن ΔE_p هي دالة للمعلم الحركي اللا بعدي المفرد (ψ):

$$\psi = \frac{(D_O/D_R)^{\alpha/2} K^\circ}{(\pi D_O \nu F / RT)^{1/2}} \quad (5)$$

بعد قياس قيمة ΔE_p ، يمكن للمرء استخدام الجدول ١ لإيجاد القيمة المقابلة لـ ψ .

تبسيط منهج نيتشولسون:

- عندما يكون معامل النقل α ضمن النطاق $0.3 < \alpha < 0.7$ ، وهو الأكثر شيوعاً لتفاعلات E_T البسيطة، تكون قيمة ΔE_p مستقلة بشكل أساسي عن α .
- بالإضافة إلى ذلك، تكون معاملات الانتشار للأنواع المؤكسدة والمختزلة متشابهة عادةً، وبالتالي فإن النسبة $(D_O/D_R)^{\alpha/2}$
- لذلك، يمكن حساب قيمة k° بسهولة من المعادلة (٥).

جدول (١): تبين ΔE_p مع ψ عند 25°C :

ΔE_p (mV)	Ψ
61	20
63	7
64	6
65	5
66	4
68	3
72	2
84	1
92	0.75
105	0.5
121	0.35
141	0.25
212	0.10

تنبيه هام:

على الرغم من أن منهج نيتشولسون قد استُخدم على نطاق واسع لتحديد ثوابت معدل تفاعلات E_T شبه العكوسة، يجب استخدامه بحكمة لتجنب الحصول على نتائج غير صحيحة تماماً.

مصادر الخطأ والتحقق من النتائج (منهج نيتشولسون):

يجب تطبيق منهج نيتشولسون بحذر لتجنب الحصول على نتائج مضللة.

- الخطأ الأكثر شيوعاً: هو الهبوط في الجهد الأومي غير المُعوّض

،(drop potential ohmic uncompensated)

والذي يمكن أن يزيد من الفصل بين الذروتين (ΔE_p) ويؤدي إلى تقليل كبير في تقدير ثابت المعدل (k°).

- التشوهات: يمكن استخلاص قيمة ΔE_p من أي مخطط فولتامetri دوري، بما في ذلك المنحنيات المشوهة التي ينحرف شكلها بشكل كبير عن النظرية. قد تكون هذه الانحرافات ناجمة عن عوامل عديدة تشمل الامتزاز (adsorption)، تيار الشحن (current charging)، إلخ.

السياسة الأسلم:

١. قد يكون من الأسلم ملائمة المخطط الفولتامترية بأكمله للنظرية (theory the to voltammogram entire the fit) (باستخدام برامج المحاكاة الرقمية مثل برنامج DigiSim الذي سيتم مناقشته لاحقاً بدلاً من استخدام قيم جهدي الذروة فقط).
٢. بدلاً من ذلك، يمكن التحقق من صحة نتائج تحليل نيتشولسون عن طريق حساب المنحنيات النظرية باستخدام قيم المعاملات المحددة (α , k°) ومقارنتها بمنحنيات الفولتامترية التجريبية التي تم الحصول عليها عند معدلات مسح مختلفة.

٨.٢.١.٣ الفولتامترية السريعة عند الأقطاب الدقيقة جداً (UMEs):

بالإضافة إلى تحليل CVs التي تم الحصول عليها على أقطاب مستوية ماكرو سكوبية، فإن المناهج التي نوقشت أعلاه قابلة للتطبيق على الفولتامترية بالمشح السريع عند الأقطاب الدقيقة جداً (UMEs).

- **المزايا:** الاستجابة الفارادائية لقطب UME تعادل بشكل أساسي استجابة قطب مسطوح "كبير" إذا كان معدل المسح مرتفعاً جداً ($v \gg RTD/nFa^2$).
- **تحسين نقل الكتلة:** عند معدلات المسح العالية، يمكن الحصول على معدل نقل كتلة عالٍ جداً.
- **تقليل المشاكل:** المشاكل المرتبطة بالهبوط في الجهد المقاوم وتيار الشحن تكون أقل حدة بالنسبة لـ UMEs مقارنة بالأقطاب الماكرو سكوبية.
- **القياسات فائقة السرعة (CVs Ultra-fast):** من خلال اختيار الظروف التجريبية بعناية للحفاظ على كلا العاملين تحت السيطرة، واستخدام طرح الخلفية (subtraction background)، يمكن الحصول على مخططات CVs فائقة السرعة، تصل إلى 1 MV/sec (10^6)، تتفق جيداً مع النظرية واستخدامها لتحديد ثوابت المعدل غير المتجانسة السريعة (انظر الشكل ٢).

²⁶⁵ R. M. Wightman, D. O. Wipf, *Acc. Chem. Res.* **23**, 64 (1990).

- كما نوقش أعلاه، يتم تحديد الحد العملي لـ τ بواسطة التأثيرات المقاومة والسعوية، التي تعيق القياسات القصيرة الأمد عند الأقطاب الماكروسكوبية.

الوصف النظري:

تصف المعادلة (٦) شكل منحنى الفولتامترية بالتيار المأخوذ بالعينات للحالة العامة لتفاعل انتقال إلكترون شبه عكوس:

$$\frac{i}{i_d} = \frac{F_1(\lambda)}{1 + \xi \theta_1} \quad (6)$$

حيث:

- i_d : تيار كوتريل (current Cottrell).

$$\sqrt{D_O/D_R} = \xi$$

$$\exp[RTnF(E-E^\circ)]=\theta_1$$

$$\pi^{1/2}\beta \exp(\beta_2)e_{\text{rfc}}(\beta) = F_1(\lambda)$$

$$\delta = \frac{k_f \tau^{1/2} (1 + \xi \theta_1)}{D_O^{1/2}} \quad (7)$$

- k_f : ثابت المعدل الأمامي (constant rate forward) والذي يُحسب من حركية بتلر-فولمر (Butler–Volmer kinetics) للاختزال: $k_f = k^\circ \exp[-anF(E - E^\circ)/RT]$.

منطقة الشبه عكوسية:

يتم تحديد المناطق الحركية في هذه الطريقة بواسطة قيمة المعلم الحركي $(D_O^{1/2}/(1+\xi))^{1/2} k_f \beta^\circ$ ويمكن التعبير عن منطقة الشبه عكوسية كالتالي: $2 \leq \beta^\circ \leq 10^{-2a}$ (للتفاصيل، انظر المرجع (٢٦٨)، ص ١٩٦).

استخلاص المعاملات الحركية:

١. الطريقة العامة (الملاءمة): الطريقة الأكثر عمومية لتحديد المعاملات الحركية هي ملاءمة الاعتماد التجريبي i/i_d مقابل E للنظرية [المعادلة (٦)] باستخدام k° ، α ، و E° كمعاملات قابلة للتعديل. يمكن القيام بذلك باستخدام برامج متاحة تجارياً.
٢. الطريقة النقطية: بدلاً من ذلك، يمكن تحديد k_f نقطة بنقطة عن طريق حساب $F_1(\beta)$ من قيم i_d/i التجريبية باستخدام المعادلة (٦)، ومن ثم إيجاد β عددياً أو من جداول دالة F_1 . بمجرد تحديد β ، يمكن استخدام المعادلة (٧) لحساب k_f لجهد E معين، بشرط أن تكون قيم D_O و E° معروفة.
٣. الحساب النهائي: يمكن إيجاد α و k° من الميل ونقطة التقاطع، على التوالي، للمنحنى الخطي $\ln k_f$ مقابل E .

²⁶⁸ A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 2001.

تبسيط الحالة غير العكوسة تماماً:

في حالة المنحنى الفولتامتري غير العكوس تماماً، يتم تبسيط المعادلة (٦) لتعطي:

$$\frac{i}{i_d} = F_1(\beta) \quad (8)$$

حيث $\beta = k_f \tau^{1/2} / D_O^{1/2}$ على الرغم من أنه يمكن إيجاد المعاملات الحركية إما عن طريق ملائمة المنحنى (curve-fitting) أو حسابها نقطة بنقطة باستخدام المعادلة (٨)، إلا أنه يمكن استخدام تعابير تحليلية أبسط في هذه الحالة.

إيجاد k° و α من التحليل الخطي:

يمكن إيجاد k° و α من نقطة التقاطع والميل على التوالي، لا اعتماد $E_{1/2}$ مقابل $\ln \tau^{1/2}$:

$$E_{1/2} = E^{\circ'} + \frac{RT}{\alpha F} \ln \left[\frac{2.3 k^\circ \tau^{1/2}}{D_O^{1/2}} \right] \quad (9)$$

معيار تومي (Tomeš Criterion):

بدلاً من ذلك، من الفرق بين جهدي الربعين $|E_{3/4} - E_{1/4}|$ ، حيث $E_{3/4}$ و $E_{1/4}$ هما قيم الجهد التي يكون عندها التيار $i = \frac{3}{4} i_d$ و $i = \frac{1}{4} i_d$ على التوالي، يمكن إيجاد α باستخدام معيار تومي:

$$|E_{3/4} - E_{1/4}| = \alpha 45.0 \text{ Mv} \quad (10)$$

عندما يتم تحديد α ، يمكن استخدام المعادلة (٩) لحساب k° .

٨.٢.٣ الفولتامترية بالتيار المتردد (voltammetry Ac)

تُعد الفولتامترية بالتيار المتردد واحدة من التقنيات القائمة على تحليل الممانعة الفارادائية

(impedance faradaic).

- **المبدأ:** يتم تطبيق جهد جيبي منخفض السعة (E_{ac}) على القطب العامل، والذي يكون أيضاً متحيزاً عند جهد مستمر (E_{dc}) بالنسبة لقطب المرجع.
- **الفصل الزمني:** نظراً للاختلاف في المقياس الزمني، يمكن فصل مكون التيار المتردد (component ac) بسهولة عن مكون التيار المستمر (d_c component) للتيار الكلي.
- **استخلاص المعاملات:** يمكن استخلاص المعاملات الحركية إما من سعة التيار المتردد (amplitude current ac)، والتي تُقاس كدالة لـ E_{dc} ، أو من زاوية الطور (ϕ) بين التيار المتردد والجهد المتردد.

٨.٢.٣.١ تعديلات التقنية:

١. البولاروجرافيا بالتيار المتردد (polarography ac): تستخدم قطباً زئبقياً متساقطاً (electrode mercury dropping)، حيث يتغير Ed_c خطوة بخطوة، ويتم تجديد طبقة الانتشار بالكامل بعد كل سقوط للقطرة.
٢. الفولتامترية بالتيار المتردد بالمسح الخطي (voltammetry ac sweep linear): يكون القطب ثابتاً، ويكون Ed_c دالة خطية للزمن.

ومع ذلك، عندما يكون معدل المسح بطيئاً، تكون استجابة البولاروجرافيا والفولتامترية متشابهة تماماً.

٨.٢.٣.٢ مزايا تقنية AC:

١. الدائرة المكافئة: الدائرة المكافئة المقابلة لتفاعل كهروكيميائي غير معقد (عملية نقل شحنة بخطوة واحدة) تظهر في الشكل ١.
٢. تقييم Rs و C_d : الميزة الهامة للفولتامترية بالتيار المتردد هي أنها تسمح بتقييم سهل نسبياً لمقاومة المحلول (Rs) وسعة الطبقة المزدوجة (C_d)، حيث يمكن فصل هذه العناصر عن Zw و Rct التي تشكل معاً الممانعة الفارادائية.

٨.٢.٣.٣ التحليل في الحالة شبه العكوسة والسريعة:

- الافتراضات: التحليل المعقد للممانعة الفارادائية يُبسَّط بافتراضين شائعين: فصل مكونات التيار dc و ac، وأن الاستجابة المستمرة (d_c) هي نيرنستية (Nernstian) بسبب المقياس الزمني الطويل للـ dc (وهو افتراض معقول لأن تقنية ac تُستخدم عادة لقياس حركية الأقطاب السريعة).
- الاستجابة: قد تكون استجابة التيار المتردد لنفس العملية الكهروكيميائية شبه عكوسة على المقياس الزمني الأقصر بكثير للـ a_c .
- شكل المنحنى: تكون منحنيات الفولتامترية بالتيار المتردد شبه العكوسة على شكل جرس (bell-shaped).
- نهاية التردد العالي: عند حد التردد العالي، يصبح كل من جهد الذروة (E_p) و تيار الذروة (I_p) مستقلين عن تردد التيار المتردد، وفقاً للمعادلتين (١١) و (١٢):

$$E_p = E_{1/2} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1-\alpha}{\alpha} \quad (11a)$$

$$I_p = \frac{F^2 A k^0 C^0 \Delta E \xi^2}{RT} (1-\alpha)^{(1-\alpha)} \alpha^2 \quad (11b)$$

استخلاص المعاملات من زاوية الطور (ϕ):

على الرغم من إمكانية تحديد α من جهد الذروة [المعادلة (١١ أ)] واستخدامه لإيجاد k° من المعادلة (١١ ب)، إلا أنه من الأكثر شيوعاً استخلاص المعاملات الحركية من زاوية الطور (ϕ).

- **العلاقة الأساسية:** العلاقة التي تصف اعتماد $\cot\phi$ على تردد التيار المتردد (ω) وجهد التيار المستمر (E_{dc}) تُعطى بالمعادلة (١٢)، وهي صالحة لكل من حركية ET شبه العكوسة وغير العكوسة:

$$\cot\phi = 1 + \frac{(2D_R \xi^\beta \omega)^{1/2}}{k^\circ} \frac{1}{e^{(1-\alpha)F(E_{dc}-E_{1/2})RT} [1 + e^{-F(E_{dc}-E_{1/2})RT}]} \quad (12)$$

- **الملاءمة:** يمكن تحديد المعاملات الحركية عن طريق ملاءمة الاعتمادات التجريبية $\cot\phi$ مقابل $(E_{dc} - E_{1/2})$ التي تم الحصول عليها عند ترددات a_c مختلفة للمعادلة (١٢) (٢٦٩).

التحليل عند جهد نصف الموجة ($E_{dc} - E_{1/2}$):

عند $E_{1/2} = E_{dc}$ ، تُبسَّط المعادلة (١٢) لتعطي:

$$\cot\phi = 1 + \frac{(0.5D_R \xi^\beta \omega)^{1/2}}{k^\circ} \quad (13)$$

بافتراض أن $D_R \cong D_O$ ، يمكن إيجاد ثابت المعدل القياسي k° من ميل المخطط الخطي $\cot\phi$ مقابل $\omega^{1/2}$ (الشكل ٣).

- **التقدم:** في الآونة الأخيرة، تم إجراء الفولتامترية بالتيار المتردد عند أقطاب دقيقة جداً بحجم الميكرومتر (μm -sized) لـ UMEs لتقليل تأثير الهبوط في الجهد المقاوم في دراسات تفاعلات ET السريعة (٢٧٠). أسفرت هذه التجارب عن معاملات حركية لعدة عمليات قطب سريعة تتفق مع النتائج التي تم الحصول عليها بتقنيات الحالة المستقرة.

²⁶⁹ D. E. Smith, *Anal. Chem.* **35**, 610 (1963).

²⁷⁰ K. Winkler, A. Baranski, *J. Electroanal. Chem.* **346**, 197 (1993).

٨.٣ انتقال الإلكترون غير المتجانس: طرق الحالة المستقرة HETEROGENEOUS ELECTRON TRANSFER: STEADY- STATE METHODS

تعتبر الفولتامترية في الحالة المستقرة واحدة من أفضل التقنيات لدراسة الحركية الكهروكيميائية السريعة.

٨.٣.١ الفولتامترية في الحالة المستقرة (voltammetry Steady-state)

هناك عدة طرق للحصول على مخطط فولتامري غير معتمد على الزمن (حالة مستقرة أو شبه حالة مستقرة):

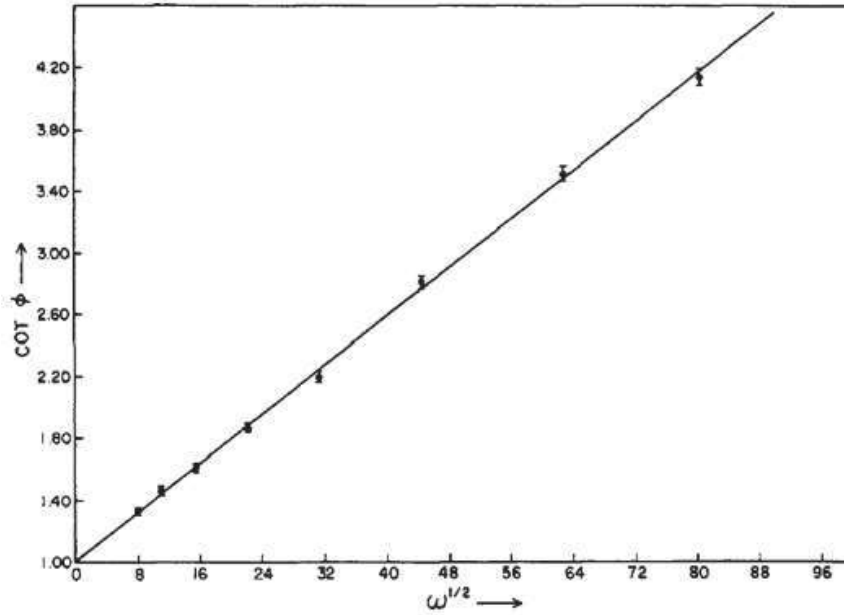
- **البولاروجرافيا الكلاسيكية:** يُقاس التيار في لحظة ثابتة ومحددة خلال عمر كل قطرة زئبق للحصول على منحني تيار-جهد شبه حالة مستقرة (بولاروجرام).
- **الحالة المستقرة الحقيقية:** يتم الحصول عليها باستخدام:
 - الأقطاب القرصية الدوارة (RDE، electrode disk rotating).
 - خلايا الطبقة الرقيقة الكهروكيميائية (cells electrochemical thin-layer).
 - الأقطاب الدقيقة جداً (UMEs) ذات الأشكال المختلفة (أقراص دقيقة، حلقات، أغشية كروية) (٢٧١).

المزايا الرئيسية لتقنية الحالة المستقرة:

تتميز تقنية الحالة المستقرة بمزايا هامة على الطرق الانتقالية، وتشمل:

١. **غياب تأثير تيار الشحن:** عدم وجود قيود ناجمة عن تيار الشحن (current charging).
٢. **تعويض المقاومة الأومية:** غياب القيود الناجمة عن الهبوط في الجهد الأومي في حالة تجارب الأقطاب الدقيقة جداً (UME).
٣. **الحساسية للشوائب:** عدم الحساسية للمستويات المنخفضة من امتزاز المتفاعل (adsorption reactant).
٤. **سهولة التنفيذ:** بساطة نسبية في جمع البيانات، ودقة عالية، وقابلية جيدة لتكرار النتائج.

²⁷¹ A. M. Bond, K. B. Oldham, C. G. Zoski, Anal. Chim. Acta **216**, 177 (1989).



الشكل (٣): اعتماد التردد على زاوية الطور مع 3.36 mM TiCl_4 في $0.2 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ و $\Delta E = 5.00$ mV, $E_{dc} = -0.290 \text{ V vs}$ درجة الحرارة = ٢٥ درجة مئوية^(٢٧٢).

النموذج الرياضي للحالة المستقرة:

على عكس الطرق الانتقالية، تعتبر النظرية الرياضية لتقنيات الحالة المستقرة بسيطة نسبياً. تصف المعادلة (١٤) شكل المخطط الفولتامetri للحالة المستقرة عند أي قطب عامل قابل للوصول إليه بانتظام (accessible uniformly):

$$\frac{i}{i_d} = \frac{1}{\theta + 1/k} \quad (14)$$

حيث:

$$\theta = 1 + \exp[nF(E - E^\circ)/RT] m_o / m_R$$

$$k = k^\circ \exp[-anF(E - E^\circ)/RT] / m_o$$

• m_R و m_o : مُعاملات نقل الكتلة للنوع المؤكسد والمختزل على التوالي، ويمكن حسابهما من المعادلة (١).

حالة القطب القرصي الدقيق (Electrode Microdisk):

لا يتوفر تعبير تحليلي عام مماثل للمعادلة (١٤) لمنحنى التيار-الجهد للحالة المستقرة عند قطب سطحه غير قابل للوصول إليه بانتظام، باستثناء القطب القرصي الدقيق. لهذا القطب، يوفر التقريب التحليلي^(٢٧٣) وصفاً دقيقاً للمخطط للمخطط الفولتامetri شبه العكوس للحالة المستقرة^(٢٧٤):

²⁷² D. E. Smith, Anal. Chem. 35, 610 (1963).

$$\frac{\theta_i}{i_d} = \left[1 + \frac{\pi}{k^\circ \theta} \frac{2k'\theta + 3\pi}{4k'\theta + 3\pi^2} \right]^{-1} \quad (15)$$

حيث $k' = (nak^\circ/4D_O)\exp[-anF(E - E^\circ)/RT]$ و a هو نصف قطر القرص.

تبسيط الحالة غير العكوسة تماماً (Irreversible Totally):

إذا كانت العملية غير عكوسة تماماً، يتم تبسيط المعادلة (١٤) كما يلي:

$$\alpha = 56.4 \text{ mV}/|E_{3/4} - E_{1/4}| \quad (16)$$

التحليل الحركي للحالة غير العكوسة (بسيط):

يكون التحليل الحركي في هذه الحالة بسيطاً ومباشراً. يمكن تحديد معامل النقل (α) مباشرة من الفرق بين جهدي الربعين (potentials quartile):

$$\alpha = 56.4 \text{ mV}/|E_{3/4} - E_{1/4}| \quad (17)$$

للتفاعلات غير العكوسة تماماً، بعد تحديد α باستخدام المعادلة (١٧)، يمكن استخدام المعادلة (١٦) لحساب k° كالتالي:

$$k^\circ = km_O \exp[anF(E - E^\circ)/RT]$$

التحدي: يتطلب هذا المنهج معرفة قيمة الجهد الشكلي (E°)، والتي قد لا تكون متاحة بسهولة لتفاعل غير عكوس تماماً.

معايير التشخيص (Criteria Diagnostic):

١. المتباينة $|\Delta E_{3/4}| > |\Delta E_{1/4}|$ يجب أن تكون صحيحة لأي مخطط فولتامetri شبه عكوس غير مشوه.
٢. لا يمكن الحصول على قيم موثوقة للمعاملات الحركية إلا إذا كانت $\Delta E_{1/4} \geq 30.5 \text{ mV}$ و $\Delta E_{3/4} \geq 31 \text{ mV}$ (وإلا فإن المخطط الفولتامetri يكون نيرنستي بشكل أساسي).

حدود القياس: بالنسبة لقطب القرص الدقيق، يمكن تقدير الحد الأعلى لثابت المعدل القابل للقياس كالتالي:

$k^\circ \& 5D/a$ ، بأخذ $D = 10^{-5} \text{ cm/sec}$ ، يكون هذا الحد حوالي 0.5 cm/sec لقطب دقيق جداً بنصف قطر $1 \mu\text{m}$.

مقارنة بمنهج نيتشولسون:

- **المزايا:** التحليل سريع وبسيط جداً، ولا يتطلب أي حسابات.

²⁷³ M. V. Mirkin, T. C. Richards, A. J. Bard, J. Phys. Chem. **97**, 7672 (1993)

²⁷⁴ K. B. Oldham, C. G. Zoski, J. Electroanal. Chem. **256**, 11 (1988).

- **العيوب:** لا يمكن لـ $\Delta E_{1/4}$ و $\Delta E_{3/4}$ وحدهما الكشف عن العيوب في شكل المخطط الفولتامetri الناتجة عن المقاومة غير المُعوّضة، أو تلوث سطح القطب، أو مشاكل تجريبية أخرى.

البديل: منهج بديل هو ملائمة المخطط الفولتامetri التجريبي بالكامل إما للمعادلة (١٤) أو المعادلة (١٥) باستخدام برنامج حاسوبي مناسب لملاءمة المنحنيات.

٨.٣.٢ المجهر الكهروكيميائي الماسح

(SECM, Microscopy Electrochemical Scanning)

يجمع المجهر الكهروكيميائي الماسح (SECM) بين الخصائص المفيدة للأقطاب الدقيقة جداً والخلايا ذات الطبقة الرقيقة.

- **معدل نقل الكتلة في SECM:** معدل نقل الكتلة في هذه التقنية هو دالة لمسافة الطرف عن الركيزة (d).
 - عندما يكون القطب الدقيق بعيداً عن الركيزة: $m \sim D/a$.
 - عندما يكون الطرف قريباً جداً من ركيزة موصلة $m \sim D/d$, ($d < a$).
- **زيادة الحركة:** عن طريق تقليل المسافة بين الطرف والركيزة، يمكن زيادة معدل نقل الكتلة بشكل كافٍ للتوصيف الكمي لحركية انتقال الإلكترون (ET)، مع الحفاظ على مزايا طرق الحالة المستقرة (أي غياب المشاكل المرتبطة بالهبوط الأومي، الامتزاز، وتيار الشحن).

حدود القياس باستخدام SECM:

باستخدام $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ، فإن مسافة $d = 0.1 \mu\text{m}$ تتوافق مع $m = 1 \text{ cm/sec}$. هذا يعطي حداً أعلى لثابت المعدل القابل للتحديد يبلغ حوالي 10 cm/sec .

نظرية SECM واستخلاص المعاملات:

- تم تطوير نظرية SECM لاستخلاص المعاملات الحركية لتفاعلات ET غير المتجانسة التي تحدث على كل من أقطاب الطرف والركيزة.
- **قياس حركية الطرف:** إذا كان تجديد الوسيط (regeneration mediator) عند الركيزة مسيطراً عليه بالانتشار، يمكن استخلاص الحركية المحدودة عند الطرف من المخططات الفولتامترية للطرف في الحالة المستقرة.
- **قياس حركية الركيزة:** على العكس من ذلك، عندما تكون عملية الطرف مسيطراً عليها بالانتشار، يمكن استخلاص الحركية المحدودة عند الركيزة من منحنيات تيار الطرف مقابل المسافة (x).

التقريب المحسّن للتيار (لتحديد حركية الطرف):

في الحالة الأولى (تحديد حركية الطرف)، تم اقتراح معادلتين تقريبيتين لحساب تيار الطرف عند أي قيم للجهد ومسافة الفصل. ومع ذلك، أظهرت عمليات محاكاة أحدث^(٢٧٦) أن كلتا المعادلتين في المرجع^(٢٧٧) غير دقيقتين وقد تؤديان إلى تقليل تقدير قيمة k° .

تعتبر المعادلة (١٥.١٨) تقريباً أفضل بكثير:

$$I_T(E, L) = \frac{0.78377}{L(\theta + \frac{1}{k})} + \frac{0.68 + 0.3315 \exp(-\frac{1.0672}{L})}{\theta[1 + \frac{\pi}{k\theta} \frac{2k\theta + 3\pi}{4k\theta + 3\pi^2}]} \quad (18)$$

حيث:

$$k = \pi k^\circ a \exp \left[-\frac{\alpha n F (E - E^\circ')}{RT} \right] / (4 D_O I_T^C)$$

$$\theta = 1 + \exp [n F (E - E^\circ') / RT] D_O D_R$$

- E: جهد الطرف.
- $L = d/a$ المسافة المعيارية بين الطرف والركيزة.
- I_T^C : تيار الطرف المعياري عند نفس المسافة L وعند التغذية الراجعة الإيجابية المسيطر عليها بالانتشار عند ركيزة موصلة:

$$I_T^C = 0.68 + 78377/L + 0.3315 \exp(-1.0672/L) \quad (19)$$

عند مسافة L ثابتة، تصف المعادلة (١٨) مخططاً فولتامترياً شبه عكوس في الحالة المستقرة لتفاعل اختزال عند الطرف. يمكن تحديد المعاملات الحركية k° و α بإحدى طريقتين:

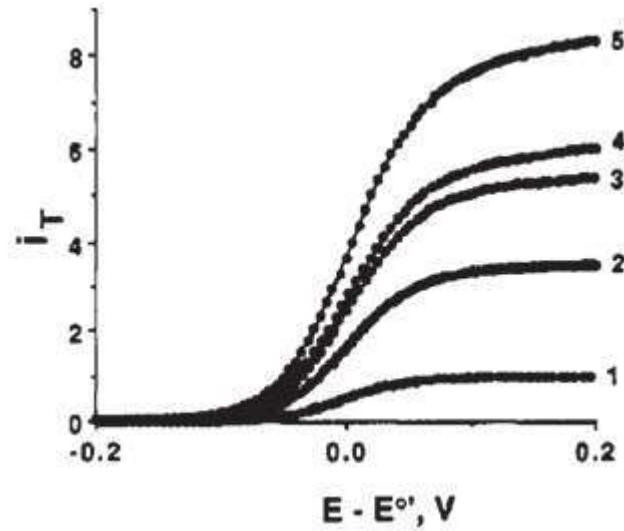
١. **ملاءمة المنحنيات:** ملاءمة المخططات الفولتامترية للحالة المستقرة بالكامل للمعادلة (١٨).
٢. **منهج النقاط الربعية:** استخدام منهج النقاط الربعية الثلاث (١٤)، بافتراض قابلية وصول منتظمة لسطح الطرف، كما نوقش في القسم السابق.

بهذه الطريقة، تم قياس حركية الأكسدة السريعة لمركب الفيروسين (ferrocene) عند قطب طرفي من البلاتين (Pt). تم الحصول على قيمة ثابت معدل قياسي قابلة للتكرار (3.7 ± 0.6 cm/sec) عند مسافات طرف/ركيزة مختلفة (انظر الشكل ٤).

- **التحقق من الصلاحية:** يمكن للمرء التحقق من صحة النتائج التجريبية وموثوقية التحليل الحركي من خلال ملاحظة أنه بينما يزداد معدل نقل الكتلة في الشكل ٤ مع انخفاض الفصل بين الطرف والركيزة، فإن ثابت المعدل غير المتجانس ومعامل النقل يظلان ثابتين ضمن نطاق الخطأ التجريبي.

²⁷⁶ P. Sun, M. V. Mirkin, *Anal. Chem. in press* (2006).

²⁷⁷ M. V. Mirkin, T. C. Richards, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **97**, 7672 (1993)



الشكل (٤): مخططات فولتاموغرامية ثابتة لطرف أكسيد الفيروسين بتركيز ٥.٨ ملي مولار في ٠.٥٢ مولار من TBABF₄ في أسيتونتريل عند طرف أكسيد البلاتين بنصف قطر ١.٠٨ ميكرومتر.

استخلاص حركية الركيزة (k_f):

يمكن استخلاص ثابت معدل التفاعل غير المتجانس غير العكوس الذي يحدث عند الركيزة (k_f) عن طريق ملائمة منحني التيار-المسافة التجريبي (منحني الاقتراب) للمعادلة (٢٠) :

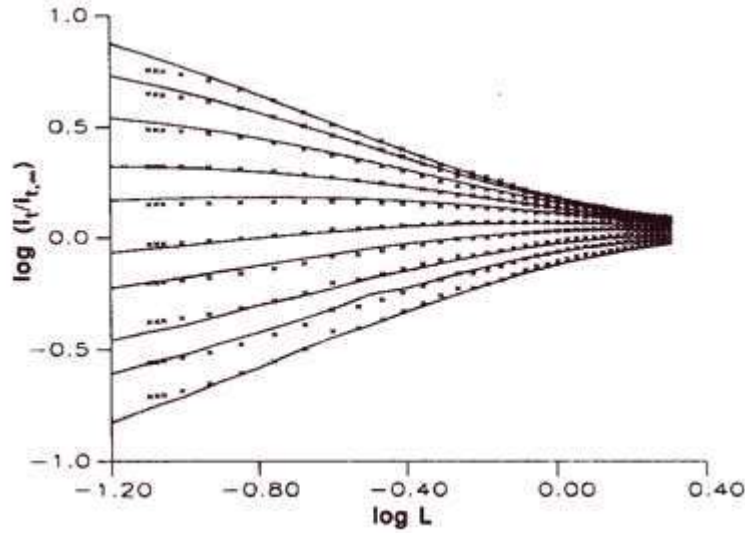
$$I_T(L) = I_S \left(1 - \frac{I_T^{ion}}{I_T^c} \right) + I_T^{ion} \quad (20a)$$

حيث I_T هو تيار الطرف المعياري، و I_T^c هو تيار التغذية الراجعة الإيجابية الموصلة (المعادلة ١٩)، و I_T^{ion} هو تيار التغذية الراجعة السلبية العازلة، أما I_S فيمثل تيار الركيزة المعياري المسيطر عليه حركياً:

$$I_S = \frac{0.78377}{L \left(1 + \frac{1}{\Lambda} \right)} + \frac{\left[0.68 + 0.3315 \exp \left(-\frac{1.0672}{L} \right) \right]}{[1 + F(L, \Lambda)]} \quad (20b)$$

ويكون تيار التغذية الراجعة السلبية العازلة I_T^{ion} :

$$I_T^{ion} = 1 / \left(0.15 + \frac{1.5385}{L} + 0.58 \exp \left(-\frac{1.14}{L} \right) + 0.0908 \exp \left[\frac{L - 6.3}{1.017L} \right] \right) \quad (21)$$



- الشكل ٥ • يوضح مجموعة من منحنيات اقتراب SECM التي تم الحصول عليها عند جهود ركيزة مختلفة.
- في هذه التجربة، تم اختزال Fe^{+3} عند الطرف المصنوع من ألياف الكربون، وتمت إعادة أكسدة ناتج التفاعل (Fe^{+2}) عند الركيزة المصنوعة من الكربون الزجاجي.
 - يوضح الشكل أن معدل الأكسدة غير العكوسة لـ Fe^{+2} ازداد مع زيادة جهد الركيزة (من المنحنى السفلي إلى المنحنى العلوي)، حيث تمثل المنحنيات الصلبة أفضل ملاءمة نظرية للبيانات.

تم استخلاص قيمة ثابت المعدل غير المتجانس المقابلة لجهد الركيزة المحدد عن طريق ملاءمة كل منحنى تيار-مسافة للنظرية.

يمكن تقييم نصف قطر جزء سطح الركيزة الذي يشارك في حلقة التغذية الراجعة لـ SECM كالتالي: $r \approx a + (1.5d)^{2/3}$.

وبالتالي، عند مسافات الفصل الصغيرة بين الطرف والركيزة (على سبيل المثال، $L \leq 2$)، تنصرف الركيزة الكبيرة كقطب دقيق جداً افتراضي (UME virtual) بحجم مماثل لقطب الطرف. يسمح الـ SECM بسير الحركية الموضعية (kinetics local) لجزء صغير من الركيزة الماكروسكوبية مع جميع مزايا قياسات الأقطاب الدقيقة. **ملاحظة هامة:** يجب أن نتذكر أن المعادلات (١٩) - (٢١) صالحة لنسبة نصف قطر الغطاء/نصف قطر الطرف $RG = 10$. يمكن توقع انحرافات في منحنيات الاقتراب التجريبية عن النظرية عندما يتم استخدام طرف ذي $RG = 10$ صغيرة جداً (مثل > 3) وتكون الحركية بطيئة نسبياً (أي $k_f \approx d/D$).

²⁷⁸ A. J. Bard, M. V. Mirkin, P. R. Unwin, D. O. Wipf, *J. Phys. Chem.* **96**, 1861 (1992).

(References) المراجع الأكاديمية

1. Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2nd ed.). New York: John Wiley & Sons.
 2. Galus, Z. (1994). *Fundamentals of Electrochemical Analysis* (2nd ed.). New York: Harwood & PWN.
 3. Girault, H. H. (2004). *Analytical and Physical Electrochemistry*. New York: Marcel Dekker.
 4. Matsuda, H., & Ayabe, Y. (1955). *Zeitschrift für Elektrochemie*, 59, 494.
 5. Nicholson, R. S. (1965). *Analytical Chemistry*, 37, 1351.
 6. Wightman, R. M., & Wipf, D. O. (1990). *Accounts of Chemical Research*, 23, 64.
 7. Wipf, D. O., Kristensen, E. W., Deakin, M. R., & Wightman, R. M. (1988). *Analytical Chemistry*, 60, 306.
 8. Bond, A. M. (1980). *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*. New York: Marcel Dekker.
 9. Matsuda, H. (1958). *Zeitschrift für Elektrochemie*, 62, 977.
 10. Smith, D. E. (1963). *Analytical Chemistry*, 35, 610.
 11. Winkler, K., & Baranski, A. (1993). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 346, 197.
 12. Bond, A. M., Oldham, K. B., & Zoski, C. G. (1989). *Analytica Chimica Acta*, 216, 177.
 13. Oldham, K. B., & Zoski, C. G. (1988). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 256, 11.
 14. Mirkin, M. V., & Bard, A. J. (1992). *Analytical Chemistry*, 64, 2293.
 15. Mirkin, M. V., Richards, T. C., & Bard, A. J. (1993). *Journal of Physical Chemistry*, 97, 7672.
 16. Wei, C., Bard, A. J., & Mirkin, M. V. (1995). *Journal of Physical Chemistry*, 99, 16033.
 17. Sun, P., & Mirkin, M. V. (2006). *Analytical Chemistry*, 78(18), 6526–6534.
 18. Bard, A. J., Mirkin, M. V., Unwin, P. R., & Wipf, D. O. (1992). *Journal of Physical Chemistry*, 96, 1861.
 19. Nicholson, R. S., & Shain, I. (1964). *Analytical Chemistry*, 36, 706.
 20. Savéant, J.-M., & Vianello, E. (1963). *Electrochimica Acta*, 8, 905.
-

CHAPTER (9)



تقنيات التيار المتحكم فيه

**CONTROLLED-
CURRENT TECHNIQUES**

الفصل التاسع (9) CHAPTER

تقنيات التيار المُتحكَّم فيه

CONTROLLED-CURRENT TECHNIQUES

٩.١ المقدمة

في هذا الفصل ندرس الحالة العكسية، حيث يتم التحكم في التيار بينما يُقاس الجهد مقابل الزمن. الافتراضات الأخرى التي استُخدمت في الفصول الأخرى، مثل شرط النسبة الصغيرة بين المساحة والحجم (Small A/V conditions)، ووجود إلكتروليت فائض (Excess electrolyte)، وانتشار خطي شبه لانهازي (Semi-infinite linear diffusion)، تُطبَّق هنا أيضًا. لا نتناول الأقطاب الدقيقة (UMEs) بشكل منفصل، لأن سلوك الحالة المستقرة تحت ظروف التيار المُتحكَّم فيه يماثل السلوك تحت ظروف الجهد المُتحكَّم فيه. تُسمى الطرق التي نناقشها هنا التقنيات الكرونوبوتنشومترية (Chronopotentiometric techniques)، لأن الجهد (E) يُقاس كدالة في الزمن، أو التقنيات الجلفانوستاتية (Galvanostatic techniques)، لأن التيار عند القطب العامل هو المتغير المُتحكَّم فيه^(٢٧٩).

٩.١ مقدمة في الكرونوبوتنشومترية (Introduction to Chronopotentiometry)

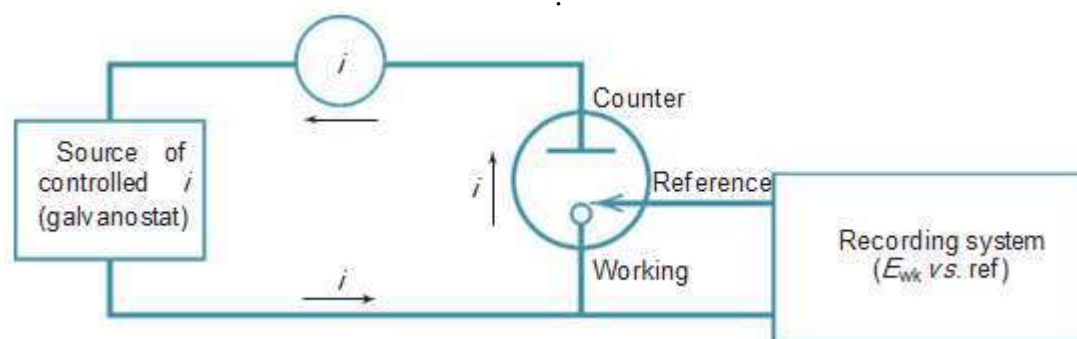
يُجرى اختبار كرونوبوتنشومتري عبر تطبيق تيار مُتحكَّم فيه بين القطب العامل والقطب المقابل في خلية كهروكيميائية، ثم تسجيل الجهد بين القطب العامل والقطب المرجعي (انظر الشكل ١). يُسمى الجهاز الذي يوفر تيارًا مُتحكَّمًا فيه جلفانوستات (Galvanostat)، وكثير من خلايا العمل الكهروكيميائية يمكنها العمل في الوضع الجلفانوستاتي.

إن الكرونوبوتنشومترية ذات التيار الثابت (Constant-current chronopotentiometry)، الموضحة في الشكل ٢، هي أكثر طرق الأقطاب الدقيقة شيوعًا تحت ظروف التيار المُتحكَّم فيه. لنقدّمها باستخدام نظام الأنتراسين (Anthracene, An). القطب العامل هنا قرص من البلاتين (Pt disk) مغمور في محلول ساكن حيث يسود تركيز الأنتراسين في كل مكان. عند الزمن ($t = 0$)، يُطبَّق تيار كاثودي ثابت (i)، مما يؤدي إلى اختزال الأنتراسين إلى الجذر الأيوني السالب ($An^{\cdot-}$) بمعدل ثابت. ينتقل جهد القطب إلى المجال المميز لزوج ($An/An^{\cdot-}$)، لكنه ينزاح تدريجيًا نحو قيم سالبة مع تغيّر نسبة التركيز لصالح ($An^{\cdot-}$) عند سطح القطب.

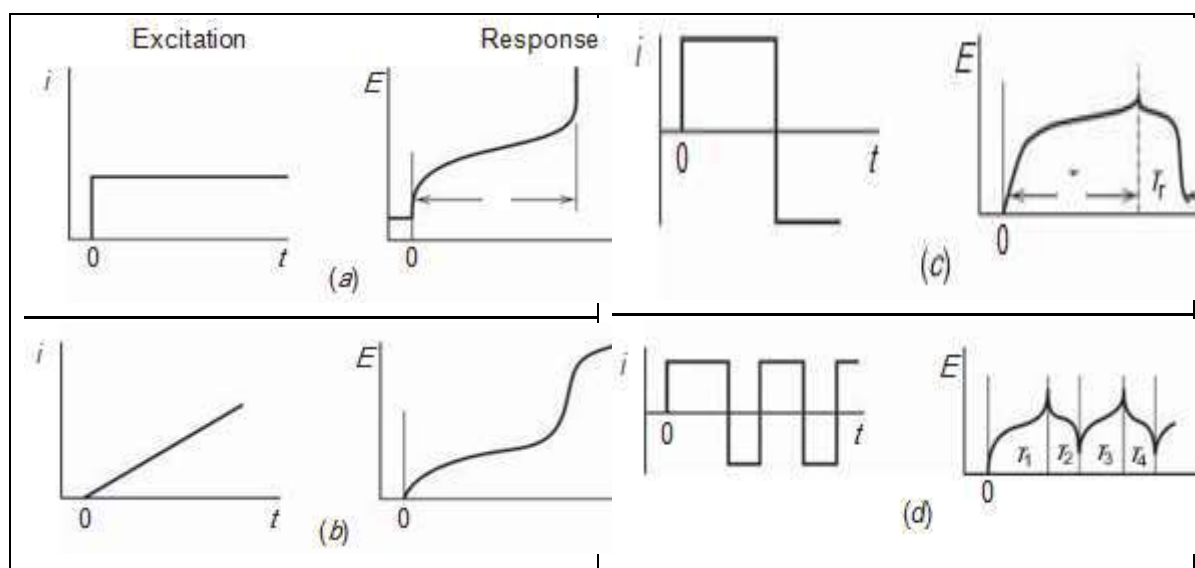
يمكن النظر إلى العملية كتفاعل معايرة (Titration) للأنتراسين في جوار القطب بواسطة التدفق المستمر للإلكترونات، مما ينتج منحنى ($E - t$) شبيهًا بالمنحنى الناتج عن معايرة بوتنشومترية (E) كدالة في كمية المعايير المضافة، أي ($i \times t$). في النهاية، ينخفض تركيز الأنتراسين إلى الصفر عند سطح القطب، ولا يعود التدفق قادرًا

²⁷⁹Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, Third Edition. Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, and Henry S. White. © 2022 John Wiley & Sons Ltd. Published 2022 by John Wiley & Sons Ltd.

على استقبال جميع الإلكترونات المفروضة عبر واجهة القطب/المحلول. عندها يجب أن ينزاح جهد القطب العامل بسرعة نحو قيم سالبة، بحيث يبدأ تفاعل اختزال ثانٍ. اللحظة التي يحدث فيها هذا الانزياح تُسمى زمن الانتقال (Transition time, τ). وهي تعتمد على تركيز ومعامل الانتشار (Diffusion coefficient) للمادة الكهروفعالة، وتُعد النظر الكرونوبوتنشومتري للتيار الفُصوي أو المحدود في التجارب ذات الجهد المُتحكَّم فيه. إن شكل وموقع منحنى ($E - t$) يتحددان وفقاً لعكسية (Reversibility) حركيات القطب.



الشكل رقم (١): مخطط كتلي لجهاز لقياس الجهد الزمني.



الشكل رقم (٢): أوضاع قياس الجهد الزمني. (أ) قياس الجهد الزمني بتيار ثابت. (ب) قياس الجهد الزمني بتيار متزايد خطياً. (ج) قياس الجهد الزمني بانعكاس التيار. (د) قياس الجهد الزمني الدوري.

بدائل التيار الثابت

كبديل عن التيار الثابت، يمكن تطبيق تيار يتبع دالة زمنية معروفة (مثل تيار متدرج $i = \beta t$: ramp)، انظر الشكل (b٢). يُسمى هذا الأسلوب الكرونوبوتنشومتري ذات التيار المبرمج (Programmed current chronopotentiometry).

كما يمكن عكس التيار الثابت بعد فترة أولية (كرونيوتنشومترية بعكس التيار Current reversal chronopotentiometry، الشكل c٢). على سبيل المثال، إذا في المثال السابق تم تغيير التيار فجأة عند أو قبل زمن الانتقال إلى تيار أنودي مساوٍ في المقدار، فإن الجذر الأيوني (An^{--}) المتكوّن أثناء الخطوة الأمامية سيبدأ في الأكسدة. عندها يتحرك الجهد نحو قيم موجبة مع ازدياد نسبة (An/An^{--}) لصالح الأنتراسين عند سطح القطب. وعندما ينخفض تركيز (An^{--}) إلى الصفر عند سطح القطب، يحدث انتقال في الجهد نحو قيم موجبة، ويمكن قياس زمن انتقال عكسي. وفي امتداد لهذه التقنية، يمكن عكس التيار بشكل متكرر عند كل انتقال، مما يؤدي إلى الكرونيوتنشومترية الدورية (Cyclic chronopotentiometry) (الشكل d٢). وكما هو الحال في معالجة بيانات الجهد المُتحكَّم فيه، يمكن الحصول على المشتقات لمنحنيات ($E - t$)، أو استخدام طرق تفاضلية.

الفروق بين تقنيات التيار المُتحكَّم فيه وتقنيات الجهد المُتحكَّم فيه

■ بساطة الأجهزة:

إن الأجهزة المستخدمة في التجارب الجلفانوستاتية أبسط، إذ لا حاجة لتغذية راجعة من القطب المرجعي إلى جهاز التحكم. ورغم أن مصادر التيار الثابت المبنية على مكبرات العمليات تُستخدم كثيرًا، إلا أن دائرة بسيطة تتكون من مصدر جهد عالٍ ومقاومة كبيرة قد تكون كافية.

■ شرط الحدود السطحية:

في معالجة تجارب التيار المُتحكَّم فيه، يعتمد شرط الحدود السطحية على تيار أو تدفق معلوم عند سطح القطب (أي على تدرج تركيز معلوم)، بينما في طرق الجهد المُتحكَّم فيه يكون التركيز السطحي نفسه هو محور الاهتمام. حلول معادلات الانتشار في المسائل الجلفانوستاتية عادة أبسط، وغالبًا ما تُستخلص نتائج مغلقة الشكل (Closed-form results).

■ التحكم في العمليات الخلفية:

يمكن أن تكون الطرق الجلفانوستاتية مفيدة عندما يُراد التحكم في معدل أو مدى عملية خلفية، مثل توليد الإلكترونات المذابة في الأمونيا السائلة أو اختزال أيون الأمونيوم الرباعي في مذيب غير بروتوني. التعامل مع العمليات الخلفية غالبًا صعب في الوضع البوتنشوستاتي لأن المعدل يتغير بشدة مع الجهد. إحدى الطرق البسيطة لتحديد سمك غشاء معدني هي عبر التجريد الأنودي عند تيار ثابت.

■ العيوب:

من عيوب تقنيات التيار المُتحكَّم فيه أن تأثيرات شحن الطبقة المزدوجة تكون عادة أكبر وتستمر طوال التجربة، وتصحيحها ليس مباشرًا.

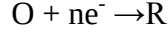
■ تعقيد البيانات متعددة المكونات:

معالجة بيانات الأنظمة متعددة المكونات والتفاعلات الكهربائية المتدرجة أكثر تعقيدًا في طرق التيار المُتحكَّم فيه، ويرجع ذلك جزئيًا إلى أن الموجات في التحولات ($E - t$) تكون أقل وضوحًا عادة من تلك في الفولتامترية.

٩.٢ نظرية طرق التيار المُتحكَّم فيه (Theory of Controlled-Current) (Methods)

٩.٢.١ المعالجة العامة للانتشار الخطي (General Treatment for Linear Diffusion)

نعود هنا لدراسة التفاعل:



مع افتراض أن القطب العامل مستوي (Planar electrode)، وأن هناك إلكتروليت فائض، ومحلول غير مُحرك، وتركيزات كلية (Bulk concentrations) لكل من (C_O^*) و (C_R^*) .

يوصف هذا النظام باستخدام سبع معادلات: معادلات الانتشار، الشروط الابتدائية، الشروط شبه اللانهائية لكل من (O) و (R)، إضافةً إلى شرط توازن التدفق (Flux balance). بعد تطبيق تحويل لابلاس (Laplace transformation)، تُختزل هذه العلاقات إلى نتيجتين أساسيتين، تُتخذان كنقطة انطلاق:

$$\bar{C}_O(x, s) = \frac{C_O^*}{s} + A(s)e^{-(s/D_O)^{1/2}x} \quad (1)$$

$$\bar{C}_R(x, s) = \frac{C_R^*}{s} + \xi A(s)e^{-(s/D_R)^{1/2}x} \quad (2)$$

حيث $(\xi = (D_O/D_R)^{1/2})$ و $A(s)$ دالة لم تُقَيِّم بعد.

بما أن التيار المطبَّق $i(t)$ مُتحكَّم فيه، فإن التدفق عند سطح القطب يُعطى في أي زمن بالعلاقة (٤):

$$D_O = \left[\frac{\partial C_O(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{i(t)}{nFA} \quad (3)$$

وهذا هو شرط الحدود النهائي، الذي يُعرَّف تدرج التركيز عند سطح القطب ويسمح بحل مسألة الانتشار. تحويل (٣) هو:

$$D_O = \left[\frac{\partial \bar{C}_O(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{\bar{i}(s)}{nFA} \quad (4)$$

بأخذ الاشتقاق المناسب من (١) يمكن الحصول على $A(s)$ ، بحيث تصبح (١) و (٢):

$$\bar{C}_O(x, t) = \frac{C_O^*}{s} - \frac{\bar{i}(s)}{nFAD_O^{1/2}s^{1/2}} e^{-(s/D_O)^{1/2}x} \quad (5)$$

$$\bar{C}_R(x, s) = \frac{C_R^*}{s} - \frac{\bar{i}(s)}{nFAD_R^{1/2}s^{1/2}} e^{-(s/D_R)^{1/2}x} \quad (6)$$

في معظم التجارب الجلفانوستاتية يكون التيار المطبَّق ثابتاً؛ ومع ذلك، فإن المعادلتين (٥) و (٦) تستوعبان أي شكل من أشكال التيار المطبَّق $(i(t))$ ، بما في ذلك الانعكاس. علاوة على ذلك، لم يُشر حتى الآن إلى حركات انتقال

الإلكترون، لذا فإن (٥) و (٦) تنطبقان على جميع الأنظمة الحركية. الشرط الوحيد هو أن يكون كل من (O) و (R) مذابين مستقرين كيميائياً، وأن يكون انتقال الكتلة فيهما محكوماً بانتشار خطي شبه لانهائي^(٢٨).

٩.٢.٢ التحليل الكهربائي عند تيار ثابت - معادلة ساند (Constant-Current Electrolysis)

(The Sand Equation)

إذا كان التيار المطبق ثابتاً، فإن $i(t) = \text{constant}$, then $\bar{i}(s) = i/s$ وبالتالي تصبح المعادلة (٥):

$$\bar{C}_O(x, s) = \frac{C_O^*}{s} - \frac{i}{nFAD_O^{1/2}s^{3/2}} e^{-\left(\frac{s}{D_O}\right)^{1/2}x} \quad (7)$$

التحويل العكسي (Inverse Transform)

يعطي التحويل العكسي لهذه المعادلة توزيع التركيز (Concentration profile):

$$C_O(x, t) = C_O^* - \frac{i}{nFAD_O} \left\{ 2 \left(\frac{D_O^t}{\pi} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_O^t}\right) - x \cdot \text{erfc}\left[\frac{x}{2(D_O^t)^{1/2}}\right] \right\} \quad (8)$$

وبالمثل، يمكن الحصول على علاقة مشابهة للمنتج (R) باستخدام معامل الانتشار (D_R).

$$C_R(x, t) = C_R^* - \frac{i}{nFAD_R} \left\{ 2 \left(\frac{D_R^t}{\pi} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_R^t}\right) - x \cdot \text{erfc}\left[\frac{x}{2(D_R^t)^{1/2}}\right] \right\} \quad (9)$$

ملاحظات على الشكل (Figure 1)

يوضح الشكل (١) توزيعات التركيز عند أزمنة مختلفة أثناء التحليل الكهربائي عند تيار ثابت في حالة ($C_O^* = 0$). رغم أن ($C_O(x, t)$) ينخفض باستمرار، فإن ميل التركيز عند سطح القطب: $\partial C_O(x, t) / \partial x|_x = 0$ يبقى ثابتاً بعد بداية التحليل الكهربائي.

والتركيز السطحي (Surface Concentration) ($C_O(o, t)$) يمكن الحصول عليه من (٨):

$$C_O(o, t) = C_O^* - \frac{2it^{1/2}}{nFAD_O^{1/2}\pi^{1/2}} \quad (10)$$

وعند زمن الانتقال (τ)، ينخفض ($C_O(o, t)$) إلى الصفر، وتصبح المعادلة (١٠) هي معادلة ساند (Sand Equation)^(٢٨):

$$\frac{i\tau^{1/2}}{C_O^*} = \frac{nFAD_O^{1/2}\pi^{1/2}}{2} = 85.5 \quad A \frac{mA s^{1/2}}{mM} \quad (\text{with } A \text{ in } cm^2) \quad (11)$$

ملاحظات هامة:

- معادلة ساند تربط زمن الانتقال (τ) بالتركيز الابتدائي (C_O^*)، معامل الانتشار (D_O)، مساحة القطب (A)، وعدد الإلكترونات (n).

²⁸⁰ R. W. Murray and C. N. Reilley, *J. Electroanal. Chem.*, **3**, 64, 182 (1962).

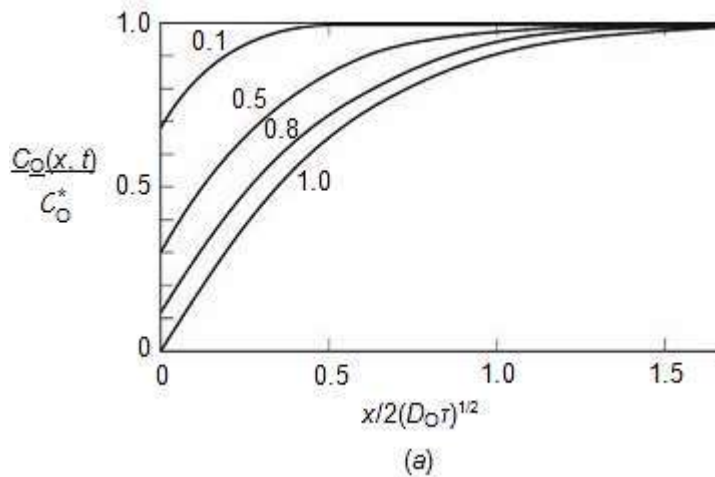
²⁸¹ A. Molina, *Curr. Top. Electrochem.* **3**, 201 (1994).

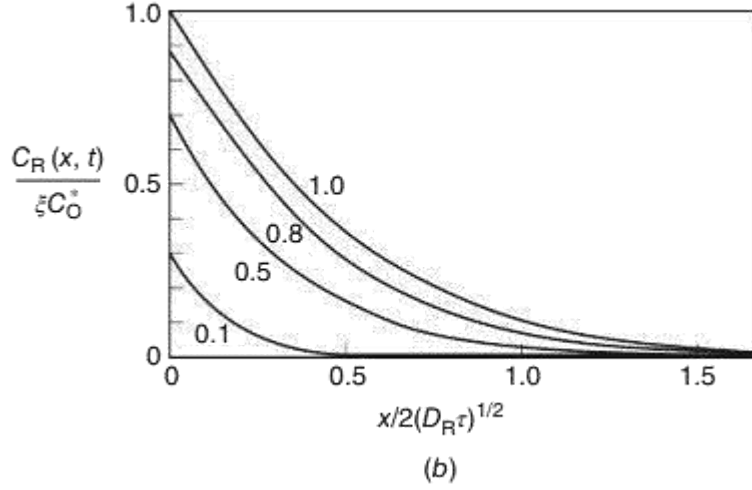
- تُستخدم هذه العلاقة عملياً لتحديد تراكيز المواد الكهروفعالة أو معاملات الانتشار من بيانات الكرونوالتشومترية.
- خاصية Convolution inversion للمعادلات (٥، ٦) تؤدي إلى صيغ أخرى (مثل ٨، ٩) التي تُعد أيضاً ملائمة لحل مسائل التيار المُتحكَّم فيه.

جدول المتغيرات في معادلة ساند

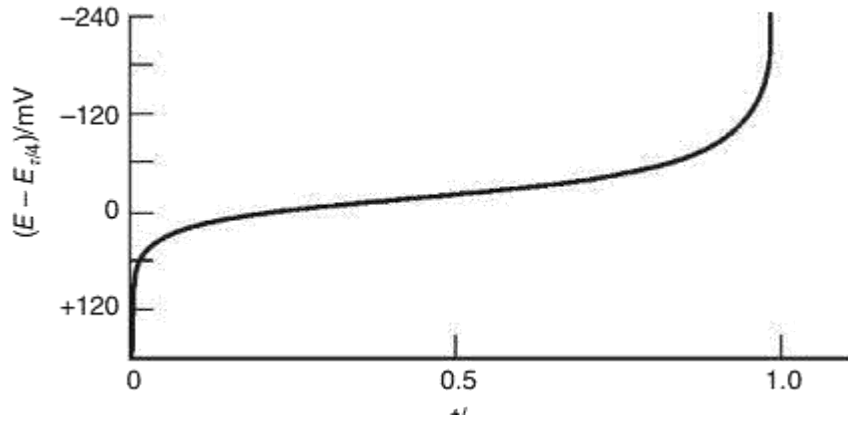
الرمز	المصطلح	الترجمة	التعريف / المعنى
I	Current (applied)	التيار المطبَّق	التيار الكهربائي الثابت الذي يُفرض على القطب أثناء التجربة.
T	Transition time (Sand time)	زمن الانتقال (زمن ساند)	الزمن الذي ينخفض فيه تركيز المادة المتفاعلة عند سطح القطب إلى الصفر.
D	Diffusion coefficient	معامل الانتشار	cm ² /s مقياس سرعة انتشار الجزيئات في المحلول (وحدة)
C*	Bulk concentration	التركيز الكلي (الابتدائي)	تركيز المادة الكهروفعالة في المحلول بعيداً عن سطح القطب.
A	Electrode area	مساحة القطب	المساحة الفعالة للقطب العامل التي يحدث عندها التفاعل.
N	Number of electrons	عدد الإلكترونات	عدد الإلكترونات المتبادلة في التفاعل الكهروكيميائي.
F	Faraday constant	ثابت فاراداي	يمثل (C/mol) , ثابت كهروكيميائي يساوي (٩٦٤٨٥ شحنة المول الواحد من الإلكترونات).
Π	Pi (mathematical constant)	العدد π	ثابت رياضي يظهر في اشتقاق معادلة ساند من الحلول التحليلية للانتشار.

الفائدة التعليمية: هذا الجدول يساعد على ربط الرموز الرياضية بالمعاني الفيزيائية والكيميائية، مما يسهل على الطالب أو الباحث فهم معادلة ساند واستخدامها في حساب تراكيز المواد أو معاملات الانتشار من بيانات الكرونوالتشومترية.





الشكل رقم (٣): منحنيات تركيز لا بُعدي (Dimensionless concentration profiles) لكل من (O) و (R) عند قيم مختلفة للنسبة (t/τ) كما هو موضح على المنحنيات.



الشكل رقم (٤): كرونوبوتنشوجرام نظري (Theoretical chronopotentiogram) لعملية كهربية نرنستية (Nernstian electrode process).

ما بعد زمن الانتقال (Beyond the Transition Time)

بعد زمن الانتقال (τ) ، لا يكون تدفق (O) عند سطح القطب كافياً لتلبية التيار المطبق؛ لذلك يجب أن ينزاح الجهد إلى قيمة أكثر تطرفاً حيث يمكن أن يحدث تفاعل كهربي آخر (انظر الشكل ٤). القيمة المقاسة لـ (τ) عند تيار معلوم (i) (أو بشكل أفضل، القيم $i \tau^{1/2}$) المستحصلة من تجارب عند تيارات مختلفة يمكن استخدامها لتحديد أي من المتغيرات: (A) ، n ، C_O^* أو (D_O) ، إذا كانت القيم الأخرى معلومة. في الحالات المنتظمة (Well-behaved case)، يكون ثابت زمن الانتقال: $i \tau^{1/2} C_O^*$ مستقلاً عن (i) أو (C_O^*) . أما عدم ثبات هذه العلاقة فيُشير إلى تعقيدات ناتجة عن تفاعلات كيميائية متجانسة مقترنة، أو الامتزاز، أو أخطاء القياس مثل شحن الطبقة المزدوجة أو بداية الحمل الحراري.

الكرونوبوتنشومترية ذات التيار المبرمج (Programmed Current Chronopotentiometry)
 يمكن اختيار تطبيق تيار مبرمج ليتغير مع الزمن بدلاً من أن يبقى ثابتاً. معالجة التيارات المبرمجة غالباً بسيطة نسبياً، حيث يبدأ التحليل من المعادلتين (٥) و (٦) ويتم إدخال تحويل البرنامج الزمني للتيار. على سبيل المثال، في الحالة الخطية (انظر الشكل ٢b):

$$i(t) = \beta t, \text{ hence, } \bar{i}(s) = \beta/s^2$$

ومن ثم يمكن الحصول بسهولة على توزيعات التركيز وزمن الانتقال.
 تيار مطبق مثير للاهتمام بشكل خاص هو ذلك الذي يتناسب خطياً مع $(t^{1/2})$.

٩.٣ منحنيات الجهد-الزمن في التحليل الكهربائي عند تيار ثابت (Potential— (Time Curves in Constant-Current Electrolysis)

٩.٣.١ الموجات العكسية (Reversible / Nernstian Waves)

عند حركات انتقال إلكترون سريعة، تربط علاقة نرنستية (Nernstian relationship) الجهد بتركيزات السطح لكل من (O) و (R). باستخدام معادلة ساند (١١)، يمكن إعادة صياغة المعادلة (١٠) كما يلي:

$$C_O(x,t) = C_O^* \left(1 - \frac{t^{1/2}}{\tau^{1/2}}\right) \quad (12)$$

وفي حالة $(C_R^* = 0)$ ، نحصل بالمثل على:

$$C_R(o,t) = \xi C_O^* \left(\frac{t^{1/2}}{\tau^{1/2}}\right) \quad (13)$$

بإدخال هذه العلاقات في معادلة التوازن النرنستي عند سطح القطب (المعادلة ٣.٧.١٢)، نحصل على:

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\frac{1}{\tau^{1/2}} - \frac{1}{t^{1/2}}}{\frac{1}{t^{1/2}}} \quad (14)$$

وعند $(t = \tau/4)$ ، يكون لدينا جهد ربع الموجة (Quarter-wave potential):

$$E_{\tau/4} = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_R^{1/2}}{D_O^{1/2}} \quad (15)$$

وهو نفسه جهد نصف الموجة الفولتامترية $(E_{1/2})$.

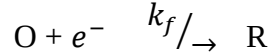
اختبار العكسية لمنحنى $(E - t)$ يتمثل في رسم خطي لـ $(E \text{ vs } \log \frac{\frac{1}{\tau^{1/2}} - \frac{1}{t^{1/2}}}{\frac{1}{t^{1/2}}})$ بحيث يكون ميله $(n/59.1)$

(mV) ملي فولت، أو أن تكون القيمة:

$$|E_{3\tau/4} - E_{\tau/4}| = 47.9/n \text{ mV at } 25^\circ \text{C}.$$

٩.٣.٢ الموجات غير العكسية تمامًا (Totally Irreversible Waves)

بالنسبة لتفاعل أحادي الخطوة وأحادي الإلكترون غير عكسي تمامًا:



يُعطى التيار بالعلاقة:

$$i = nFAk^o C_O(o, t) e^{-\alpha(E-E^{o'})} \quad (16)$$

وبإدخال $(C_O(o, t))$ من (١٢)، نحصل على:

$$E = E^{o'} + \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{FAk^o C_O^*}{i}\right) + \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(1 - \frac{t^{\frac{1}{2}}}{\tau^{\frac{1}{2}}}\right) \quad (17)$$

ويمكن الحصول على صيغة مكافئة باستخدام معادلة ساند للتعويض عن $(\tau^{\frac{1}{2}})$:

$$E = E^{o'} + \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{2k^o}{(\pi D_O)^{1/2}}\right) + \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\tau^{\frac{1}{2}} - t^{\frac{1}{2}}\right) \quad (18)$$

$$(\pi D_O)^{1/2}$$

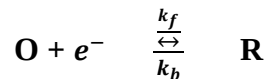
خصائص الموجة غير العكسية

- في حالة الاختزال غير العكسي تمامًا، يُزاح منحني $(E - t)$ بأكمله نحو جهود أكثر سلبية عند زيادة التيار.
- زيادة التيار بمقدار عشرة أضعاف تسبب إزاحة مقدارها: $2.3RT/\alpha nF$ or $59/\alpha$ mV at $25^\circ C$.
- المقاومة غير المعوضة (Uncompensated resistance) تُحدث تأثيرًا مشابهًا، لذا يجب الحذر أو التصحيح عند تقييم ثابت المعدل (k^o) من الإزاحة الحركية للموجة.
- للموجة غير العكسية تمامًا:

$$|E_{3\tau/4} - E_{\tau/4}| = 33.8/\alpha \text{ mV at } 25^\circ C.$$

٩.٣.٣ الموجات شبه العكسية (Quasireversible Waves)

بالنسبة لتفاعل كهربي أحادي الخطوة وأحادي الإلكترون شبه عكسي:



يتم الحصول على علاقة عامة بين الجهد والزمن $(E - t)$ من خلال دمج معادلة التيار-الجهد الزائد (Current-overpotential equation) مع المعادلات الخاصة بتركيز السطح لكل من $(C_O(o, t))$ و $(C_R(o, t))$ المشتقة. يجب أن يكون كل من (O) و (R) موجودين في المحلول الكلي (Bulk solution)، بحيث يُعرّف جهد التوازن (Equilibrium potential). النتيجة العامة هي:

$$\frac{i}{i_o} = \left[1 - \frac{2i}{FA C_O^*} \left(\frac{t}{\pi D_O}\right)^{1/2}\right] e^{-\alpha f n} - \left[1 + \frac{2i}{FAC_R^*} \left(\frac{t}{\pi D_R}\right)^{1/2}\right] e^{-\alpha f n} \quad (19)$$

حيث:

- (i_o) هو تيار التبادل (Exchange current).

- (α) هو معامل الانتقال (Transfer coefficient).
- $(f = F/RT)$.

الدراسات الحركية (Kinetic Studies)

يمكن إجراء الدراسات الحركية لتفاعلات الأقطاب شبه العكسية باستخدام طريقة الجلفانوستات أو طريقة خطوة التيار (Current step method)، والتي تتضمن تطبيق تيارات صغيرة بحيث يبقى التغير في الجهد عن موضع التوازن صغيراً.

في هذه الحالة يمكن استخدام صيغة خطية لمعادلة (19)، يتم الحصول عليها من خلال توسع تايلور (Taylor expansion, Section A.2):

$$-\eta = \frac{RT}{F} i \left[\frac{2t^{\frac{1}{2}}}{FA\pi^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{1}{C_O^* D_O^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{C_R^* D_R^{\frac{1}{2}}} \right) + \frac{1}{i_o} \right] \quad (20)$$

ويُستخلص (i_o) من نقطة التقاطع (Intercept) في الرسم البياني.

الملاحظات

- المعادلة (20) هي النظير عند التيار الثابت (Constant-current analogue) للمعادلة (18)، والتي تنطبق على خطوات الجهد صغيرة السعة في الأنظمة شبه العكسية.
- هذا الأسلوب يُستخدم عملياً لتقدير تيار التبادل (i_o) ودراسة حركيات التفاعل عند ظروف شبه عكسية.

٩.٣.٤ القضايا العملية في قياس زمن الانتقال Practical Issues in the Measurement of Transition Time

نظراً لأن الجهد يتغير باستمرار أثناء الكرونوإميتشومتريّة، فإن تياراً غير فاراداي (Nonfaradaic current) يُرمز له بـ (i_c) يكون دائماً مطلوباً لشحن سعة الطبقة المزدوجة (Double-layer capacitance):

$$i_c = AC_d \left(\frac{d\eta}{dt} \right) - AC_d \left(\frac{dE}{dt} \right) \quad (21)$$

من إجمالي التيار الثابت المطبق (i) ، يذهب جزء فقط إلى التفاعل الفاراداي، ويُرمز له بـ (i_f) :

$$i_f = i - i_c \quad (22)$$

وبما أن $\left(\frac{dE}{dt} \right)$ دالة في الزمن، فإن كلاً من (i_c) و (i_f) يتغيران مع الزمن حتى عندما يكون (i) ثابتاً. يتغير التوازن بين (i_c) و (i_f) بسرعة أكبر مباشرة بعد تطبيق التيار وعند الاقتراب من زمن الانتقال (وهما الفترتان اللتان تكون فيهما قيمة $\left(\frac{dE}{dt} \right)$ كبيرة؛ انظر الشكل ٥). هذا التوازن المتغير يُشوّه الشكل العام لمنحنى $(E - t)$ ويجعل قياس (τ) صعباً وغير دقيق. بشكل عام، يكون قياس زمن الانتقال أصعب من قياس ارتفاع القمة الفولتامترية أو ارتفاع

الموجة. وتُعد مشاكل تشوه منحنيات (E - t) وصعوبة الحصول على قيم مصححة لـ (τ) من القضايا المهمة في الكرونوبوتنشومتريّة؛ ولذلك تم اقتراح تقنيات للتخفيف من هذه المشاكل.

النهج المبسط (Simplest Approach)

في أبسط نهج، يُفترض أن (i_c) ثابت للفترة ($t < \tau$). وهذا ليس صحيحًا تمامًا بالطبع، لأن $\frac{dE}{dt}$ و (C_d) (وهي دالة في (E)) يتغيران طوال منحنى (E - t) (المراجع ^(٢٨٢) (^(٢٨٣)). ومع ذلك، يؤدي هذا الافتراض إلى:

$$i = i_f + i_c \quad (23)$$

$$\frac{i\tau^{1/2}}{C_O^*} = \frac{i_f\tau^{1/2}}{C_O^*} + \frac{i_c\tau}{C_{O\tau}^{*1/2}} \quad (24)$$

حيث:

■ الحد الأول ($\frac{i_f\tau^{1/2}}{C_O^*} = a$) هو الثابت الكرونوبوتنشومتري الحقيقي (True chronopotentiometric constant)، ويساوي:

$$nFAD_O^{1/2} \pi^{1/2} / 2$$

أما الحد الثاني ($\frac{i_c\tau}{C_{O\tau}^{*1/2}} = b$) فهو إجمالي عدد الكولومات اللازمة لشحن السعة المزدوجة المتوسطة عبر فرق الجهد

(ΔE) من الجهد الابتدائي إلى الجهد عند زمن القياس (τ). وبالتالي:

$$i_c\tau \approx (C_d)_{avg} \Delta E$$

وبتعريف (a) و (b) بهذه الطريقة، يمكن إعادة ترتيب (٢٤) وكتابتها على الشكل:

$$i\tau = aC_O^*\tau^{1/2} + b \quad (25)$$

الخلاصة التعليمية:

■ زمن الانتقال في الكرونوبوتنشومتريّة يتأثر بشدة بتيارات شحن الطبقة المزدوجة.

■ المعادلة (25) تُظهر أن العلاقة بين ($i\tau$) و ($\tau^{1/2}$) ليست خطية تمامًا بسبب مساهمة الشحن غير

الفارادي.

■ هذا يفسر لماذا يكون قياس (τ) عمليًا أكثر صعوبة من قياسات الفولتامترية التقليدية.

يمكن استخدام معادلة من هذا الشكل أيضًا لتصحيح تأثير تكوّن غشاء أكسيد (Oxide film) — مثلًا على قطب البلاتين أثناء الأكسدة الكهروكيميائية — أو للتحليل الكهربائي لمادة ممتزة (Adsorbed material) بالإضافة إلى الأنواع المنتشرة (Diffusing species). بإدخال جميع هذه التأثيرات، تصبح المعادلة (٢٣):

$$i = i_f + i_c + i_{ox} + i_{ads} \quad (26)$$

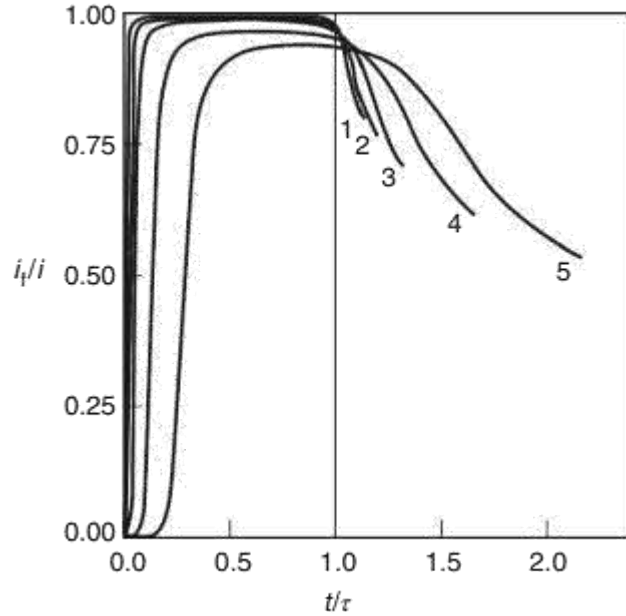
²⁸² J. J. Lingane, *J. Electroanal. Chem.*, **1**, 379 (1960).

²⁸³ A. J. Bard, *Anal. Chem.*, **35**, 340 (1963).

حيث i_{ox} هو التيار المتجه إلى تكوين (أو اختزال) طبقة الأكسيد (oxide film)، و i_{ads} هو التيار اللازم للمادة الممتزة (adsorbed material).

إن المعالجة الممثلة لتلك المقدمة أعلاه تنتج مرة أخرى المعادلة (25)، ولكن المتغير b يتضمن حدودًا إضافية لـ $Q_{ox} = i_{ox}\Gamma$ and $Q_{ads} = nFA\Gamma$. حيث Γ هو عدد مولات الأنواع الممتزة لكل وحدة مساحة.

على الرغم من أن هذه التقريبات تقريبية/خشنة، إلا أن معالجة البيانات التجريبية الفعلية باستخدام المعادلة (25) تسفر عن نتائج جيدة إلى حد ما، حتى عند التركيزات المنخفضة نسبيًا وأزمنة الانتقال القصيرة، حيث تكون تأثيرات السطح هي الأكثر أهمية (٢٨٤).



الشكل رقم (٥): النسبة من التيار الكلي المساهمة في العملية الفارادايكية (i_f/i) مقابل الزمن في عملية كهربية نرنستية. تُظهر المنحنيات (١-٥) تأثير زيادة تدريجية في الحصة الكلية للشحنة التي تذهب إلى سعة الطبقة المزدوجة (Double-layer capacitance)، على سبيل المثال بسبب انخفاض تدريجي في التركيز الكلي. يكون تأثير شحن الطبقة المزدوجة أكثر أهمية عند قيم صغيرة لزمن الانتقال (τ).

يتضمن النهج الأكثر صرامة (rigorous) الافتراض فقط بأن Cd مستقلة عن الجهد (E) (٢٨٥، ٢٨٦). في هذه الحالة، يجب حل مشكلة الانتشار، ولكن مع استبدال شرط التدفق (flux condition)، بالمعادلة التالية:

$$i = nFA \left(\frac{\partial C_o}{\partial x} \right)_{x=0} - AC_d \left(\frac{dE}{dt} \right) \quad (27)$$

بالإضافة إلى ذلك، يحتاج المرء إلى خاصية $E-i$ المناسبة (أي، للحركية القابلة للانعكاس، أو غير القابلة للانعكاس كليًا، أو شبه القابلة للانعكاس). يجب تقييم المعادلة التكاملية غير الخطية (nonlinear integral equation)

²⁸⁴ P. E. Sturrock, G. Privett, and A. R. Tarpley, *J. Electroanal. Chem.*, **14**, 303 (1967).

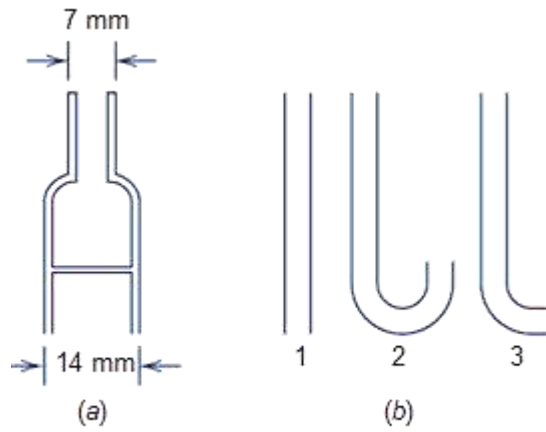
²⁸⁵ W. T. de Vries, *J. Electroanal. Chem.*, **17**, 31 (1968)

²⁸⁶ M. L. Olmstead and R. S. Nicholson, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1650 (1968).

النتيجة عدديًا (numerically). وكبديل، يمكن معالجة المشكلة عن طريق المحاكاة الرقمية (digital simulation).

قد تتطور مجموعة مختلفة من المشكلات عند الأزمنة التجريبية الطويلة بسبب الحمل (convection) والانتشار غير الخطي (nonlinear diffusion).

تنشأ تأثيرات الحمل (Convective effects)، التي يسببها حركة المحلول بالنسبة للقطب، عن طريق الاهتزازات العرضية المنتقلة إلى الخلية (مثل مراوح الشفط، مضخات التفريغ، حركة المرور المارة) أو نتيجة لتدرجات الكثافة (density gradients) التي تنشأ عند سطح القطب من الفروق في الكثافة بين المتفاعلات والناتج. يمكن تقليل تأثيرات الحمل باستخدام الأقطاب المحمية (shielded electrodes) (الشكل ٦) وعن طريق توجيه القطب بحيث يكون النوع ذو الكثافة الأعلى دائمًا أسفل النوع الأقل كثافة^(٢٨٧).



الشكل رقم (٦): (أ) القطب المحمي (Shielded electrode) للحفاظ على الانتشار الخطي وقمع الحمل الحراري (convection). (ب) الأنابيب التي يُثبت بها القطب المحمي لتوفير: (١) قطب أفقي، الانتشار للأعلى؛ (٢) قطب أفقي، الانتشار للأسفل؛ (٣) قطب عمودي.

غالبًا ما تعاني الأقطاب الموجهة عمودياً (مثل الرقائق أو الأسلاك) من تأثيرات الحمل، حتى في أزمنة ليست طويلة جداً (مثل ٦٠-٨٠ s). يتميز القطب المحمي أيضاً بميزة تقييد الانتشار ليصبح على خطوط عمودية على سطح القطب، بحيث يتم الاقتراب من شروط الانتشار الخطي الحقيقي.

يُظهر القطب غير المحمي، مثل قرص البلاتين في غلاف زجاجي مستوي، "تأثيرات الحافة" (edge effects) عندما يصبح سُمك طبقة الانتشار (diffusion layer thickness) مماثلاً لأصغر بعد، بحيث يبدأ الكاشف الكهروكيميائي (electroreactant) في الوصول بشكل ملحوظ من الجوانب. في قياس الجهد-الزمن بثبات التيار، يزيد هذا التأثير

²⁸⁷ H. A. Laitinen and I. M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3344 (1939)

من زمن الانتقال. باستخدام الأقطاب المحمية الموجهة بشكل صحيح، يمكن الحفاظ على الانتشار الخطي لمدة ٣٠٠ s أو أكثر.

٩.٤ تقنيات عكس الاتجاه (Reversal Techniques)

٩.٤.١ مبدأ دالة الاستجابة (Response Function Principle)

تعتمد تقنية مفيدة لمعالجة عكس التيار (current reversal) في قياس الجهد-الزمن بثبات التيار (chronopotentiometry) (وغيرها من المشكلات الكهروكيميائية) على مبدأ دالة الاستجابة^(٢٨٨، ٢٨٩)، والذي يُستخدم أيضًا بشكل مكثف لوصف الدوائر الكهربائية. تتمثل الفكرة في اكتشاف استجابة النظام (R) لإثارة (Ψ) من خلال استغلال ارتباط خطي في فضاء تحويل لابلاس (Laplace transform space). نعبر عن ذلك بالصيغة التالية:

$$\bar{R}(s) = \bar{\Psi}(s)\bar{S}(s) \quad (28)$$

حيث $\bar{\Psi}(s)$ هو تحويل دالة الإثارة، و $\bar{R}(s)$ هو تحويل الاستجابة، و $\bar{S}(s)$ هو تحويل النظام، الذي يربط بين الإثارة والاستجابة.

بالنسبة للإثارة بتيار مطبق $i(t)$ ، وجدنا مثل هذا الارتباط في القسم ٩.٢.١. من المعادلة (٩.٢.٥) عند $x=0$ ، نحصل على:

$$\bar{C}_O(O, s) = C_O^*/s - (nFA D_O^{\frac{1}{2}} s^{\frac{1}{2}})^{-1} i(s) \quad (29)$$

أو :

$$\bar{C}_O^* - \bar{C}_O(O, s) = (nFA D_O^{\frac{1}{2}} s^{\frac{1}{2}})^{-1} i(s) \quad (30)$$

وبالتالي، يمكننا أن نحدد أن:

$$\bar{\Psi}(s) = \bar{i}(s), \bar{R}(s) = \bar{C}_O^* - \bar{C}_O(O, s), \text{ and } \bar{S}(s) = (nFA D_O^{\frac{1}{2}} s^{\frac{1}{2}})^{-1}$$

يمثل تحويل النظام $S(s)$ المبادئ السلوكية للنظام الكهروكيميائي قيد الدراسة، والتي تشمل في هذه الحالة مشاركين مستقرين وانتشار خطي شبه لا نهائي (أي الالتزام بالصياغة العامة). بالنسبة لمشكلات التيار المتحكم به التي

²⁸⁸ R. W. Murray and C. N. Reilly, *J. Electroanal. Chem.*, **3**, 64, 182 (1962)

²⁸⁹ H. B. Herman and A. J. Bard, *Anal. Chem.*, **35**, 1121 (1963).

تتضمن أنواعاً أخرى من الأنظمة (مثل الانتشار الكروي أو الأسطواني، أو تعقيدات حركية من الدرجة الأولى)، سيكون تحويل النظام مختلفاً.

علاقة مماثلة للنوع R متاحة من المعادلة (٩.٢.٦):

$$\bar{C}_R^* - \bar{C}_R(O, s) = -(nFA D_R^{\frac{1}{2}} s^{\frac{1}{2}})^{-1} i_{(s)} \quad (31)$$

ومنها نحدد أن:

$$\bar{\Psi}(s) = \bar{i}(s), \bar{R}(s) = \bar{C}_R^* - \bar{C}_R(O, s), \text{ and } \bar{S}(s) = (nFA D_R^{\frac{1}{2}} s^{\frac{1}{2}})^{-1}$$

٩.٤.٢ عكس التيار (Current Reversal)

لننظر إلى نظام R/O حيث النوع O فقط هو الموجود مبدئياً، ويسود الانتشار الخطي شبه اللا نهائي (semi-infinite linear diffusion)، ويتم تطبيق تيار كاثودي ثابت i لمدة زمنية t_1 (حيث $t_1 \leq \tau_1$ ، مع τ_1 كونه زمن الانتقال لاخترال النوع O). وعند الزمن t_1 ، يتم عكس اتجاه التيار من كاثودي إلى أنودي، بحيث يبدأ النوع R المتكون خلال الخطوة الأمامية بالتأكسد مرة أخرى إلى النوع O. تستمر عملية التحليل الكهربائي حتى الزمن τ_2 (المقاس من t_1)، عندما تنخفض C_R إلى الصفر عند سطح القطب. عند زمن الانتقال العكسي هذا، يظهر الجهد تغيراً سريعاً نحو القيم الموجبة. نحن نرغب في اشتقاق تعبير للزمن τ_2 (٢٩٠، ٢٩١).

باستخدام ترميز دالة الخطوة (step function notation)، يمكن التعبير عن التيار على النحو التالي:

$$i_{(t)} = i S_{t_1}(t)(-2i) \quad (32)$$

حيث $S_{t_1}(t) = 0$ للزمن $t \leq t_1$ و $S_{t_1}(t) = 1$ للزمن $t > t_1$.

يؤدي تحويل لابلاس (Laplace transformation) للمعادلة (32) إلى ما يلي:

$$\bar{i}(s) = \frac{i}{s} - \frac{(2e^{-t_1 s})i}{s} = \left(\frac{i}{s}\right)(1 - 2e^{-t_1 s}) \quad (33)$$

نظراً لأن العلاقتين (30) و (31) لا تزالان ساريتين، فإننا نكتب $C_R^* = 0$ (لأن النوع R غير موجود مبدئياً) ما يلي:

$$\bar{C}_R(O, s) = \left(\frac{i}{s}\right)(1 - 2e^{-t_1 s})(nFA D_R^{\frac{1}{2}} s^{\frac{1}{2}})^{-1} \quad (34)$$

يعطينا التحويل العكسي (Inverse transformation) ما يلي:

²⁹⁰ T. Berzins and P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4205 (1953).

²⁹¹ A. C. Testa and W. H. Reinmuth, *Anal. Chem.*, **33**, 1324 (1961).

$$C_R(O, t) = \frac{2i}{nFA D_R^{\frac{1}{2}} \pi^{\frac{1}{2}}} [t^{\frac{1}{2}} - 2S_{t_1}(t)(t - t_1)^{1/2}] \quad (35)$$

نعرف $t=(t_1 + \tau_2)$ على أنها اللحظة التي يصل عندها تركيز النوع R على السطح إلى الصفر. من المعادلة (35)، نجد أن $C_R(o, t_1 + \tau_2)=0$ عندما يكون:

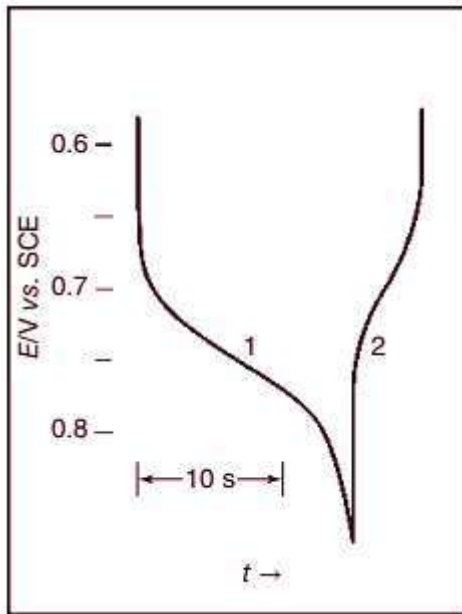
$$(t_1 + \tau_2)^{1/2} - 2\tau_2^{1/2} = 0$$

وبتربيع الطرفين وإعادة الترتيب، نحصل على العلاقة بين زمن الانتقال العكسي (τ_2) وزمن الخطوة الأمامية (t_1):

$$\tau_2 = \frac{t_1}{3} \quad (36)$$

وبالتالي، فإن زمن الانتقال العكسي (τ_2) للنوع R المستقر يكون دائماً ثلث ($3/1$) زمن التبديل الأمامي (t_1)، حتى τ_1 وضمنها (الشكل ٧). هذا السلوك لا يعتمد على n ، D_O ، D_R ، C_O^* ، أو حركية انتقال الإلكترون (بافتراض أنها سهلة بما يكفي لإظهار انتقال عكسي).

تعني نسبة $3/1$ أن ثلث كمية R المتولدة أثناء الخطوة الأمامية ($it_1/nF \text{ mol}$) فقط هي التي تعود إلى القطب أثناء خطوة العكس بحلول لحظة الانتقال عند τ_2 أما الكمية المتبقية فتنتشر في المحلول الكلي. قد يتساءل المرء في الوهلة الأولى عن استقلالية نسبة τ_2/t_1 عن D_R إذا كانت D_R كبيرة جداً، فقد يُتوقع أن تنتشر كمية أكبر بعيداً. ومع ذلك، فإن D_R الكبيرة تعني أيضاً أن كمية أكبر ستنتشر عائداً أثناء الخطوة العكسية، وتوضح العمليات الرياضية أن التأثيرات متعادلة تماماً.



الشكل رقم (٧): كرونوبوتنسيوغرام تجريبي مع عكس التيار. أكسدة 1.04 mM من ثنائي فينيل بيكريل هيدرازيل (DPPH) في مذيب CH_3CN مع 0.1M من NaClO_4 ، يتبعها اختزال كاتيون الجذر الحر المستقر (+DPPH).

تم استخدام قطب بلاتين محمي ($A=1.2 \text{ cm}^2$) مع تيار $i=100 \mu\text{A}$.

٩.٥ الأنظمة متعددة المكونات والتفاعلات متعددة الخطوات (Multicomponent Systems and Multistep Reactions)

لننظر في قياس الجهد-الزمن بثبات التيار في محلول يحتوي على مادتين، O_1 و O_2 ، تختزلان عند جهود مختلفة $(^{292} - ^{293})$. يحدث التفاعل $O_1 + n_1 e \rightarrow R_1$ أولاً؛ ثم، عند جهود أكثر سلبية، يحدث التفاعل $O_2 + n_2 e \rightarrow R_2$.

بافتراض الانتشار الخطي شبه اللا نهائي، يمكن كتابة معادلات دالة الاستجابة التالية:

$$n_1 F A D_1^{1/2} \left[\frac{C_1^*}{s} - \bar{C}_1(O, s) \right] = \frac{\bar{i}_1(s)}{s^{1/2}} \quad (37)$$

$$n_2 F A D_2^{1/2} \left[\frac{C_2^*}{s} - \bar{C}_2(O, s) \right] = \frac{\bar{i}_2(s)}{s^{1/2}} \quad (38)$$

حيث C_1^* و C_2^* هما التركيزات الكلية (bulk concentrations)، و $\bar{i}_1(s)$ و $\bar{i}_2(s)$ هما تحويلات التيارات الفردية $i_1(t)$ و $i_2(t)$ المشاركة في اختزال O_1 و O_2 على التوالي.

التيار الكلي المطبق $i(t)$ هو $i_1(t) + i_2(t)$ ؛ وبالتالي، $i_1(s) + i_2(s) = i(s)$ ، ومن (37) و (38)، نحصل على:

$$n_1 D_1^{1/2} \left[\frac{C_1^*}{s} - \bar{C}_1(O, s) \right] + n_2 D_2^{1/2} \left[\frac{C_2^*}{s} - \bar{C}_2(O, s) \right] = \bar{i}_1(s) / F A s^{1/2} \quad (39)$$

ويحدث انتقال ثانٍ عند $t = \tau_1 + \tau_2$ ، عندما ينخفض تركيز O_2 إلى الصفر عند سطح القطب، أي عندما $\bar{C}_2(O, s) = 0$.

بالنسبة للزمن $t > \tau_1$ ، يكون $\bar{C}_1(O, s) = 0$ ، وتصبح المعادلة (39) كما يلي:

$$\frac{n_1 D_1^{1/2} C_1^*}{s} + n_2 D_2^{1/2} \left[\frac{C_2^*}{s} - \bar{C}_2(O, s) \right] = \frac{\bar{i}_1(s)}{F A s^{1/2}} \quad (40)$$

بالنسبة للتيار الثابت، $\bar{i}(s) = i/s$ ، وتصبح المعادلة (40) على النحو التالي:

$$\frac{n_1 D_1^{1/2} C_1^*}{s} + \frac{n_2 D_2^{1/2} C_2^*}{s} = \frac{i}{F A s^{3/2}} \quad (41)$$

يعطينا التحويل العكسي والتعويض بـ $t = \tau_1 + \tau_2$ العلاقة التالية:

$$(n_1 D_1^{1/2} C_1^* + n_2 D_2^{1/2} C_2^*) \left(\frac{F A \pi^{1/2}}{2} \right) = i (\tau_1 + \tau_2)^{1/2} \quad (42)$$

للحالة الخاصة حيث $n_2 D_2^{1/2} C_2^* = n_1 D_1^{1/2} C_1^*$ ، تكون $\tau_2 = 3\tau_1$. وبالتالي، فإن مادتين لهما تركيز متساوٍ، معامل

انتشار متساوٍ، وقيم متساوية لـ n تظهر أن أزمنة انتقال غير متساوية في قياس الجهد-الزمن بثبات التيار. هذا

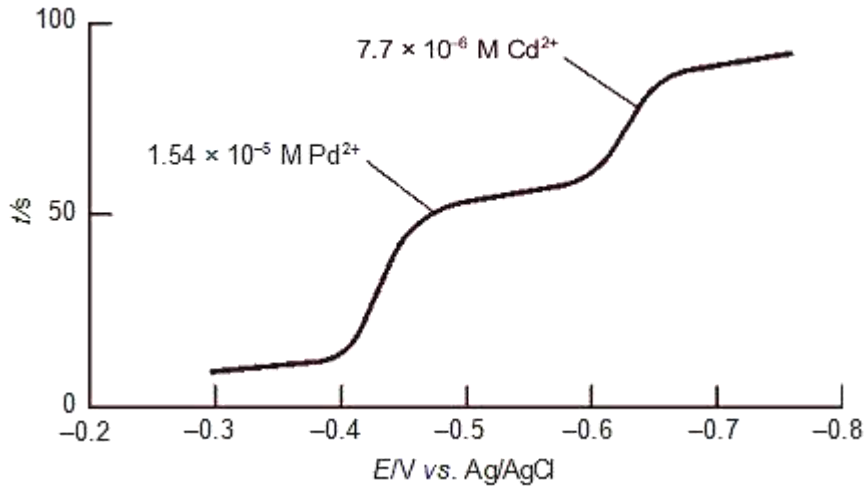
يتناقض مع السلوك في الفولتامترية، حيث تظهر موجتان لهما ارتفاع متساوٍ.

ينتج زمن الانتقال الثاني الطويل في قياس الجهد-الزمن بثبات التيار عن الاستمرار في انتشار O_1 نحو القطب بعد

τ_1 ، بحيث يكون جزء فقط من التيار المطبق متاحاً لاختزال O_2 (الشكل ٨).

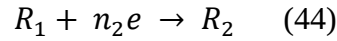
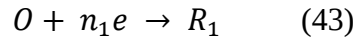
²⁹² P. Delahay and G. Mamantov, *Anal. Chem.*, **27**, 478 (1955).

²⁹³ H. B. Herman and A. J. Bard, *Anal. Chem.*, **36**, 971 (1964).



الشكل رقم (٨): الاختزال المتتالي للرصاص الثنائي Pb(II) والكاديوم الثنائي Cd(II) عند قطب حوض الزئبق (mercury pool electrode). منحني t-E المرسوم بهذه الطريقة يشبه الفولتاموغرام.

يوضح منطق مماثل أنه بالنسبة لعملية متدرجة (stepwise process):



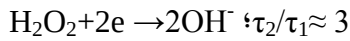
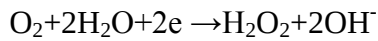
تُعطى نسبة زمن الانتقال بواسطة:

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{2n_2}{n_1} + \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 \quad (45)$$

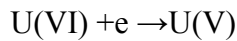
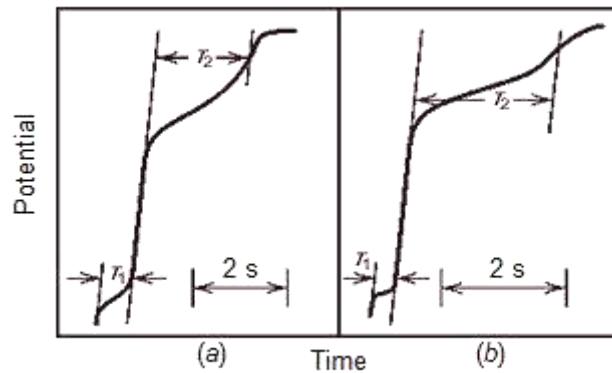
وبالتالي، عندما يكون $n_1 = n_2$ ، فإن $\tau_1 = \tau_2$ 3 (الشكل ٩).

باستخدام مبدأ دالة الاستجابة، يمكن إثبات (المسألة ٩.٤) أنه بالنسبة لتيار $i(t) = \beta t^{1/2}$ ، تنتج أزمنة انتقال متساوية عندما تكون $n_1 = n_2$.

الشكل رقم (٩): منحنيات E-t للاختزال المتدرجة عند قطب الزئبق (Hg). (أ) 1M LiCl مشبع بالأكسجين (O₂) عند 25°C:



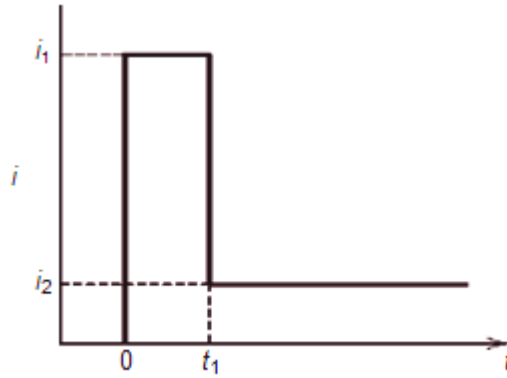
(ب) 10⁻³ M نترات اليورانيل في 0.01 M HCl ، وكذلك 0.1M KCl



٩.٦ طريقة النبضة المزدوجة بالجلفانوستات (Galvanostatic Double-Pulse Method)

لا يمكن تطبيق طريقة النبضة الواحدة بالجلفانوستات (The single-pulse galvanostatic method) على تفاعلات انتقال الإلكترون ذات كثافة التيار التبادلي (i_0) الكبيرة؛ لأن التيار يكون بشكل أساسي غير فاراداي (nonfaradaic) خلال اللحظات الأولى التي تلي تطبيق خطوة التيار (current step).

يمكن دراسة الحركية الأسرع باستخدام طريقة النبضة المزدوجة بالجلفانوستات (^{٢٩٤}، ^{٢٩٥})، والتي يتم فيها تطبيق نبضتي تيار على القطب (الشكل ١٠).



الشكل رقم (١٠): شكل موجة الإثارة لطريقة النبض المزدوج الجلفانوستاتيكي.

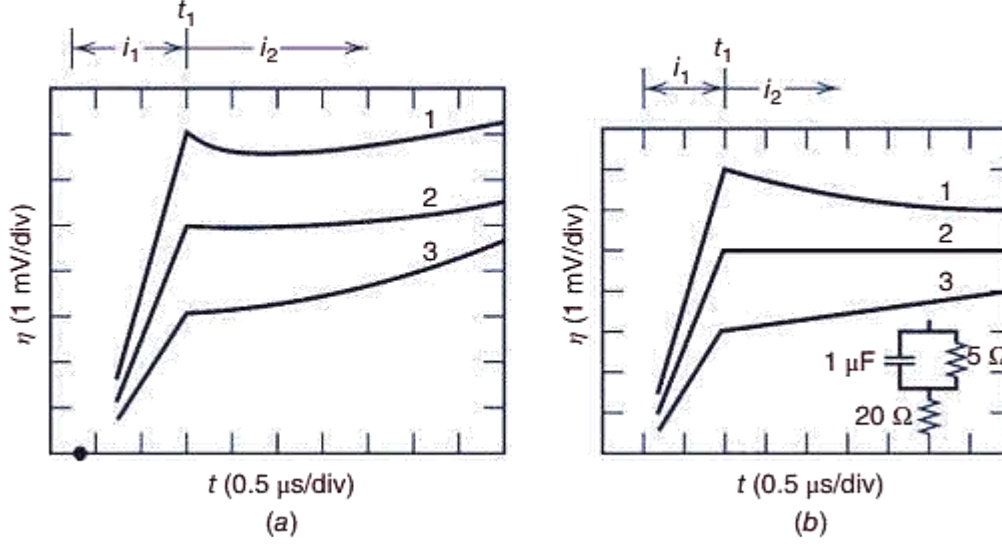
يتم تمرير تيار ابتدائي كبير (i_1) لمدة زمنية t_1 (عادةً ما تتراوح بين 0.5-1 μ s)، ويكون الغرض الرئيسي منه هو شحن الطبقة المزدوجة (double layer) إلى جهد يصبح نقطة الاستقصاء (point of interrogation) بواسطة تيار تالٍ أصغر، وهو i_2 .

تتمثل الفكرة الأساسية في استخدام النبضة الأولى لدفع النظام إلى جهد زائد (η) يدعم التيار الثاني (i_2) تماماً. في هذه الحالة، لن تتغير η عند تطبيق i_2 ، ولا يكون هناك تأثير كبير ناجم عن شحن الطبقة المزدوجة خلال المرحلة الثانية.

عندما يتم تعديل نسبة ارتفاع النبضتين، i_2/i_1 ، بشكل صحيح (عن طريق التجربة والخطأ)، يكون منحنى $E-t$ بعد توقف النبضة الأولى أفقيًا (الشكل 11).

²⁹⁴ M. Kogoma, Y. Kanzaki, and S. Aoyagui, *Chem. Instr.*, **7**, 193 (1976).

²⁹⁵ H. Gerischer and M. Krause, *Z. Physik. Chem. N.F.*, **10**, 264 (1957); **14**, 184 (1958).



الشكل رقم (١١): (أ) منحنيات GDP (النبضة المزدوجة بالجلفانوستات) للجهد الزائد (η) مقابل الزمن (t) لاختزال Hg_2^{+2} 0.25mM في 1M HClO₄ عند قطب الزئبق القابل لإنزال قطرة (HMDE). كانت قيم i_2/i_1 هي (1) 3.2، (2) 5.3، (3) 7.8؛ يظهر المنحنى (٢) الاستجابة المطلوبة لاستخدام المعادلة (٤٨). (ب) منحنيات الجهد مقابل الزمن لـ GDP المطبقة على دائرة مكافئة. كانت i_1 هي 3.3 mA، (2) 5.5، (3) 7.6 mA ؛ وكانت $i_2 = 1$ mA. في ظل هذه الظروف، يُعطى الجهد الزائد (η) لعملية شبه قابلة للانعكاس، ذات خطوة واحدة وإلكترون واحد، بالمعادلة (٢٩٦):

$$-\eta = \frac{RTi_2}{Fi_0} \left[1 + \frac{4Ni_0}{3\pi^2} t_1^{\frac{1}{2}} + \left(1 - \frac{9\pi}{32} \right) \left(\frac{4Ni_0}{3\pi^2} \right)^2 t_1 + \dots \right] \quad (46)$$

حيث:

$$N = \frac{1}{FA} \left[\frac{1}{C_O^* D_O^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{C_R^* D_R^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (47)$$

عند القيم الصغيرة لـ t_1 ، يمكن تحويل المعادلة (46) إلى صيغة خطية لتصبح:

$$-\eta \approx \frac{RT}{F} i_2 \left(\frac{1}{i_0} + \frac{4N}{3\pi^{1/2}} t_1^{1/2} \right) \quad (48)$$

وبالتالي، يمكن إجراء سلسلة من التجارب بأعراض نبضة مختلفة (t_1)، ورسم قيمة η عند بدء تطبيق i_2 مقابل $t_1^{1/2}$ للحصول على i_0 من نقطة التقاطع (intercept).

لحساب i_0 ، لا تتطلب طريقة النبضة المزدوجة بالجلفانوستات معرفة معاملات الانتشار (C_d) أو التركيزات الكلية. وقد تم تحديد قيم k^0 في نطاق 1cm/s باستخدام هذه التقنية (٢٩٧، ٢٩٨).

²⁹⁶ H. Matsuda, S. Oka, and P. Delahay, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5077 (1959).

²⁹⁷ T. Rohko, M. Kogoma, and S. Aoyagui, J. Electroanal. Chem., **38**, 45 (1972).

²⁹⁸ N. Koizumi and S. Aoyagui, J. Electroanal. Chem., **55**, 452 (1974).

٩.٧ طرق خطوة الشحنة (أو الثبات الكولوني) (Charge Step (Coulostatic)) (Methods)

لنفترض أن لدينا قطب عامل (working electrode) في حالة اتزان ضمن محلول يحتوي على النوعين O و R، اللذين يشاركان في تفاعل القطب $O + e \rightleftharpoons R$. في طريقة خطوة الشحنة (أو الطريقة الثباتية كولونيًا)، يتم تطبيق نبضة تيار قصيرة جدًا، تُسلم زيادة من الشحنة (Δq)، وتتسبب في انحراف الجهد عن قيمة الاتزان (E_{eq}). بعد النبضة، يتم قياس الجهد مقابل الزمن عند الدائرة المفتوحة (open circuit). من الناحية المثالية، تكون نبضة التيار قصيرة بما فيه الكفاية (ربما $1 - 0.1 \mu s$) بحيث لا يحدث تفاعل القطب بشكل ملحوظ؛ وبالتالي، تعمل Δq فقط على شحن الطبقة المزدوجة (double layer). إن طريقة حقن الشحنة أو شكل النبضة المحقونة غير مهمين. ويُظهر الشكل رقم (١٢) نظامًا تجريبيًا بشكل تخطيطي. عندما يكون المفتاح الإلكتروني في الموضع A، يتم شحن مكثف الحقن (C_{inj}) بواسطة مصدر الجهد (V_{inj}):

$$\Delta q = C_{inj} \times V_{inj} \quad (49)$$

على سبيل المثال، إذا كان :

$$V_{inj} = -10 \text{ v}$$

و

$$C_{inj} = 10^{-9} F$$

فإن $\Delta q = -0.01 \mu C$ ، عندما ينتقل المفتاح الإلكتروني إلى الموضع B، يتم توصيل تلك الشحنة إلى الخلية الكهروكيميائية. إذا كانت سعة الطبقة المزدوجة (C_d) عند القطب العامل أكبر بكثير من C_{inj} فإن جميع الشحنة تقريبًا تتدفق إلى الخلية. يعتمد الزمن اللازم لحقن الشحنة على المقاومة الكلية للمحلول بين القطب العامل والقطب المساعد، (R_s)، ويكون الثابت الزمني للحقن بشكل أساسي هو $C_{inj} R_s$.

عند الحقن، يتحول جهد القطب العامل من E_{eq} إلى $E(t=0)$ ويتم تأسيس جهد زائد ($\eta(t=0)$) يُعطى بالعلاقة:

$$E(t=0) - E_{eq} = \eta(t=0) = \frac{\Delta q}{C_d} \quad (50)$$

حيث تحدد إشارة Δq إشارة $\eta(t=0)$. ولأن تفاعل القطب لم يعد في حالة اتزان مع القطب، يحدث تفاعل صافٍ. إما أن يتم تحويل O إلى R، مما يزيل الإلكترونات من القطب، أو يتم تحويل R إلى O، مما يضيف الإلكترونات. من خلال تفاعل الفاراداي، ويتبع ذلك أن الشحنة الإضافية، Δq ، المخزنة مؤقتًا على C_d ، تتفرغ (discharges)، و يتحرك جهد الدائرة المفتوحة (open circuit potential) عائدًا نحو E_{eq} مع انخفاض $\eta(t)$ إلى الصفر. يتم تسجيل الحالة العابرة (η مقابل t).

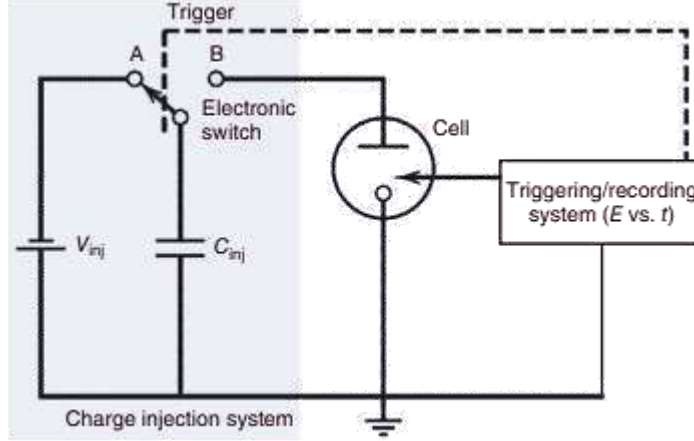
خلال الحالة العابرة، يكون التيار الخارجي الكلي صفرًا؛ وبالتالي، فإن التيار الفاراداي (i_f) والتيار الشحن (i_c) متساويان ومتعاكسان في الاتجاه:

$$i_f = -i_c = C_d \left(\frac{d\eta}{dt} \right) \quad (51)$$

أو أن:

$$\eta(t) = \eta(t=0) + \frac{1}{C_d} \int_0^t i_f dt \quad (52)$$

يمكن حل المعادلة (٥٢) باستخدام تعبير مناسب لـ i_f لاشتقاق تعبير لـ E (أو η) مقابل t (٢٩٩). إذا لم يكن تفاعل فاراداي ممكنًا عند $E(t=0)$ ، تظل C_d مشحونة، ولن يرتخي الجهد نحو نقطة البداية.



الشكل رقم (١٢): نظام طريقة خطوة الشحنة أو الطريقة الثباتية كولونيًا (coulostatic method).

٩.٧.١ الانحرافات الصغيرة (Small Excursions)

إذا كان انحراف الجهد صغيرًا $[RT/nF] \ll \eta(t=0)$ ، يمكن استخدام علاقة $i-\eta$ خطية لوصف i_f . إذا كانت حركية القطب بطيئة (sluggish) بالإضافة إلى ذلك، فإن مقاومة انتقال الشحنة (R_{ct}) يمكن أن تتجاوز بكثير مقاومة انتقال الكتلة (mass-transfer resistance)، بحيث أن العلاقة بين التيار الفاراداي والجهد الزائد:

$$-\eta = \frac{RT}{nF i_0} i_f = R_{ct} i_f \quad (53)$$

وكذلك:

$$\eta(t) = \eta(t=0) + \frac{1}{R_{ct} C_d} \int_0^t \eta(t) dt \quad (54)$$

في بعض المسائل يراعى إثبات أن:

$$\eta(t) = \eta(t=0) e^{-t/R_{ct} C_d} \quad (55)$$

وبالتالي، يُتوقع أن يرتخي الجهد أسّيًا (exponentially relax) نحو E_{eq} بثابت زمني $R_{ct} C_d$ ، يحكمه حركية تفاعل انتقال الشحنة.

²⁹⁹ P. Delahay, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2204 (1962); *Anal. Chem.*, **34**, 1161 (1962)

يجب أن يكون رسم المتغير الطبيعي للقيمة المطلقة للجهد الزائد $(\ln |\eta|)$ مقابل t خطيًا، مع نقطة تقاطع $(\ln |\eta|)$ $(= 0)$ والتي يمكن استخدامها لتحديد C_d بواسطة المعادلة (50) $[-1/R_{ct}C_d]$ وميل $-1/R_{ct}C_d$ ، الذي ينتج مقاومة انتقال الشحنة وتيار التبادل (i_0) .

عندما لا تهيمن R_{ct} على ممانعة انتقال الكتلة (mass-transfer impedance)، تصبح المعادلات التي تصف ارتخاء η أكثر تعقيدًا. وقد ظهرت مناقشات تفصيلية لتحليل البيانات ومنحنيات الارتخاء الثابتية كولونيًا^(٣٠٠). تتمتع التجارب الثابتية كولونيًا ببعض المزايا:

■ بما أن القياس يتم عند دائرة مفتوحة بدون تدفق صافي للتيار الخارجي، فإن الهبوط الأومي (ohmic drop) لا يظهر، لذا يمكن العمل في أوساط مقاومة (resistive media).

■ علاوة على ذلك، ولأن الارتخاء يحدث عن طريق تفريغ سعة الطبقة المزدوجة، يتم استبدال التنافس المعتاد بين التيار الفارادي وتيار الشحن بـ تساوي بين i_c و i_f ، ولم تعد C_d تتداخل في القياس.

ومع ذلك، فإن القيم العالية لمقاومة الخلية (R_s) تزيد من الزمن اللازم لتوصيل الشحنة إلى الخلية. وأيضًا، يظهر الجهد الكبير V_{inj} عبر الخلية في لحظة حقن الشحنة، مما يعقد عملية القياس، التي يجب أن تعمل بحساسية عالية بالنظر إلى التغيرات الصغيرة في ΔE .

تعد الطريقة الثابتية كولونيًا مفيدة لتحديد قيم i_0 التي تصل إلى حوالي 0.1 A/cm^2 أو قيم k^0 التي تصل إلى 0.4 cm/s . وقد نوقشت الجوانب التجريبية والتطبيقات في الأدبيات^(٣٠١).

٩.٧.٢ الانحرافات الكبيرة (Large Excursions)

إذا كان تغير الجهد في تجربة ثابتية كولونيًا كبيرًا بما يكفي للوصول إلى منطقة محدودة بالانتشار (diffusion-limited region)، فإن i_f يُعطى بواسطة معادلة كوتريل ((Cottrell equation، 6.1.12)). لاختزال النوع O، وباقتراض C_d مستقلة عن الجهد، نحصل من (٩.٧.٤) على:

$$\Delta E = E(t) - E(t = 0) = \frac{2nFAD_0^{\frac{1}{2}}C_0^*t^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}C_d} \quad (56)$$

تكون إشارة ΔE موجبة لأن القطب يرتخي من جهد ابتدائي أكثر سلبية نحو قيم أكثر إيجابية. يكون الرسم البياني لـ

ΔE مقابل $t^{\frac{1}{2}}$ خطيًا مع نقطة تقاطع صفرية وميل $\frac{2nFAD_0^{\frac{1}{2}}C_0^*t^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}C_d}$ وهو متناسب مع تركيز المحلول (C_0^*) . وقد تم

اقتراح هذه الطريقة لتحديد التركيزات الصغيرة^(٣٠٢).

بالنسبة للقارئ، قد تكون "الفكرة الثابتية كولونيًا" أهم من الطريقة الثابتية كولونيًا نفسها. جوهر الفكرة هو: أن القطب الذي لا يكون في حالة اتزان يمكن أن يستمر في الانخراط في التحليل الكهربائي، حتى في الدائرة المفتوحة، مع عمل سعة الطبقة المزدوجة كخزان للشحنة. يُصادف هذا المفهوم في مواقف كهروكيميائية بعيدًا عن الطريقة الثابتية كولونيًا.

³⁰⁰ J. M. Kudirka, P. H. Daum, and C. G. Enke, *Anal. Chem.*, **44**, 309 (1972)

³⁰¹ H. P. van Leeuwen, *J. Electroanal. Chem.*, **12**, 159 (1982)

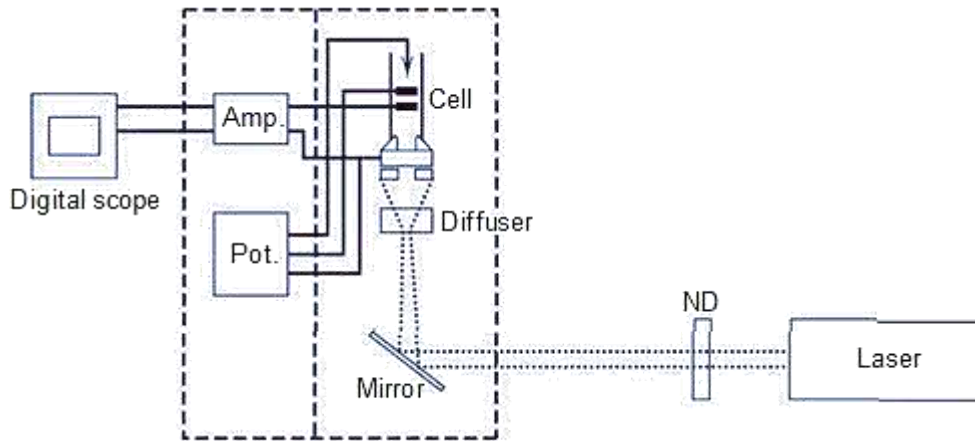
³⁰² P. Delahay and Y. Ide, *Anal. Chem.*, **34**, 1580 (1962).

٩.٧.٣ اضطراب كولوني عن طريق قفزة درجة الحرارة (Coulostatic Perturbation by Temperature Jump)

يمكن إحداث اضطراب (perturbed) في جهد القطب بطريقة مماثلة للطريقة الثابتية كولونيًا عن طريق تغيير مفاجئ في أي متغير يُزيج القطب بعيدًا عن الاتزان. ربما يكون الأبسط هو تغيير درجة حرارة القطب فيما يسمى قفزة درجة الحرارة (T-jump) (٣٠٣)(٣٠٤).

يتم تنفيذ هذه الاستراتيجية بسهولة باستخدام فيلم معدني رقيق (على سبيل المثال، 1-25 μm) على مادة عازلة (مثل الزجاج) وتوجيه الإشعاع إلى الفيلم من الخلف (عبر المادة العازلة) بواسطة ليزر نبضي.

يكون الفيلم سميكًا بما يكفي لضمان عدم نفاذ الضوء، ويتم تحويل كل الضوء الممتص إلى حرارة. في ظل هذه الظروف، لا يحدث انبعاث ضوئي للإلكترونات في المحلول (Photoemission of electrons) (٣٠٥). يظهر الشكل ١٣ مخططًا نموذجيًا للجهاز. باستخدام نبضات ليزر سريعة وأفلام معدنية رقيقة، يمكن إجراء قياسات في نطاق النانوثانية (nanosecond domain).



الشكل رقم (١٣): مخطط لنظام اضطراب كولوني عن طريق قفزة درجة الحرارة (T-jump method). يمر نبض الليزر عبر مُرشح الكثافة المحايدة (neutral density - ND filter) ويسلط الإشعاع على القطب ذي الفيلم الرقيق في قاع الخلية. المربعات الداكنة هي قطب مساعد (counter electrode) وقطب مرجعي شبه حقيقي (Quasi-Reference Electrode - QRE) لقياس تغير الجهد. يقوم البوتنسيوستات (Pot) بضبط جهد القطب قبل الإشعاع، ولكنه يُفصل فوراً قبل نبضة الليزر. يتم قياس التغير في الجهد بواسطة مُضخم سريع (Amp).

تتسبب قفزة درجة الحرارة في اضطراب الاتزان عند السطح البيني للقطب/المحلول، وتؤدي إلى تغير في جهد القطب العامل، الذي يرتخي بعد ذلك عائدًا نحو نقطة الاتزان الأصلية. تتوفر المعلومات الحركية حول تفاعل القطب من استجابة $t-E$.

³⁰³ V. A. Benderskii, S. D. Babenko, and A. G. Krivenko, *J. Electroanal. Chem.*, **86**, 223 (1978).

³⁰⁴ S. W. Feldberg, M. D. Newton, and J. F. Smalley, *Electroanal. Chem.*, **22**, 101 (2003)

³⁰⁵ V. A. Benderskii, I. O. Efimov, and A. G. Krivenko, *J. Electroanal. Chem.*, **315**, 29 (1991).

على الرغم من أن عدة ظواهر مختلفة تشارك في تغيير الجهد مع درجة الحرارة (مثل اعتماد سعة الطبقة المزدوجة على درجة الحرارة وجهد سوري (Soret potential) الناشئ عن تدرج درجة الحرارة بين القطب والمحلول الإلكتروني الكلي)، يمكن معالجة الاستجابة نظريًا ، ويمكن الحصول على ثابت معدل انتقال الإلكترون البيئي (interfacial electron transfer rate constant) من النتائج التجريبية.

لقد تم استخدام هذا النهج، على سبيل المثال، لقياس تأثير طول سلسلة الألكيل في فيلم مُنظم مختلط من ثيولات الألكيل (alkyl thiols)، بعضها ذو نهايات فيروسينية (ferrocene terminations) ، على معدل انتقال الإلكترون من جزء الفيروسين (ferrocene moiety)^(٣٠٦). كما استُخدمت طريقة قفزة درجة الحرارة الثباتية كولونيًا لفحص الديناميكيات المتعلقة بتكوين الطبقة المزدوجة على أسطح الأقطاب ذات البلورة الواحدة (single-crystal^(٣٠٧) electrode surfaces)^(٣٠٨).

جدول (١): الرموز الكهروكيميائية الهامة لهذا الفصل

Key Electrochemical Symbols from the Chapter

Symbol	Standard Text Format (Easy Copy)	Description (الوصف)	Context (السياق)
$\Psi(s)$	Psi (s)	Transform of the Excitation Function (تحويل دالة الإثارة)	Response Function Principle
$R(s)$	R (s)	Transform of the Response (تحويل الاستجابة)	Response Function Principle
$S(s)$	S (s)	System Transform (تحويل النظام)	Response Function Principle
$i(t)$	i (t)	Applied Current as a function of time (التيار (المطبق كدالة في الزمن)	Chronopotentiometry
$i(s)$	i (s)	Laplace Transform of the Current (تحويل (لابلاس للتيار)	Chronopotentiometry
i	i	Constant Applied Current (التيار الثابت (المطبق)	Current Reversal
i_1, i_2	i 1, i 2	First and Second Current Pulses (النبضة (الأولى والثانية للتيار)	GDP Method
i_0	i 0	Exchange Current Density (كثافة التيار (التبادلي)	Kinetics
CO^*	C O star	Bulk Concentration of Species O (التركيز (O الكلي للنوع)	Diffusion
CR^*	C R star	Bulk Concentration of Species R (التركيز (R الكلي للنوع)	Diffusion
$CO(0,s)$	C O (0, s)	Transform of Concentration of O at Electrode Surface (على السطح O تحويل تركيز)	Diffusion
$CR(0,t)$	C R (0, t)	Concentration of R at Electrode Surface as a function of time (على السطح R تركيز)	Diffusion

³⁰⁶ J. F. Smalley, S. W. Feldberg, C. E. D. Chidsey, M. R. Linford, M. D. Newton, and Y. P. Liu, *J. Phys. Chem.*, **99**, 13141 (1995).

³⁰⁷ P. Sebastián, A. P. Sandoval, V. Climent, and J. M. Feliu, *Electrochem. Commun.*, **55**, 39 (2015)

³⁰⁸ V. Climent, B. A. Coles, R. G. Compton, and J. M. Feliu, *J. Electroanal. Chem.*, **561**, 157 (2004).

Symbol	Standard Text Format (Easy Copy)	Description (الوصف)	Context (السياق)
DO,DR	D O, D R	Diffusion Coefficients of Species O and R (O و R معاملات انتشار النوعين)	Diffusion
n	n	Number of electrons transferred (عدد الإلكترونات المتبادلة)	Faraday's Law
F	F	Faraday Constant (ثابت فاراداي)	Faraday's Law
A	A	Electrode Area (مساحة القطب)	Faraday's Law
t ₁	t 1	Duration of the Forward Current Pulse (مدة نبضة التيار الأمامي)	Chronopotentiometry
τ ₁	tau 1	Transition Time for the First Step (زمن الانتقال للخطوة الأولى)	Chronopotentiometry
τ ₂	tau 2	Transition Time for the Second/Reverse Step (زمن الانتقال للخطوة الثانية/العكسية)	Chronopotentiometry
E	E	Potential (الجهد)	General Electrochemistry
E _{eq}	E eq	Equilibrium Potential (جهد الاتزان)	Coulostatic Method
η	eta	Overpotential (الجهد الزائد)	Kinetics
C _d	C d	Double-Layer Capacitance (سعة الطبقة المزدوجة)	Coulostatic Method
i _c	i c	Charging Current (تيار الشحن)	Coulostatic Method
i _f	i f	Faradaic Current (التيار الفاراداي)	Coulostatic Method
Δq	Delta q	Increment of Charge (زيادة الشحنة)	Coulostatic Method
R _{ct}	R ct	Charge-Transfer Resistance (مقاومة انتقال الشحنة)	Kinetics
R _s	R s	Solution Resistance (مقاومة المحلول)	Cell Parameters
T	T	Absolute Temperature (درجة الحرارة المطلقة)	Thermodynamics

المراجع الهامة

Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, Third Edition. Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, and Henry S. White. © 2022 John Wiley & Sons Ltd. Published 2022 by John Wiley & Sons Ltd.

R. W. Murray and C. N. Reilley, *J. Electroanal. Chem.*, 3, 64, 182 (1962).

Molina, *Curr. Top. Electrochem.* 3, 201 (1994).

J. J. Lingane, *J. Electroanal. Chem.*, 1, 379 (1960).

J. Bard, *Anal. Chem.*, 35, 340 (1963).

P. E. Sturrock, G. Privett, and A. R. Tarpley, *J. Electroanal. Chem.*, 14, 303 (1967).

W. T. de Vries, *J. Electroanal. Chem.*, 17, 31 (1968) ز

M. L. Olmstead and R. S. Nicholson, *J. Phys. Chem.*, 72, 1650 (1968).

H. A. Laitinen and I. M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 3344 (1939)

R. W. Murray and C. N. Reilley, *J. Electroanal. Chem.*, 3, 64, 182 (1962)

H. B. Herman and A. J. Bard, *Anal. Chem.*, 35, 1121 (1963).

T. Berzins and P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 4205 (1953).

C. Testa and W. H. Reinmuth, *Anal. Chem.*, 33, 1324 (1961).

P. Delahay and G. Mamantov, *Anal. Chem.*, 27, 478 (1955).

H. B. Herman and A. J. Bard, *Anal. Chem.*, 36, 971 (1964).
 M. Kogoma, Y. Kanzaki, and S. Aoyagui, *Chem. Instr.*, 7, 193 (1976).
 H. Gerischer and M. Krause, *Z. Physik. Chem. N.F.*, 10, 264 (1957); 14, 184 (1958).
 H. Matsuda, S. Oka, and P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 5077 (1959).
 T. Rohko, M. Kogoma, and S. Aoyagui, *J. Electroanal. Chem.*, 38, 45 (1972).
 N. Koizumi and S. Aoyagui, *J. Electroanal. Chem.*, 55, 452 (1974).
 P. Delahay, *J. Phys. Chem.*, 66, 2204 (1962); *Anal. Chem.*, 34, 1161 (1962)
 J. M. Kudirka, P. H. Daum, and C. G. Enke, *Anal. Chem.*, 44, 309 (1972)
 H. P. van Leeuwen, *J. Electroanal. Chem.*, 12, 159 (1982)
 P. Delahay and Y. Ide, *Anal. Chem.*, 34, 1580 (1962).
 V. A. Benderskii, S. D. Babenko, and A. G. Krivenko, *J. Electroanal. Chem.*, 86, 223 (1978).
 S. W. Feldberg, M. D. Newton, and J. F. Smalley, *Electroanal. Chem.*, 22, 101 (2003)
 V. A. Benderskii, I. O. Efimov, and A. G. Krivenko, *J. Electroanal. Chem.*, 315, 29 (1991).
 J. F. Smalley, S. W. Feldberg, C. E. D. Chidsey, M. R. Linford, M. D. Newton, and Y. P. Liu, *J. Phys. Chem.*, 99, 13141 (1995).
 P. Sebastián, A. P. Sandoval, V. Climent, and J. M. Feliu, *Electrochem. Commun.*, 55, 39 (2015)
 V. Climent, B. A. Coles, R. G. Compton, and J. M. Feliu, *J. Electroanal. Chem.*, 561, 157 (2004).



طرق الفولتميترية الشائعة

**COMMON
VOLTAMMETRIC
METHODS**

الفصل العاشر (10) CHAPTER

طرق الفولتميترية الشائعة

COMMON VOLTAMMETRIC METHODS

١٠.١ الطرق المباشرة (DIRECT METHODS)

تحت هذه الفئة، سيتم مناقشة فولتميترية المسح الخطي والفولتميترية الهيدروديناميكية، بالإضافة إلى البولاروجرافيا بالتيار المستمر المأخوذ عينات منه.

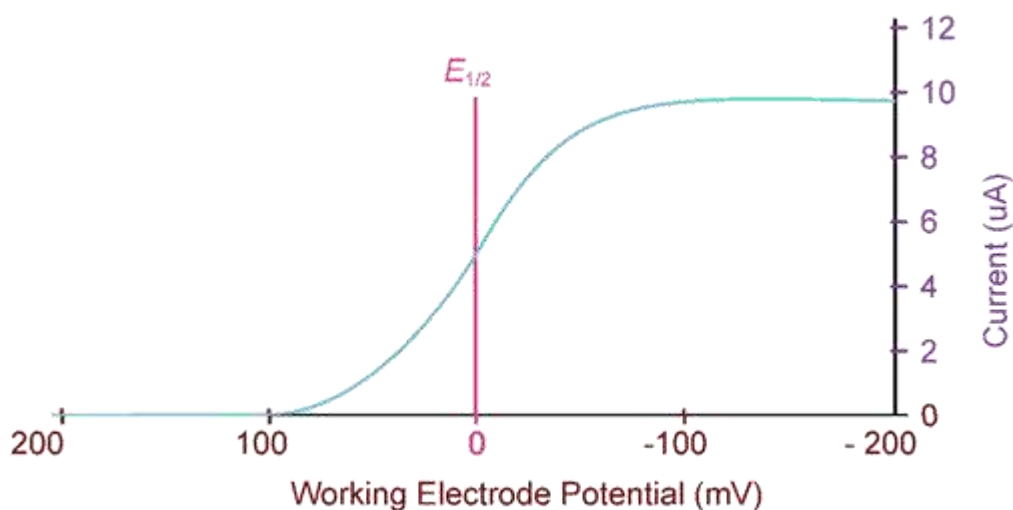
- (١) فولتميترية المسح الخطي (Linear Sweep Voltammetry)
- (٢) البولاروجرافيا ذات التيار المستمر المأخوذ عينات منه (Sampled DC Polarography)
- (٣) الفولتميترية الهيدروديناميكية (Hydrodynamic Voltammetry)

١٠.١.١ فولتميترية المسح الخطي (Linear Sweep Voltammetry - LSV)

أبسط أنواع الفولتميترية هي فولتميترية المسح الخطي. في هذه التقنية، يتغير جهد قطب العمل خطياً كدالة للزمن ويتم تسجيل استجابة التيار الناتجة.

معدلات المسح (Scan rates): تكون بطيئة نسبياً (أقل من ٥ مللي فولت/ثانية)، مما يسمح للمحلول (المادة المراد تحليلها) بالوصول باستمرار إلى سطح القطب، بحيث يكون القطب دائماً في حالة اتزان مع المحلول.

تطوير الحساسية وطرق النبض



الشكل (١): مخطط فولتميترية للمسح الخطي (Linear Sweep Voltammogram).

ويمكن تحقيق تقديرات بولاروجرافية بحساسية أعلى إذا تم تحسين النسبة بين التيار الفارادي (i_F) والتيار المكثف/الشحن (i_C). يتم ذلك إما بزيادة التيار الفارادي أو تقليل تيار المكثف. أدت هذه التعديلات إلى ظهور البولاروجرافيا بالتيار المستمر المأخوذ عينات منه (Sampled DC Polarography) وطرق النبض.

ومن السمات الهامة لهذه التقنية أن التغير الأكبر في ميل المنحنى يحدث حول الجهد القياسي (E°).

- **جهد نصف الموجة ($E_{1/2}$):** هي قيمة الجهد المقابلة للنقطة التي يكون عندها التيار مساوياً تماماً لنصف التيار الكلي. وتُستخدم هذه القيمة لتحديد النوع الكيميائي المجهول (التحليل النوعي).
- **التيار المحدد (Limiting Current):** هو الفرق في قيمة التيار من بداية المنحنى إلى أقصى قيمة له. ويمثل مجموع (تيار الهجرة + التيار المتبقي + تيار الانتشار).
- **تيار الانتشار (i_l):** بعد استبعاد تيار الهجرة والتيار المتبقي، نحصل على تيار الانتشار الذي يتناسب طردياً مع تركيز المادة المحللة، ويُستخدم لتقدير التركيز (التحليل الكمي) وفق المعادلة:

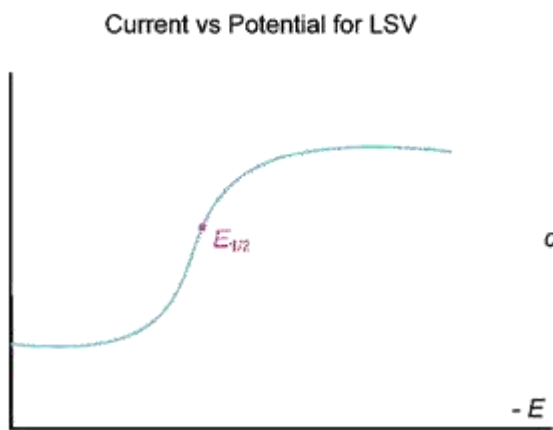
$$i_l = k_{CA}$$

حيث أن C_A هو تركيز المادة المحللة و K ثابت تناسبي.

١٠.١.٢ البولاروجرافيا بالتيار المستمر المأخوذ عينات منه (Sampled DC

(Polarography)

في هذه التقنية، وبدلاً من تسجيل التيار بشكل مستمر، يتم أخذ عينة من التيار لمدة ٥ ملي ثانية فقط قبيل سقوط قطرة الزئبق مباشرة. وبين فترات أخذ العينات، يتم الحفاظ على مستوى التيار المسجل عند آخر قيمة له باستخدام دائرة "أخذ العينات والاحتفاظ" (Sample and Hold Circuit).



الميزة الكبرى لأخذ عينات التيار: أنها تقلل بشكل جوهري من تقلبات التيار الكبيرة الناتجة عن النمو المستمر وسقوط القطرات عند القطب المتقطر. من خلال الشكل، يمكن ملاحظة أن التيار قرب نهاية عمر القطرة يكون ثابتاً تقريباً، وهذا هو التيار الوحيد الذي يتم قياسه في هذه التقنية، مما ينتج عنه منحنى ناعم (Smooth curve) مع تقلبات ضئيلة جداً في التيار.

الشكل (٢): مخطط الاستقطاب للتيار المستمر

مصطلحات هامة:

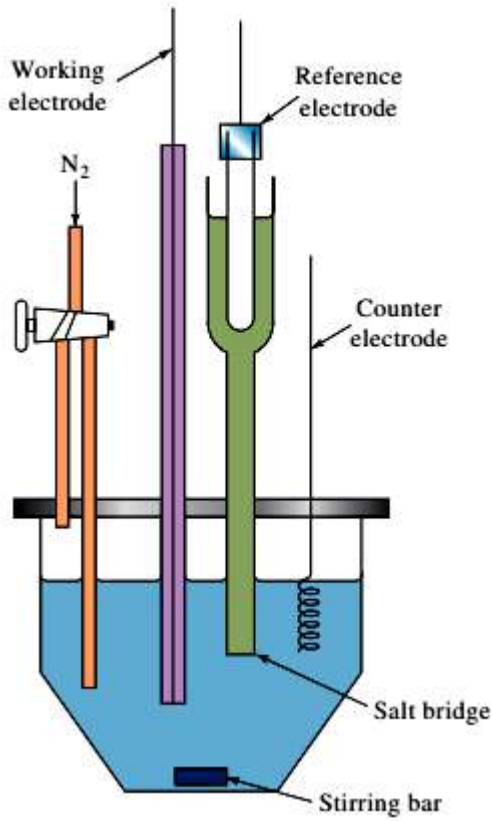
- التيار الفارادي (Faradaic Current): هو التيار الناتج عن التفاعل الكهروكيميائي (الأكسدة والاختزال) في الخلية.
- التيار المهبطي (Cathodic Current): تيار فارادي ناتج عن تفاعل اختزال.
- التيار المصعدي (Anodic Current): تيار فارادي ناتج عن تفاعل أكسدة.

أسئلة للتقييم الذاتي (SAQ)

- س ١ أ) لماذا يتذبذب التيار مع عمر كل قطرة كما هو موضح في الشكل السابق؟
- الإجابة: بسبب التغير المستمر في مساحة سطح قطب الزئبق المنقطر؛ حيث تزداد المساحة مع نمو القطرة (مما يزيد التيار) ثم تنقص فجأة عند سقوطها.
- س ١ ب) ماذا تعني ببولاروجرافيا "تاست" (Tast Polarography)؟
- الإجابة: هي اسم آخر لبولاروجرافيا التيار المستمر المأخوذ عينات منه، حيث يتم تسجيل التيار فقط في اللحظات الأخيرة من عمر القطرة لتجنب التذبذبات.
- س ٢: ما هي المزايا الرئيسية لأخذ عينات التيار في البولاروجرافيا (Sampled DC)؟
- الإجابة: التقليل الكبير في تذبذبات التيار الناتجة عن نمو وسقوط القطرات، والحصول على منحنيات أكثر دقة ووضوحاً للتحليل الكمي والنوعي.

١٠.١.٣ الفولتمتري الهيدروديناميكي (Hydrodynamic Voltammetry)

تُسمى تقنية مسح الجهد الخطي (LSV) التي يتم فيها إبقاء المحلول أو القطب في حالة حركة بـ الفولتمتري الهيدروديناميكي.



في هذه التقنية، يُقاس التيار كدالة للجهد المطبق على قطب عمل صلب (مثل البلاتين أو الكربون) موضوع في محلول يتم تحريكه (Stirring). تُستخدم بروفائلات المسح الخطي بينما يتحرك المحلول باتجاه القطب، مما يزيد من سرعة انتقال المادة المراد تحليلها إلى سطح القطب.

تكوين الخلية وانتقال المادة

تتكون الخلية من ثلاثة أقطاب:

١. **قطب العمل (Working Electrode):** وعادة

ما يكون قطباً مطلقاً بالزنابق.

٢. **القطب المرجعي (Reference Electrode):**

مثل قطب الكالوميل المشبع (SCE).

٣. **القطب المساعد/المقابل (Counter Electrode):**

(Electrode): مثل ملف من البلاتين (Pt coil).

يمر التيار في الخلية بين قطب العمل والقطب المساعد.

الشكل (٣): خلية ثلاثية الأقطاب للفولتامتري

الهيدروديناميكي (A three-electrode cell for)

(hydrodynamic voltammetry)

أنماط انتقال المادة النشطة كهروكيميائياً إلى القطب المجهري:

تصل المادة المراد تحليلها إلى القطب عبر ثلاث طرق:

١. **الهجرة (Migration):** انتقال الأيونات المشحونة تحت تأثير المجال الكهربائي (التجاذب مع القطب الموجب أو السالب).

٢. **الحمل (Convection):** ناتج عن التحريك الميكانيكي أو الاهتزاز.

٣. **الانتشار (Diffusion):** ناتج عن تدرج التركيز الذي ينشأ بالقرب من القطب أثناء التفاعل.

ويُعطى التيار المحدد (i_l)، الذي يتناسب طردياً مع تركيز المادة، بالمعادلة التالية:

$$i_l = \frac{nFAD}{\delta} C_a$$

حيث:

- C_a : تركيز المادة المحللة، و n : عدد الإلكترونات، و F : ثابت فاراداي، و A : مساحة سطح القطب.
- D : معامل الانتشار، و δ : سمك طبقة نيرنست (Nernst layer).

آلية العمل:

- يتم التحريك باستخدام محرك مغناطيسي (Magnetic Stirrer)، أو في حالات أخرى يتم تدوير القطب بسرعة عالية وثابتة (القطب الدوار).
- يظهر المنحنى الفولتميترى الناتج على شكل موجة. يبدأ بتيار متبقي ينمو مع زيادة الجهد حتى يصل إلى جهد نصف الموجة ($E_{1/2}$)، ثم يرتفع ببطء حتى يصل إلى مستوى ثابت (Stationary level).
- عند هذا الجهد، يتم تفريغ الأيونات التي تصل للقطب فوراً، فيصبح تركيز المادة في طبقة الانتشار صفراً تقريباً. التدفق المستمر للأيونات بسبب التحريك يحافظ على تيار ثابت.

التطبيقات:

١. كاشف في تقنية HPLC: حيث يتدفق المحلول عبر أنبوب مثبت به القطب المجهرى.
٢. الكشف عن الأكسجين: وتقدير مواد كيميائية مثل الجلوكوز واللاكتوز والسكرور.
٣. الدراسات الأساسية: في الكيمياء الكهربائية وتحديد نقطة النهاية في المعايرات الكولومترية والحجمية.

أسئلة للتقييم الذاتي (SAQ)

س ٣ أ) ماذا تعني بالفولتميترى الهيدروديناميكي؟

- الإجابة: هي تقنية فولتمترية يتم فيها تحريك المحلول ميكانيكياً (عن طريق التحريك أو تدوير القطب) أثناء قياس التيار والجهد، مما يعزز انتقال المادة إلى القطب.

س ٣ ب) كيف يتم إجراء تدفق محلول المادة في الفولتميترى الهيدروديناميكي؟

- الإجابة: يتم ذلك إما بتحريك المحلول بواسطة محرك مغناطيسي، أو تدوير القطب بسرعة عالية، أو عبر ضخ المحلول للتدفق عبر أنبوب يحتوي على القطب المجهرى (كما في كاشف الكروماتوغرافيا السائلة HPLC).

١٠.٢ طرق الاستخلاص/التعرية (Stripping Methods)

تُعد فولتميترى الاستخلاص التقنية الأكثر حساسية للتحليل الكمي لأنواع الأنشطة كهروكيميائية ذات التراكيز المجهرية. تعتمد هذه التقنية على المواد التي تتبادل الإلكترونات بشكل منعكس عند الأقطاب الصلبة، أو تشكل أنواعاً غير دائبة على سطح القطب يمكن إزالتها لاحقاً وتحليلها. وتُعد هذه التقنية مهمة للغاية، وتتكون من ثلاث تقنيات مرتبطة ببعضها البعض: فولتميترى الاستخلاص المصعدي، فولتميترى الاستخلاص المهبطي، وفولتميترى الاستخلاص بالامتزاز. وبما أن الاستخلاص المصعدي هو الأكثر استخداماً، سنركز عليه بالتفصيل.

(١) فولتميترى الاستخلاص المصعدي (Anodic Stripping Voltammetry)

(٢) فولتميترى الاستخلاص المهبطي (Cathodic Stripping Voltammetry)

(٣) فولتميترى الاستخلاص بالامتزاز (Adsorptive Stripping Voltammetry)

جدول (١): أمثلة لمواد يتم تقديرها بواسطة فولتمترية الاستخلاص:

الاستخلاص المصعدي (ASV)	الاستخلاص المهبطي (CSV)	الاستخلاص بالامتزاز (AdSV)
كاديوم (Cd^{2+})	كلوريد (Cl^-)	كوكايين (Cocaine)
نحاس (Cu^{2+})	بروميد (Br^-)	تستوستيرون (Testosterone)
رصاص (Pb^{2+})	كبريتيد (S^{2-})	بيليروبين (Bilirubin)
زنك (Zn^{2+})	يوديد (I^-)	دوبامين (Dopamine)
بزموت (Bi^{3+})	ثيوسيانات (SCN^-)	كودايين (Codeine)

Source: Compiled from Peterson, W. M.; Wong, R. V. Am. Lab. November 1981, 116-128; Wang, J. Am. Lab. May 1985, 41-50.

تتكون هذه التقنية أساساً من خطوتين:

١. **خطوة الترسيب (Deposition):** يتم ترسيب المادة المراد تحليلها كهربائياً على قطب العمل عن طريق التحليل الكهربائي بجهد محكوم. تُعرف هذه الخطوة أيضاً بـ **التركيز المسبق (Preconcentration)**.
٢. **خطوة الاستخلاص (Stripping):** يتم تطبيق مسح جهد عكسي لإزالة (تعرية) المادة المترسبة من القطب وإعادتها للمحلول، وهي الخطوة التي يتم فيها القياس.

١٠.٢.١ فولتمترية الاستخلاص المصعدي (Anodic Stripping Voltammetry - ASV)

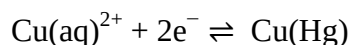
تُستخدم هذه التقنية لتحديد الكميات الضئيلة من أيونات المعادن التي يمكن تركيزها مسبقاً عن طريق اختزالها إلى الحالة المعدنية. وتعتبر هذه التقنية حساسة جداً للظروف التجريبية التي يجب التحكم فيها بدقة لضمان دقة النتائج. تشمل المتغيرات الرئيسية: مساحة غشاء الزئبق أو حجم قطرة الزئبق المعلقة، وقت الترسيب، وقت الراحة، معدل التحريك، ومعدل مسح الجهد خلال خطوة الاستخلاص.

- في خطوة الترسيب: يعمل القطب المجهري كمهبط (Cathode).
- في خطوة الاستخلاص: يعمل القطب كمصعد (Anode) حيث تتأكسد المادة وتعود لشكلها الأصلي.

مثال توضيحي: تقدير أيونات النحاس Cu^{2+}

- الخطوة الأولى (الترسيب/التركيز):

- هي عملية تحليل كهربائي بجهد محكوم، حيث نثبت قطب العمل (عادةً قطرة زئبق معلقة أو قطب غشاء الزئبق) عند جهد مهبطي كافٍ لترسيب أيونات المعدن على القطب.
- على سبيل المثال، عند تحليل النحاس (Cu^{2+})، يكون تفاعل الترسيب:

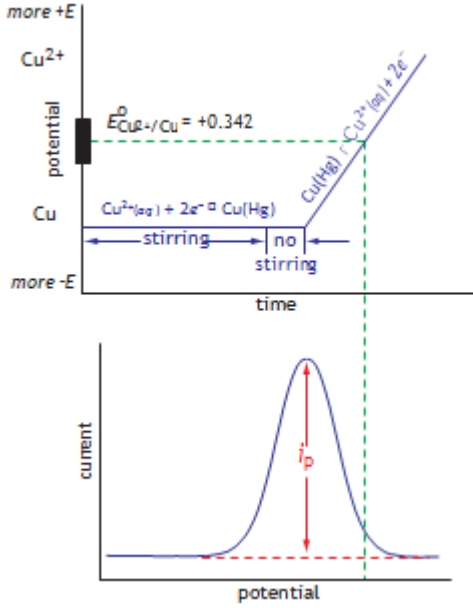
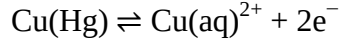


حيث يشير Cu(Hg) إلى أن النحاس يشكل ملاغم (amalgam) مع الزئبق.

- تكمن أهمية هذه الخطوة في تركيز المادة عن طريق نقلها من حجم المحلول الكبير إلى حجم القطب الصغير جداً.
- خلال معظم وقت التحليل الكهربائي، نقوم بتحريك المحلول لزيادة معدل الترسيب، وقبل نهاية الوقت بقليل نوقف التحريك للسماح للمحلول بأن يصبح ساكناً. تتراوح أزمنة الترسيب النموذجية بين ١ إلى ٣٠ دقيقة، حيث تتطلب التراكيز الأقل وقتاً أطول.

- الخطوة الثانية (الاستخلاص):

- نقوم بمسح الجهد مصعدياً (أي باتجاه جهد أكثر إيجابية).
- عندما يصبح جهد القطب موجباً بما يكفي، يتم "استخلاص" المادة من القطب لتعود إلى المحلول في شكلها المؤكسد:



كما إن مراقبة التيار خلال خطوة الاستخلاص تعطي منحى فولتميترى على شكل قمة (Peak). حيث يتم تسجيل التيار خلال هذه الخطوة كدالة للجهد، وينتج منحى يظهر تيار قمة (Peak current) يتناسب طردياً مع تركيز المادة في المحلول الأصلي.

المميزات والحساسية

- يتناسب تيار القمة طردياً مع تركيز المادة في المحلول.
- بسبب عملية تركيز المادة في القطب، تكون حدود الكشف أصغر بكثير مقارنة بالتقنيات الكهروكيميائية الأخرى؛ حيث يتحسن حد الكشف بمقدار ثلاث رتب (أي الكشف عن أجزاء من المليار ppb بدلاً من أجزاء من المليون ppm).

الشكل (٤): إشارة الإثارة المحتملة والفولتاموجرام للفولتامترية التجريدية الأنودية عند قطب قطرة الزئبق المعلق أو قطب غشاء الزئبق.

العوامل المؤثرة ومعادلة تيار القمة:

تتأثر هذه الطريقة بدقة بظروف التجربة مثل: مساحة القطب، حجم قطرة الزئبق، زمن الترسيب، زمن الراحة، معدل التحريك، وسرعة المسح. ويُعطى تيار القمة (i_p) بالمعادلة التالية:

$$i_p = K \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C_{M^0}(\text{Hg}) v^{1/2} r^{1/2} t_{ace}$$

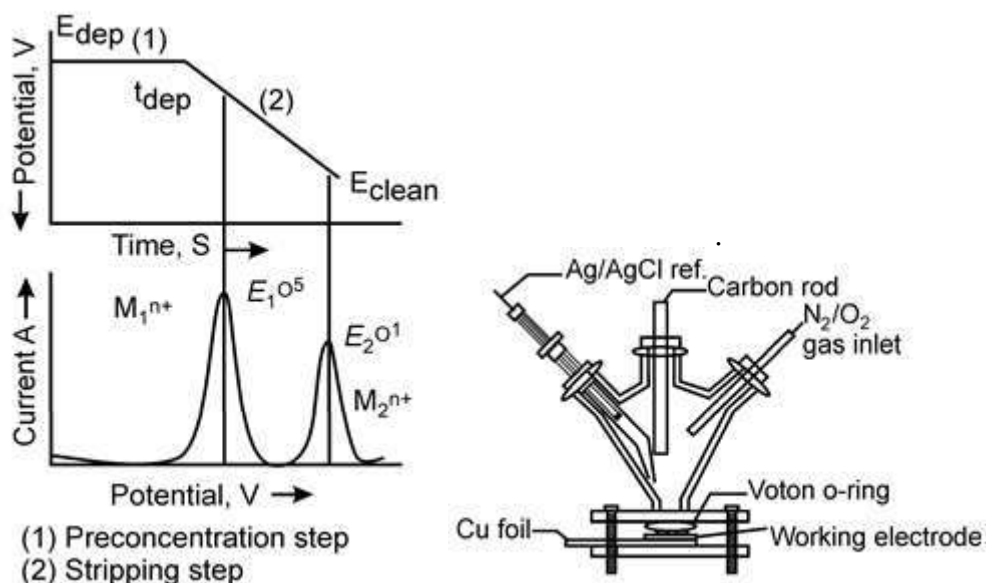
$$i_p = K \cdot n^2 \cdot A_F C_{M^0}(\text{Hg}) v t_{ace}$$

حيث أن:

- i_p : تيار القمة.
- n : عدد الإلكترونات المنتقلة أثناء الأكسدة.
- D : معامل الانتشار.
- A_F : مساحة سطح القطب.
- v : معدل المسح (Scan rate).
- t_{ace} : زمن التراكم/الترسيب (Accumulation time).
- C : تركيز المعدن في الملامغ (الذي يعتمد على تركيزه في المحلول).

لماذا هي حساسة جداً؟

السر يكمن في عملية التركيز المسبق. فبدلاً من محاولة قياس تيار ضئيل جداً من محلول مخفف، نحن "نجمع" المادة لعدة دقائق ثم "نطلقها" دفعة واحدة في ثوانٍ معدودة، مما يعطي إشارة تيار قوية وواضحة جداً.



الشكل (٥): تفاصيل قياس الجهد التجريدي.

ومع ذلك، في كلتا الحالتين يعتمد تيار الذروة على زمن التراكم، وبالتالي، يتناسب مع تركيز المحلل (cm³ (Hg) في الملمع ويتناسب بشكل غير مباشر مع تركيز المحلل في محلول العينة.

١٠.٢.٢ فولتمترى الاستخلاص المهبطي (Cathodic Stripping Voltammetry - CSV)

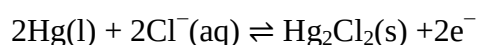
تُستخدم هذه التقنية لتقدير الأنيونات (الأيونات السالبة) التي تشكل أملاح زئبق (I) غير ذائبة على سطح الزئبق، أو أملاح فضة غير ذائبة على قطب الفضة.

ويتشابه التصميم التجريبي للاستخلاص المهبطي مع الاستخلاص المصعدي، ولكن مع وجود اختلافين جوهريين:

- الاختلاف الأول (خطوة الترسيب): تتضمن خطوة الترسيب هنا أكسدة قطب الزئبق إلى أيون Hg⁺²، والذي

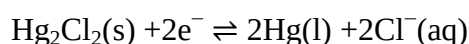
يتفاعل بدوره مع المادة المراد تحليلها (الأنيون عادةً) لتكوين غشاء غير قابل للذوبان على سطح القطب.

○ مثال: عند تحليل أيون الكلوريد (Cl⁻)، تكون خطوة الترسيب كالتالي:



- الاختلاف الثاني (خطوة الاستخلاص): يتم الاستخلاص عن طريق المسح المهبطي (باتجاه جهد أكثر

سلبية)، مما يؤدي إلى اختزال أيونات Hg⁺² مرة أخرى إلى زئبق سائل (Hg) وإعادة المادة المحللة إلى المحلول:



التطبيقات: تُستخدم لتحديد الهاليدات (كالكلوريد)، الكبريتيدات (Sulphides)، والمركبتانات (Mercaptans).

١٠.٢.٣ فولتمتري الاستخلاص بالامتزاز (- Adsorptive Stripping Voltammetry)

(AdSV)

تتميز هذه التقنية بأن خطوة الترسيب فيها تتم بدون تحليل كهربائي (Electrolysis).

- **مبدأ العمل:** بدلاً من التفاعل الكهروكيميائي، تعتمد المادة على الامتزاز (Adsorption) على سطح القطب.
- **ظروف الترسيب:** خلال عملية الترسيب، يتم الحفاظ على القطب عند جهد يعزز عملية الامتزاز.
 - **مثال:** يمكن امتزاز جزيء متعادل على قطرة الزئبق إذا طبقنا جهداً قدره -0.4 V (بالنسبة لقطب الكالوميل المشبع (SCE))، وهو الجهد الذي تكون فيه شحنة سطح الزئبق صفراً تقريباً.
- **خطوة القياس:** عند اكتمال عملية الترسيب (الامتزاز)، يتم مسح الجهد إما في الاتجاه المصعدي أو المهبطي، اعتماداً على ما إذا كنا سنقوم بأكسدة أو اختزال المادة الممتزة.
- في هذه التقنية، يتم تراكم المادة عن طريق الامتزاز (Adsorption) على سطح القطب بدون حدوث عملية تحليل كهربائي (إلكتروليز) في الخطوة الأولى.
- بعد اكتمال الترسيب (الامتزاز)، يتم مسح الجهد في الاتجاه المصعدي أو المهبطي، اعتماداً على ما إذا كانت المادة المراد تحليلها ستحتاج للأكسدة أو الاختزال لقياس تيارها.

المميزات:

- تؤدي خطوة الترسيب في هذه الطريقة إلى تركيز مسبق (Pre-concentration) للمادة على سطح القطب المجري بحيث يصبح تركيزها هناك أعلى بكثير من تركيزها في قلب المحلول.
- هذه الطرق حساسة للغاية، ويمكن تحسين حد الكشف بمقدار مليون مرة (١٠⁶) لبعض الأنواع الكيميائية المختارة.
- التطبيقات: يمكن تقدير مواد حيوية وعقاقير مثل الكوكايين والتستوستيرون بهذه التقنية، و تعتبر هذه الطريقة مثالية للجزيئات العضوية الكبيرة والأدوية مثل الدوبامين.

إجابات الأسئلة التقويمية (SAQ 6)

١. أيهما أفضل ولماذا؟

- (أ) فولتمتري المسح الخطي (LSV) أم الفولتمتري الدوري (CV)؟
 - **الإجابة:** الفولتمتري الدوري (CV) أفضل.
 - **السبب:** لأنها توفر معلومات أكثر شمولاً عن انعكاسية التفاعل وآلية انتقال الإلكترونات من خلال مراقبة العمليتين (الأكسدة والاختزال) في دورة واحدة، بينما المسح الخطي يظهر اتجاهًا واحدًا فقط.
- (ب) فولتمتري الاستخلاص المصعدي (ASV) أم الاستخلاص بالامتزاز (AdSV)؟
 - **الإجابة:** يعتمد ذلك على نوع المادة؛ ASV ممتازة للمعادن التي تذوب في الزئبق (الملاغم)، بينما AdSV أفضل للمواد العضوية والجزيئات الحيوية التي لا تترسب كهربائياً ولكنها تمتاز بقابلية امتزاز عالية.

٢. ما هما الخطوتان الأساسيتان في فولتمتري الاستخلاص؟

١. خطوة الترسيب أو التراكم (Deposition/Accumulation): حيث يتم تركيز المادة من المحلول على سطح القطب.

٢. خطوة الاستخلاص (Stripping): حيث يتم مسح الجهد لإعادة المادة للمحلول وقياس التيار الناتج.

٣. ما هو الشيء المميز في تيارات القمة في فولتمتري الاستخلاص المصعدي (ASV)؟

- الإجابة: الميزة هي الضخامة والحساسية العالية جداً؛ حيث أن تيار القمة يعكس تركيزاً تم تجميعه لفترة طويلة على سطح القطب الصغير، مما يسمح بقياس كميات شحيحة (Trace) تصل إلى جزء من المليار، وهو ما لا تستطيع طرق الفولتمتري المباشرة.

٣.١ طرق النبض (Pulse Methods)

تعتبر حساسية فولتمتري المسح الخطي (LSV) أو البولاروجرافيا محدودة بسبب تيار الشحن (Charging current)، والذي يكون كبيراً في بداية عمر القطرة. كانت الأسباب الكامنة وراء تراجع استخدام الطرق التقليدية هي البطء، وتعقيد الأجهزة، وضعف حدود الكشف (Detection limits). تم تحسين حساسية هاتين الطريقتين بواسطة طرق النبض بنحو ٦.٥ مرات، وذلك من خلال التخلص من تيار الشحن. في هذه الطرق، يتم قياس التيار في الوقت الذي يكون فيه الفرق بين التيار الفارادي (المراد قياسه) والتيار الشحن التداخلي كبيراً جداً.

أهم أربع طرق للنبض:

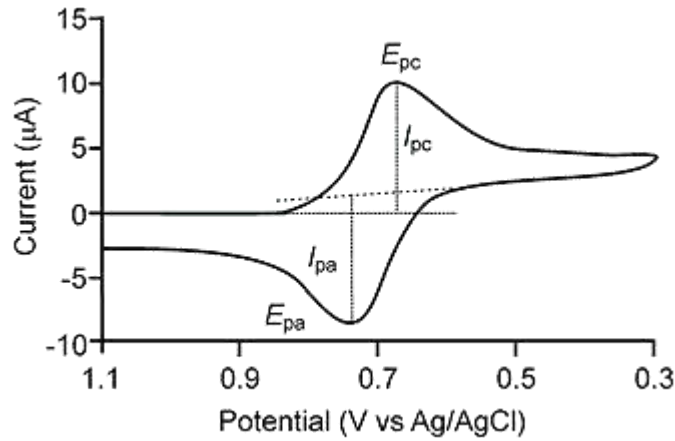
- ١) الفولتمتري الدوري (Cyclic Voltammetry)
- ٢) فولتمتري النبض العادي (Normal Pulse Voltammetry)
- ٣) فولتمتري النبض التفاضلي (Differential Pulse Voltammetry)
- ٤) فولتمتري الموجة المربعة (Square Wave Voltammetry)

٣.١.١ الفولتمتري الدوري (CV - Cyclic Voltammetry)

تعد الفولتمتري الدوري (CV) طريقة جذابة لتدريس العديد من المفاهيم في الكيمياء الكهربائية. وباختصار، هي ربما التقنية الكهروكيميائية الأكثر مرونة وتعدداً في الاستخدامات لدراسة الأنواع النشطة كهروكيميائياً.

- **الفعالية:** تنبع قوة هذه التقنية من قدرتها على المراقبة السريعة لسلوك الأكسدة والاختزال عبر نطاق واسع من الجهد.

- **المنحنى الفولتمتري:** يشبه المنحنى الناتج (الشكل ٦) الأطياف التقليدية (Spectra) من حيث أنه ينقل معلومات كدالة لمسح الطاقة. ورغم تطبيقاتها الواسعة، إلا أنها أحياناً لا تُفهم جيداً مقارنة بتقنيات أخرى مثل المطيافية والكروماتوغرافيا.



الشكل (٦): مخطط الجهد الدوري النموذجي.

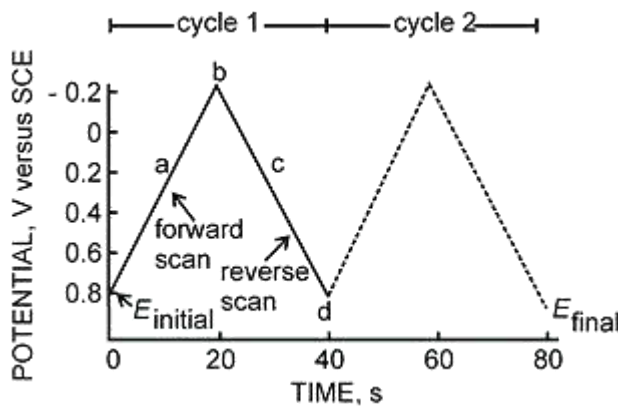
أساسيات الفولتمترية الدوري (Fundamentals of CV)

تعتمد التقنية على تدوير جهد القطب المغمور في محلول غير متحرك (Unstirred) للمادة النشطة، ثم قياس التيار الناتج.

١. الأقطاب: يتم التحكم في جهد قطب العمل مقابل قطب مرجعي (مثل قطب الكالوميل المشبع SCE أو قطب الفضة/كلوريد الفضة Ag/AgCl).

٢. إشارة الإثارة (Excitation Signal): هي مسح خطي للجهد على شكل موجة مثلثية (Triangular waveform) كما هو موضح في الشكل ٧.

٣. تبديل الجهد: تقوم هذه الإشارة بمسح الجهد بين قيمتين تسميان "جهد التبديل" (Switching potentials).



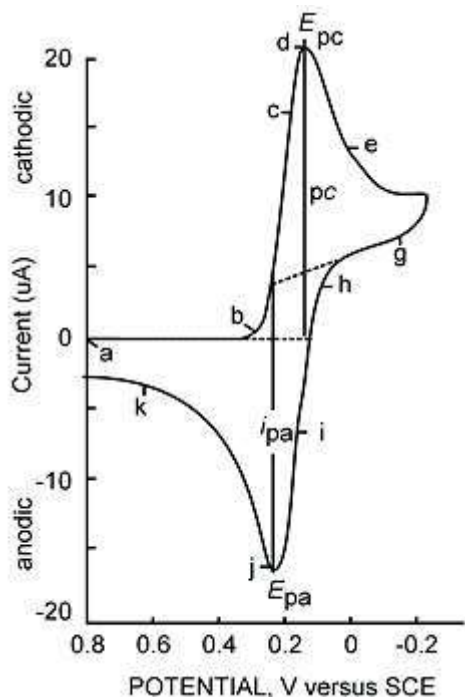
الشكل (٧):

إشارة الإثارة النموذجية للفولتمترية الدورية - شكل موجة جهد مثلثي مع جهود تبديل عند ٠.٨ و -٠.٢ فولت مقابل SCE.

مثال تطبيقي (كما في الشكل ٧):

- يبدأ المسح من جهد ابتدائي (E_i) قدره +٠.٨٠ فولت في الاتجاه السالب وصولاً إلى الجهد النهائي (E_f) وقدره -٠.٢٠ فولت مقابل قطب SCE.
- عند هذه النقطة، يتم عكس اتجاه المسح ليعود في الاتجاه الموجب حتى يصل إلى الجهد الأصلي +٠.٨٠ فولت.
- معدل المسح (Scan Rate): يمثل ميل الموجة، وفي هذا المثال يبلغ ٠.٠ مللي فولت في الثانية.
- يمكن إجراء دورة واحدة أو دورات متعددة (يشار للدورة الثانية بخط منقط).

الاستجابة والنتائج (Response and Results)



الشكل (٨): مخطط فولتامي دوري لـ ٦ ملي مولار $K_3Fe(CN)_6$ في ١ مولار KNO_3 ، بدأ المسح عند ٠,٨ فولت مقابل SCE في الاتجاه السالب عند ٥٠ ملي فولت/ثانية. مساحة قطب البلاتين = ٢,٥٤ مم².

يتم الحصول على المنحنى الفولتمي الدوري عن طريق قياس التيار عند قطب العمل أثناء مسح الجهد.

- التيار: يمثل "إشارة الاستجابة".
- المحاور: يُرسم التيار على المحور الرأسي مقابل الجهد على المحور الأفقي.
- الزمن: بما أن الجهد يتغير خطياً مع الزمن، يمكن اعتبار المحور الأفقي محوراً للزمن أيضاً، وهو ما يساعد في فهم المبدأ الأساسي لهذه التقنية.

في الشكل ٨، نلاحظ مثلاً عملياً لمادة فيريسيانيد البوتاسيوم $(K_3Fe(CN)_6)$ بتركيز ٦ ملي مولار، حيث يظهر المنحنى القيم المميزة لعمليتي الأكسدة والاختزال عند قطب بلاتين مساحته 2.54 mm^2 .

$$\log \frac{Fe^{+3}(CN)_6^{-3}}{Fe^{+2}(CN)_6^{-4}}$$

يوضح الشكل كل ٨ منحنى (Voltammogram) لقطب بلاتين في محلول يحتوي على ٦ ملي مولار من $[Fe(CN)_6]^{-3}$ (الفيري سيانيد) مع ١.٠ مولار من KNO_3 كإلكتروليت داعم.

١. المسح الأمامي (Forward Scan): الاختزال

- البداية (النقطة a): نبدأ بجهد ابتدائي +٠,٨٠ فولت. تم اختيار هذا الجهد لأنه "موجب" بما يكفي لمنع حدوث أي تحليل كهربائي للمادة عند لحظة تشغيل الجهاز.
- التحرك نحو السالب (النقطة b): عند تحريك الجهد في الاتجاه السالب، نصل إلى منطقة يصبح فيها القطب "مختزلاً" قوياً بما يكفي لتحويل $[Fe(CN)_6]^{-3}$ إلى $[Fe(CN)_6]^{-4}$ - حسب التفاعل:



- قمة التيار المهبطي (النقطة d): يزداد التيار بسرعة مع انخفاض الجهد، حتى ينضب تركيز المادة عند سطح القطب، مما يؤدي لظهور القمة المهبطية (Cathodic Peak). بعد ذلك يبدأ التيار بالانخفاض (الاضمحلال d → g) لأن المحلول المحيط بالقطب أصبح فقيراً بالمادة نتيجة تحولها.

٢. المسح العكسي (Reverse Scan): الأكسدة

- **نقطة التبديل (t):** عند الوصول لجهد -٠.١٥ فولت، يتم عكس اتجاه المسح نحو الموجب.
 - **استمرار الاختزال:** في البداية، يظل التيار مهبطياً (سالِب) لفترة بسيطة لأن الجهد لا يزال كافياً للاختزال رغم تحركه نحو الموجب.
 - **قمة التيار المصعدي (النقطة j):** عندما يصبح الجهد "مؤكسداً" قوياً، تبدأ المادة $[Fe(CN)_6]^{-4}$ (التي تراكمت بجانب القطب أثناء المسح الأمامي) في التأكسد والعودة لحالتها الأولى:
- $$F^{III}(CN_6)^{3+} \rightarrow F^{II}(CN_6)^{4+} + e$$
- ينتج عن ذلك تيار مصعدي يزداد حتى يصل للقمة (j)، ثم يضمحل مع عودة الجهد إلى القيمة الابتدائية +٠.٨٠ فولت.

التفسير الفيزيائي (معادلة نيرنست)

يمكن فهم هذه العملية بدقة أكبر من خلال **معادلة نيرنست (Nernst equation)** للنظم المنعكسة:

$$E = E^{\circ}([Fe^{+3}(CN)_6]^{-4}, [Fe^{+2}(CN)_6]^{-3}) + \frac{0.0595}{1} \log \frac{Fe^{+3}(CN)_6^{-3}}{Fe^{+2}(CN)_6^{-4}}$$

١. **قبل المسح:** عند جهد +٠.٨٠ فولت، تكون النسبة الكبيرة للمادة في حالة الأكسدة (Fe^{+3}) ، لذا لا يمر تيار.
٢. **عند $E^{\circ}=E$:** تكون النسبة بين الشكل المختزل والمؤكسد عند سطح القطب هي ١:١. العلاقة اللوغاريتمية تفسر التغير السريع جداً في التيار (المنطقة $d \rightarrow b$) حول قيمة الجهد القياسي.
٣. **الطبقة المتاخمة للقطب:** التغيرات التي نراها في التيار هي انعكاس مباشر لتغير النسب بين $[Fe^{+3}]$ و $[Fe^{+2}]$ عند سطح القطب مباشرة استجابةً للجهد المطبق.

خلاصة العمليات:

- **المسح الأمامي:** يتم إنتاج المادة المختزلة كهربائياً (تيار مهبطي).
- **المسح العكسي:** يتم إعادة أكسدة المادة التي أُنتجت تَوّاً (تيار مصعدي).

المعايير الهامة في المنحنى الفولتميترى الدوري

لتوصيف أي منحنى فولتميترى دوري (CV)، يجب تحديد أربعة قيم أساسية (كما في الشكل ٨):

١. **Ipa:** تيار القمة المصعدية (Anodic peak current).
 ٢. **Ipc:** تيار القمة المهبطية (Cathodic peak current).
 ٣. **Epa:** جهد القمة المصعدية (Anodic peak potential).
 ٤. **Epc:** جهد القمة المهبطية (Cathodic peak potential).
- ملاحظة:** قياس تيار القمة (Ip) يتطلب رسم "خط قاعدة" (Baseline) بشكل دقيق، وهو أمر قد يكون معقداً في الأنظمة الكيميائية المتداخلة.

١. الأنظمة المنعكسة (Reversible Systems)

في النظام المنعكس (السريع)، تتبادل المادة الإلكترونات مع القطب بسرعة كبيرة. ويخضع التيار فيه لـ معادلة

راندلز-سيفجيك (Randles-Sevcik Equation):

$$i_p = (2.686 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C_0 v^{1/2}$$

- العلاقة مع التركيز: التيار (i_p) يتناسب طردياً مع التركيز (C)، وهذا هو أساس التحليل الكمي.
- العلاقة مع معدل المسح: التيار يتناسب مع الجذر التربيعي لمعدل المسح ($v^{1/2}$).
- نسبة التيارات: في النظام المنعكس البسيط، يجب أن تكون نسبة تيار القمة المهبطية إلى المصعدية مساوية للواحد الصحيح:

$$\frac{I_{pc}}{I_{pa}} = 1$$

٢. حساب الجهد وعدد الإلكترونات

- الجهد القياسي (E°): يقع في المنتصف تماماً بين جهدي القمتين:

$$E^\circ = \frac{I_{pa} + I_{pc}}{2}$$

- فرق الجهد بين القمتين (ΔE_p): يُستخدم لتحديد عدد الإلكترونات المتبادلة (n):

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0.059}{n}$$

مثال: في حالة اختزال الفيريسيانيد (تفاعل إلكترون واحد)، يجب أن يكون الفرق (ΔE_p) حوالي ٥٩ مللي فولت. إذا زاد الفرق عن ذلك، فهذا مؤشر على وجود "عدم انعكاسية".

٣. عدم الانعكاسية (Irreversibility)

تحدث "عدم الانعكاسية الكهروكيميائية" بسبب بطء تبادل الإلكترونات بين المادة والقطب. في هذه الحالة:

- تصبح المعادلات السابقة غير قابلة للتطبيق بدقة.
- يزداد الفرق بين القمتين (ΔE_p) بشكل ملحوظ عن قيمة (٥٩ مللي فولت).

٤. الأنظمة شبه المنعكسة (Quasi-reversible)

يوصف التفاعل بأنه "شبه منعكس" إذا كان يظهر سلوكاً منعكساً عند معدلات مسح بطيئة، ولكنه يتحول إلى غير منعكس عند زيادة سرعة المسح. يحدث هذا عندما لا تستطيع سرعة انتقال الإلكترونات مواكبة سرعة انتقال المادة (الكتلة) إلى سطح القطب.

ملاحظات حول التفاعلات القابلة للعكس (Reversible Reactions):

في حالة التفاعل الكهروكيميائي القابل للعكس، تكون تيارات القمم النهائية ($i_{E_{pa}}$ و $i_{E_{pc}}$) متساوية تقريباً في القيمة المطلقة ولكن متعاكسة في الإشارة. وعند درجة حرارة ٢٥°C، يُتوقع أن يكون الفرق في الجهد بين القمتين،

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$$

وفقاً للعلاقة:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0.0592/n$$

حيث: - (n) هو عدد الإلكترونات المشاركة في نصف التفاعل.

المعادلة الكمية:

توفر معادلة رانديلز-سيفيك (Randles-Sevcik Equation) معلومات كمية عن التحليل، وهي عند C^{25} :

$$i_p = 2.686 \times 10^5 n^{3/2} A c D^{1/2} v^{1/2}$$

حيث: - (i_p): تيار القمة (بالأمبير) ، و (A): مساحة القطب (بالسم مربع)، و (D): معامل الانتشار (بالسم مربع

في الثانية) و (c): التركيز (بالمول/سم مكعب)، و (v): معدل المسح (بالفولت في الثانية).

ملخص: باستخدام معادلة رانديلز-سيفيك، يمكن تقدير معاملات الانتشار إذا كانت قيمة التركيز، مساحة القطب،

ومعدل المسح معروفة، مما يجعل التحليل الدوري أداة فاعلة لتحديد معاملات الانتشار والتفاعل في الأنظمة

الكهروكيميائية.

أسباب زيادة المسافة بين القمتين (عوامل الخطأ):

١. هبوط الجهد (drop IR): ناتج عن المقاومة العالية بين قطب العمل والقطب المرجعي، خاصة في

المذيبات غير المائية أو عند السرعات العالية جداً.

٢. البطء الحركي: بطء تبادل الإلكترونات غير المتجانس مع القطب.

وهذا الجدول هو "مفتاح الحل" لكل من يدرس الفولتمتري الدوري، حيث يلخص الاختبارات التشخيصية

(Diagnostic Tests) للتمييز بين الأنظمة المختلفة.

جدول (٢): الاختبارات التشخيصية لتحديد انعكاسية تفاعلات الأكسدة والاختزال

Criteria for reversible system	Criteria for quasi-reversible system	Criteria for total irreversible system
(i) $E = E_{pa} - E_{pc} = (0.0591/n) V$	(i) I_p increases with $v^{1/2}$ but is not proportional to it.	(i) No reverse peak.
(ii) $[E_p - E_{p/2}] = (0.0591/n) V$	(ii) $[I_{pa} / I_{pc}] = 1$ provided	(ii) $I_{pc} \propto v^{1/2}$
(iii) $[I_{pa} / I_{pc}] = 1$	(iii) E_p is greater than $0.059/n$ V and increases with increasing v.	(iii) E_{pc} shift -30/ $\alpha_c n_\alpha$ * mV for each decade increase in v.
(iv) $I_p \propto v^{1/2}$	(iv) E_{pc} shifts negatively with increasing v.	(iv) $(E_p - E_{p/2}) = 48 / \alpha_c n_\alpha$ mV.
(v) E_p is dependent of v		
(vi) At potential beyond E_p , $I^{-2} \propto$ time.		

شرح إضافي للمصطلحات الواردة:

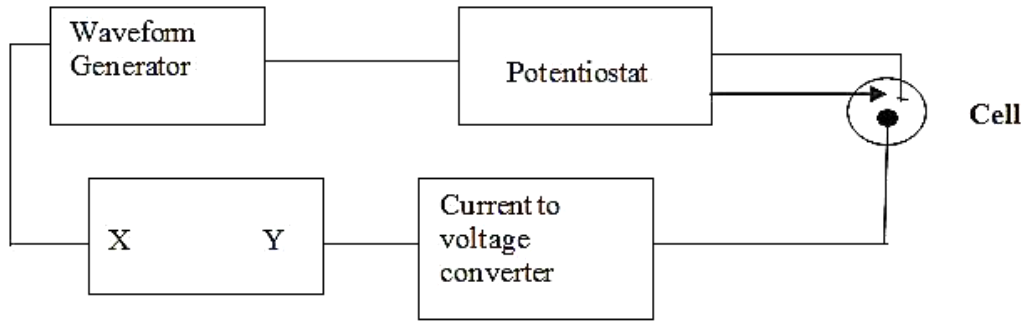
- **Scan rate) v**: معدل المسح (سرعة تغيير الجهد).
- **n**: عدد الإلكترونات المتبادلة في التفاعل.
- **(Transfer coefficient) α** : معامل الانتقال، وهو يعبر عن مدى استجابة التفاعل لتغير الجهد.
- **ΔE_p** : المسافة الأفقية بين قمتي الأكسدة والاختزال، وهي أهم مقياس لسرعة تبادل الإلكترونات.

الأجهزة (Instrumentation)

تتطلب الفولتمتري الدورية المكونات الأساسية التالية:

١. مولد شكل الموجة (**Waveform Generator**): لإنتاج إشارة الإثارة (الموجة المثلثية).
٢. البوتنشيوستات (**Potentiostat**): لتطبيق هذا الجهد على الخلية الكهروكيميائية وضمان ثبات جهد قطب العمل وعدم تأثره بالتفاعلات الحادثة.
٣. محول التيار إلى جهد (**Current to Voltage Converter**): لقياس التيار الناتج وتحويله لإشارة قابلة للقراءة.
٤. مسجل (**X-Y Recorder**) أو أوسيلوسكوب: لعرض المنحنى الفولتمتري.

يتم دمج العناصر الثلاثة الأولى عادةً في جهاز إلكتروني واحد في الأجهزة الحديثة.



الشكل (٩): أجهزة القياس الفولتية الدورية.

نظام الأقطاب الثلاثة (Three-Electrode System)

تستخدم الأجهزة الحديثة ثلاثة أقطاب لضمان دقة القياس (كما في الشكل ٩):

- **قطب العمل (Working Electrode)**: هو القطب الذي يحدث عليه تفاعل الأكسدة والاختزال المراد دراسته.
- **القطب المرجعي (Reference Electrode)**: يُستخدم لقياس الجهد بدقة (مثل قطب SCE أو Ag/AgCl). يتم فصله غالباً بجسر ملحي لمنع التلوث.
- **القطب المساعد (Auxiliary Electrode)**: وعادة ما يكون سلكاً من البلاتين، وظيفته توفير التيار اللازم لاستمرار التفاعل عند قطب العمل، مما يحمي القطب المرجعي من مرور تيارات عالية قد تغير جهده.

تصميم الخلية وظروف التجربة:

- تتكون الخلية من وعاء زجاجي بغطاء يحتوي على ثقب للأقطاب وفتحة لمرور غاز النيتروجين النقي لإزالة الأكسجين (لأن الأكسجين يتداخل في القياسات الكهروكيميائية).
- بما أن تيار القمة يتأثر بدرجة الحرارة، يجب وضع الخلية في حمام مائي ثابت الحرارة (Thermostated).
- توجد خلايا تجارية تتطلب كميات صغيرة جداً من المحلول (١-٢ مل)، بل وتصل في الخلايا ذات الطبقة الرقيقة إلى ٦٠ ميكرو لتر.

أنواع أقطاب العمل ومميزاتها:

١. أقطاب الزئبق (DME, HMDE, MFE): تمتاز بمدى جهد واسع جداً في المنطقة السالبة (مما يجعلها ممتازة للاختزال).
٢. الأقطاب الصلبة (البلاتين، الذهب، الكربون الزجاجي): تُستخدم بشكل واسع في CV وتمتاز بمدى جهد أفضل في المنطقة الموجبة مقارنة بالزئبق (مما يجعلها ممتازة للأكسدة).

الخلاصة (Conclusion)

أصبحت الفولتومتري الدوري (CV) التقنية الأكثر شعبية في الكيمياء لدراسة حالات الأكسدة والاختزال بسبب سرعتها ومرونتها. ومع ذلك، يجب التأكيد على أن قوتها تكمن في الأغراض النوعية والتشخيصية (فهم الآليات)، بينما القياسات الكمية الدقيقة (مثل التركيز أو السرعة) يُفضل الحصول عليها عبر طرق النبض (Pulse techniques).

الأسئلة التقييمية (SAQ)

١. كيف تتفوق طرق النبض على الطرق المباشرة؟
 - تتفوق بالقدرة على التخلص من تيار الشحن (Charging current)، مما يزيد الحساسية بنحو ٦.٥ مرات ويسمح بحدود كشف أقل بكثير.
٢. ما الفرق بين الفولتومتري والبولاروجرافيا؟
 - البولاروجرافيا هي نوع خاص من الفولتومتري يُستخدم فيها حصراً قطب الزئبق المتقطر (DME) كقطب عمل مجهرى، بينما الفولتومتري تشمل جميع التقنيات التي تستخدم أقطاباً مجهرية أخرى (صلبة أو ثابتة).
٣. ما ميزة الأقطاب الصلبة (مثل البلاتين) على أقطاب الزئبق في CV؟
 - الأقطاب الصلبة لها مدى جهد أفضل في المنطقة الموجبة، مما يسمح بدراسة تفاعلات الأكسدة التي لا يمكن لقطب الزئبق الوصول إليها بسبب أكسدة الزئبق نفسه عند تلك الجهود.
٤. لماذا تُعتبر CV أكثر التقنيات الكهروكيميائية مرونة (Versatile)؟
 - بسبب قدرتها على مسح نطاق واسع من الجهد بسرعة كبيرة، وتعدد المقاييس الزمنية المتاحة بها، وحساسيتها الجيدة، وقدرتها الفائقة على تشخيص سلوك الأكسدة والاختزال للمواد.
٥. في نظام الأقطاب الثلاثة، بين أي قطبين يتم قياس الجهد؟

- يتم قياس وتحديد الجهد بين قطب العمل (Working electrode) والقطب المرجعي (Reference electrode).

التحليل الفولتومتري بالنبضات Pulse Voltammetry

الحد الأدنى للكشف في التحليل الكهربائي الكلاسيكي بواسطة البولاروغرافيا هو حوالي 10^{-25} مولار. عادةً ما تتطلب التحاليل الروتينية تراكيز في مدى المليمول.

بحلول الستينيات، توقف التحليل الفولتومتري ذو المسح الخطي عن كونه أداة تحليلية مهمة في معظم المختبرات. يرجع سبب تراجع استخدام هذه التقنية التي كانت شائعة سابقاً إلى ظهور عدة طرق طيفية أكثر ملاءمة، بالإضافة إلى العيوب الأصلية للطريقة، ومنها البطء، والأجهزة غير المريحة، وخصوصاً ضعف حدود الكشف. تم التغلب على العديد من هذه القيود من خلال تطوير طرق النبض. سنناقش هنا اثنين من أهم تقنيات النبض، وهما التحليل الفولتومتري بالنبضة التفرقية والفولتومتري بالموجة المربعة. الفكرة الأساسية وراء جميع طرق التحليل الفولتومتري بالنبضات هي قياس التيار عند زمن يكون فيه الفرق بين المنحنى الفارادي المطلوب والتيار الشحن المسبب للتداخل كبيراً. وتتمثل إحدى نقاط الضعف في كل من البولاروغرافيا التقليدية والمستخلصة بالتيار المستمر في أنها تسمح بمرور التيار الفارادي خلال فترة من حياة القطرة يكون فيها التيار السعوي كبيراً جداً. وقد تم تحقيق تحسن ملحوظ بفضل تقنية تُعرف باسم البولاروغرافيا النبضية (Pulse Polarography)، التي قدمها Barker عام ١٩٦٠.

في هذه الطريقة، يُطبّق على الخلية تتابع من النبضات الجهدية (voltage pulses). يُزامن زمن تساقط القطرات مع هذه النبضات، التي تزداد في السعة بمعدل مشابه للتدرج الجهدية المستخدم في البولاروغرافيا التقليدية. الاستجابة الكلية للتيار الناتجة عن هذا التتابع تحتوي على مكون سعوي كبير، ولكن يتم قمعه إلى حد كبير من خلال أخذ العينة متأخراً في عمر النبضة، أي بعد أن يكون التيار السعوي قد تلاشى تقريباً. ويُحوّل التيار المقاس إلى جهد يُحتفظ به ويُرسَل إلى المسجل حتى تؤخذ العينة التالية. ويكون شكل البولاروغرام النبضي مشابهاً جداً للبولاروغرام المستخلص بالتيار المستمر. وكما رأينا في اشتقاق معادلة إلكوفي (Ilković Equation)، يتغير التيار مع الزمن بسبب:

- تغير مساحة القطب بمرور الوقت، و
 - نمو طبقة الانتشار (diffusion layer) تدريجياً.
- في البولاروغرافيا النبضية، لا يتدفق أي تيار تقريباً حتى أواخر حياة القطرة، لذلك تكون طبقة الانتشار أرق كثيراً في اللحظة التي يُقاس فيها التيار.
- يمكن التعبير عن التيار المقاس بالعلاقة التقريبية:

$$i_{\infty} = t_1^{2/3} t_2^{-1/2}$$

حيث: (t_1): عمر القطرة عند لحظة القياس (يحدد مساحة القطب)، (t_2): الزمن بين تطبيق النبضة وقياس التيار (يحدد سُمك طبقة الانتشار).

مثلاً، إذا كانت مدة سقوط القطرة ٥ ثوانٍ، وتُطبّق النبضة خلال آخر ٥٠ مللي ثانية من عمرها، ويُقاس التيار خلال آخر ١٠ مللي ثانية من النبضة، فإن:

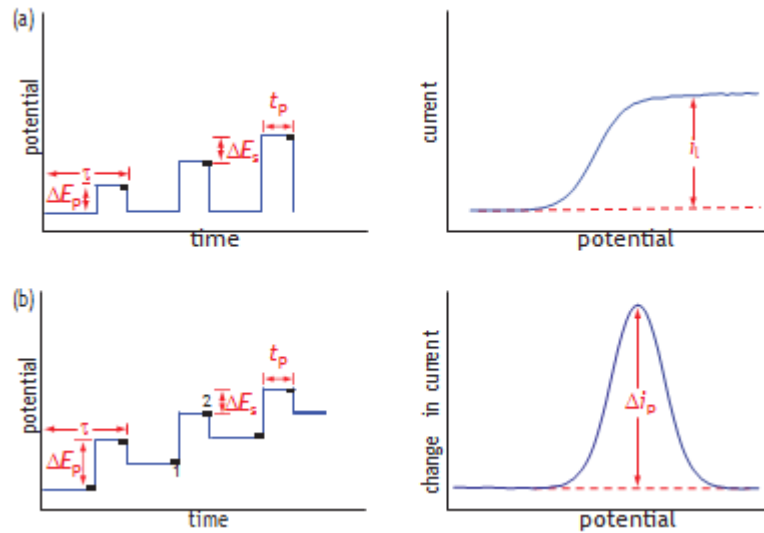
$$t_1^{2/3} t_2^{-1/2} = 14.6$$

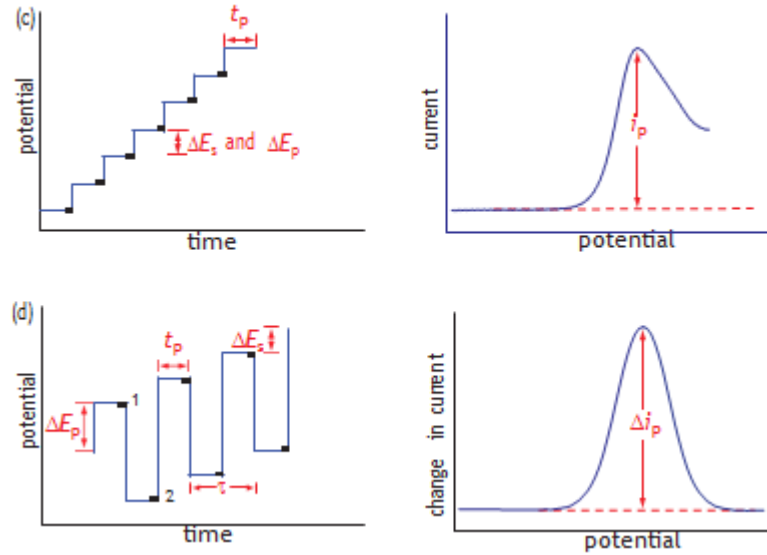
١٠.٣.٢ بولاروجرافيا النبض العادي (Normal Pulse Polarography - NPP)

في هذه التقنية، يتم تغيير الجهد باستخدام نبضات جهد على شكل موجة مربعة، تُطبق لفترة وجيزة تبلغ حوالي ٥٠ مللي ثانية فقط قبل كل عملية قياس للتيار. البيانات الناتجة لها نفس شكل منحنى المسح الخطي (LSV) ولكن بحساسية أعلى.

آلية العمل:

- يتم الإبقاء على قطب الزئبق المتقطر عند الجهد الابتدائي حتى يتبقى حوالي ٦٠ مللي ثانية فقط من عمر القطرة.
 - هذا الإجراء يضمن حدوث قدر ضئيل جداً من التحليل الكهربائي ونفاذ المادة بالقرب من القطب.
 - يتم قياس التيار خلال آخر ١٥ مللي ثانية من زمن النبضة.
 - مع كل قطرة جديدة، يتم رفع الجهد بخطوة أكبر (Step up) ويقاس التيار بعد تأخير قدره ٤٠ مللي ثانية.
 - ينتج عن هذه الطريقة تحسن في الحساسية بمقدار ثلاث مرات تقريباً مقارنة بالطرق التقليدية.
- ملاحظة تقنية:** السر في "طرق النبض" يكمن في أن تيار الشحن يتلاشى بسرعة هائلة (exponentially) بعد تطبيق النبضة، بينما يتلاشى التيار الفارادي ببطء أكثر، لذا فإن القياس في نهاية النبضة يعطي تياراً كيميائياً "نظيفاً" تقريباً من الضجيج الكهربائي.





الشكل (١٠): إشارات الإثارة المحتملة والفولتاموغرامات لـ (أ) الاستقطاب النبضي العادي، (ب) الاستقطاب النبضي التفاضلي، (ج) الاستقطاب المتدرج، و(د) الاستقطاب الموجي المربع. يتم أخذ عينات التيار على فترات زمنية موضحة بالمستطيلات السوداء. عند قياس تغير التيار، Δi ، يُطرح التيار عند النقطة ١ من التيار عند النقطة ٢. الرموز في المخططات هي كما يلي: τ هو زمن الدورة؛ ΔE_p هو جهد نبضي ثابت أو متغير؛ ΔE_s هو التغير الثابت في الجهد لكل دورة، و t_p هو زمن النبضة.

و ننتقل الآن لشرح "النبض التفاضلي" (Differential Pulse)، وهي الطريقة الأكثر شهرة واستخداماً في المختبرات حالياً.

١٠.٣.٣ بولاروغرافيا النبض التفاضلي (Differential Pulse Polarography - DPP)

تقنية نبضية أخرى تتميز بنسبة إشارة إلى ضوضاء عالية (signal-to-noise ratio)، وتستخدم تتابع نبضات (pulse train) كما هو موضح في الشكل (١١). في هذه الطريقة، تُضاف نبضات جهد صغيرة السعة إلى تدرج جهدي أساسي (ramp voltage). في هذه التقنية، يتم تطبيق نبضة قدرها ٥٠ مللي فولت خلال آخر ٥٠ مللي ثانية من عمر قطرة الزئبق.

يُقاس التيار مرتين خلال حياة القطرة:

١. مرة قبل تطبيق النبضة مباشرةً،
٢. مرة أخرى في نهاية فترة النبضة.

يُحوّل كل من هذين التيارين إلى جهــد تماثلي (analog voltage)، ثم تُجرى عملية طرح بينهما، ويُرسل الفرق الناتج إلى المسجّل (recorder) حتى تسقط القطرة التالية. وتُعرف هذه التقنية باسم البولاروغرافيا النبضية التفاضلية (Differential Pulse Polarography)، وتنتج منحنى يشبه المشتقة الأولى (first derivative) لموجة البولاروغرافيا بالتيار المستمر (D.C. polarographic wave). وعندما تصبح سعة

النبضة $\Delta E < 0$ ، يُصبح المنحنى مطابقاً تماماً للمشتقة الأولى، لكن عندها تكون الإشارة أيضاً مساوية للصفر، ولذلك تُستخدم عملياً نبضات ذات ساعات تتراوح بين ٥ و ٥٠ ملي فولت.

عند رسم التيار التفاضلي مقابل الجهد، يُلاحظ أن جهد القمة (peak potential) ينزاح عن جهد نصف الموجة $(E_{1/2})$ بمقدار $(-\Delta E/2)$:

- أي أن النبضة السالبة ($\Delta E < 0$) تُزحزح القمة نحو جهود أكثر إيجابية،
- بينما النبضة الموجبة تُزحزحها نحو جهود أكثر سلبية.

آلية القياس: يتم قياس التيار مرتين خلال عمر كل قطرة:

١. القياس الأول: قبل تطبيق النبضة مباشرة.
 ٢. القياس الثاني: في نهاية النبضة (قبل سقوط القطرة مباشرة).
- يتم رسم الفرق بين التيارين (Δi) مقابل الجهد المطبق، مما ينتج عنه منحنى على شكل قمة (Peak) بدلاً من الموجة التقليدية.

- قمة المنحنى تقابل جهد نصف الموجة $(E_{1/2})$.
- ارتفاع القمة يعتمد بشكل مباشر على التركيز.

خصائص تيار القمة:

- يزداد تيار القمة خطياً مع تركيز المادة المحللة.
- يزداد أيضاً مع سعة النبضة (Pulse amplitude)، ولكن بشكل خطي معقد. عملياً، لا تُستخدم سعة نبضة أكبر من ١٠٠ ملي فولت لأن القمم تصبح عريضة جداً، مما يقلل من دقة الفصل (Resolution) بين المواد المختلفة.

المميزات ومعادلة التيار:

يرجع حد الكشف العالي في هذه التقنية إلى قدرتها الفائقة على التمييز ضد تيار الشحن والتيارات الفارادية الناتجة عن الشوائب.

يُعطى تيار القمة (i_p) في بولاروجرافيا النبض التفاضلي بالمعادلة التالية:

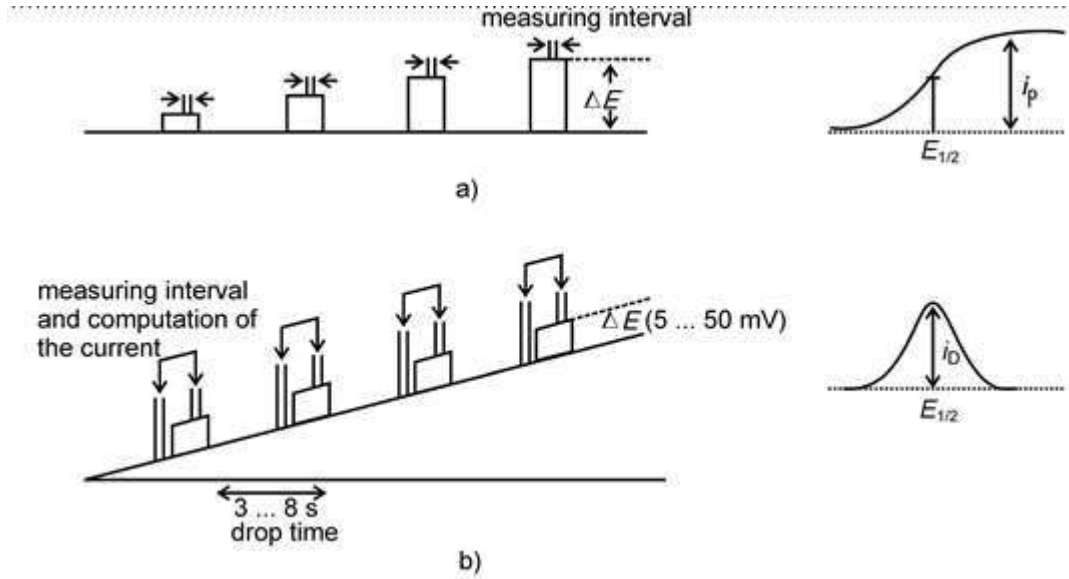
$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} A \cdot C_a \Delta E_A \sqrt{\frac{D}{\pi}} t_p$$

حيث:

- i_p : تيار القمة. n : عدد الإلكترونات المتبادلة. F : ثابت فاراداي. R : ثابت الغازات العام.
- T : درجة الحرارة المطلقة. A : مساحة سطح القطب. C_a : تركيز المادة المحللة.
- ΔE : سعة النبضة. D : معامل الانتشار. t_p : مدة النبضة.

حد الكشف (Detection Limit):

يصل حد الكشف في هذه التقنية إلى ما بين 10^{-7} و 10^{-10} مول/دسم³، وهو مشابه لبولاروجرافيا الموجة المربعة. ومع ذلك، ينخفض حد الكشف في حالة التفاعلات غير الانعكاسية (Irreversible reactions).



الشكل (١١): إجراء قياس تطبيق النبضة ومنحنيات الجهد الحالي لـ (أ) قياس الجهد النبضي الطبيعي؛ و(ب) قياس الجهد النبضي التفاضلي

١٠.٣.٤ فولتمتر/بولاروجرافيا الموجة المربعة (Square Wave Voltammetry - SWV)

تعد هذه التقنية نوعاً من البولاروجرافيا النبضية التي توفر مزايا الحساسية العالية، السرعة الفائقة، وحد الكشف المنخفض.

- **السرعة:** يمكن الحصول على المنحنى الفولتمترى الكامل في أقل من ١٠ ملي ثانية.
- **آلية العمل:** يتم تطبيق تسلسل الجهد الكامل خلال عمر قطرة زئبق واحدة فقط. يمكن استخدامها مع قطب الزئبق المتقطر (DME) أو قطب قطرة الزئبق المعلقة (HMDE).
- **إشارة الإثارة:** يتم الحصول عليها عن طريق تراكم نبضات مربعة على إشارة متدرجة (Staircase signal).
- طول كل خطوة في الإشارة المتدرجة يكون متزامناً مع فترة النبضة (τ) ويبلغ حوالي ٥ ملي ثانية.
- خطوة الجهد (ΔE) تبلغ ١٠ ملي فولت.
- سعة النبضة غالباً ما تكون ٥٠ ملي فولت.
- عند تردد نبضات يبلغ ٢٠٠ هيرتز، يستغرق مسح جهد قدره ١ فولت حوالي ٠.٥ ثانية فقط.

التفاعلات الانعكاسية والقياس:

في التفاعلات الانعكاسية، تُستخدم نبضة كبيرة بما يكفي لتمكين أكسدة المنتج الناتج في النبضة الأمامية خلال المرحلة العكسية.

١. النبضة الأمامية (Forward Pulse): تعطي تياراً مهبطياً (i_1).
 ٢. المرحلة العكسية (Reverse Phase): تعطي تياراً مصعدياً (i_2).
 ٣. النتائج: يتم رسم الفرق بين التيارين ($\Delta i = i_1 - i_2$). هذا الفرق يتناسب طردياً مع التركيز، وقمة المنحنى تقابل جهد نصف الموجة ($E_{1/2}$).
- معادلة تيار القمة:

$$i_p = kn^2 D^{1/2} \Delta E_a C_a$$

(حيث k ثابت، و E سعة النبضة).

القياس الآلي والمعالجة الإلكترونية

نظراً لأن تردد النبضات مرتفع، فإن أجهزة التسجيل التقليدية (مثل المسجلات الورقية البطيئة أو مضخمات الجهد العادية) لا تستطيع تتبع البيانات بهذه السرعة. لذا، تُستخدم في العادة وحدات تحكم دقيقة (Microprocessors) لتوليد شكل الموجة المطلوب؛ في هذه الحالة، يكون المسح المستمر (d.c. scan) في صورة سلمية (staircase) بدلاً من كونه تدرجاً خطياً (ramp)، وتُسجل إشارة التيار رقمياً. ويسمح هذا الترتيب بإجراء عدة تجارب متتالية على قطرات متعددة، ثم تُجمع الإشارات الناتجة لتحسين نسبة الإشارة إلى الضوضاء (signal-to-noise ratio).

الحدود والكفاءة

تُعاذل حدود الكشف (Detection Limits) في البولاروغرافيا بالموجة المربعة تلك الموجودة في البولاروغرافيا النبضية التفاضلية، أي نحو ٠.١ ميكرو مولار (μM) في الحالات المثالية، لكنها تتميز بأن زمن جمع البيانات أقصر بكثير. ومن مزايا هذه التقنيات النبضية أنها — عند التعامل مع أزواج كهروكيميائية قابلة للانعكاس (reversible couples) — تعمل بكفاءة مماثلة سواء استُخدم قطب متساقط (d.m.e.) أو قطب ثابت (stationary electrode). في البولاروغرافيا النبضية العادية، يقضي القطب معظم وقته عند جهد ابتدائي يكون فيه التيار صغيراً جداً، وبالتالي يمر تيار إجمالي ضئيل، مما يسمح بتجدد طبقة الانتشار (diffusion layer) بين النبضات. أما البولاروغرافيا بالموجة المربعة، فتتعامل مع القطب المتساقط كما لو كان قطباً ثابتاً، وبذلك يمكن تطبيقها بكفاءة على أقطاب ثابتة حقيقية، مع ضرورة وجود فترة استراحة قصيرة بين عمليات المسح للسماح بتبدد طبقة الانتشار.

الأسئلة التقويمية (SAQ)

أولاً: قارن بين:

(أ) بولاروغرافيا المسح الخطي (LSV) والبولاروغرافيا النبضية:

- المسح الخطي: يتغير الجهد بشكل مستمر وخطي مع الزمن، وتكون الحساسية محدودة بسبب تداخل تيار الشحن الكبير.
- النبضية: يتم تطبيق الجهد على شكل نبضات ويُقاس التيار في نهاية كل نبضة، مما يلغي تيار الشحن ويزيد الحساسية بنحو ٦.٥ مرات.

(ب) بولاروغرافيا النبض التفاضلي (DPP) وموجة المربعة (SWV):

- DPP: يتم أخذ عينتين من التيار لكل قطرة زئبق، وهي أبسط نسبياً.

- **SWV**: تعتمد على تردد عالٍ وتراكب الموجة المربعة على إشارة متدرجة، وهي أسرع بكثير (تمسح

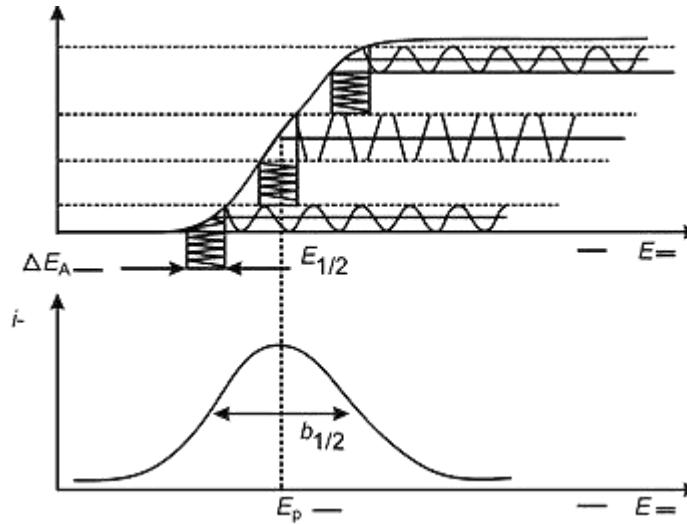
الجهد في أجزاء من الثانية) وتسمح بقياس التيارات الأمامية والعكسية.

ثانياً: أيهما أفضل ولماذا؟ (NPP) أم (DPP)؟

- الإجابة: تقنية **DPP (النمط التفاضلي)** هي الأفضل للأغراض التحليلية.
- السبب: لأنها تعطي منحنى على شكل قمة (Peak) بدلاً من الموجة، مما يسهل قياس الارتفاع بدقة، كما أنها توفر تمييزاً أفضل ضد تيار الشحن وتسمح بفصل المواد المتقاربة في جهد الاختزال بشكل أوضح (Resolution أعلى).

١٠.٤ طرق التيار المتردد (ALTERNATING CURRENT METHODS)

في هذه التقنية، يتم تعديل الجهد الخطي (المستمر) بواسطة فولتية موجة جيبية (Sine wave voltage) ذات سعة صغيرة. ينتج عن ذلك تيار متردد يعتمد حجمه على الجهد المباشر المطبق، وتصل قيمته القصوى عند جهد نصف الموجة ($E_{1/2}$). ورسم العلاقة بين التيار المتردد المقاس والجهد يعطي منحنى بولاروجرافي على شكل قمة (Peak) كما هو موضح في الشكل التالي.



الشكل (١٢): مبدأ قياس الجهد الكهربائي المتردد.

معادلة تيار القمة في AC:

يُعطى تيار القمة بالمعادلة المبسطة التالية:

$$i_p = K \cdot n^2 \cdot E_{1/2} \cdot f^2 \cdot c_a$$

حيث أن:

- i_p : تيار القمة.
- E : سعة التيار المتردد المتردد.
- c_a : تركيز المادة المحللة.
- n : عدد الإلكترونات.
- f : التردد (Frequency).

مميزات وخصائص الطريقة:

١. التركيز: يمكن استخدام ارتفاع قمة البولاروجرافيا AC لتحديد التركيز بطريقة مشابهة للطريقة المستمرة (DC).
٢. الحركية (Kinetics): تعتمد تيارات القمة في AC بشكل كبير على حركية تفاعل انتقال الشحنة؛ حيث يتم كبح (إخماد) إشارات العمليات غير المنعكسة تماماً، مما يجعلها تقنية انتقائية للأنظمة المنعكسة.
٣. عرض القمة ($b_{1/2}$): يعتمد عرض نصف القمة على تبادل الإلكترونات؛ فكلما زادت قيمة (n) كانت القمة أضيق، وكلما كان التفاعل بطيئاً كانت القمة أعرض.
٤. الحساسية: تقتصر الحساسية في AC العادية على حوالي ١٠-٥٠ مول/دسم³ بسبب المساهمة العالية لتيار السعة (Capacitance current) الناتج عن شحن وتفريغ الطبقة المزدوجة.

تطوير الحساسية (التوافقيات):

- يمكن تحسين الحساسية لتصل إلى (١٠-٥) μ مول/دسم³ من خلال طريقتين:
- بولاروجرافيا AC من التوافقية الأولى (AC-1): يتم قياس التيار عند "إزاحة طورية" (Phase shift) محددة بالنسبة لإشارة الإثارة لفصل التيار الفارادي عن تيار السعة.
 - بولاروجرافيا AC من التوافقية الثانية (AC-2): تعتمد على قياس التوافقيات الناتجة عن عدم خطية المقاومة الفارادية، مما يقلل من تيار السعة ويزيد من الحساسية والانتقائية بشكل كبير.
- تتوفر في الأسواق أجهزة حديثة مجهزة لقياس كلا النوعين من التيارات.

السؤال التقويمي (SAQ)

س: كيف يمكن الاستفادة من ارتفاع قمة البولاروجرافيا بالتيار المتردد (AC)؟

- الإجابة: يُستخدم ارتفاع القمة لتحديد تركيز المادة المحللة (التحليل الكمي)، حيث يتناسب ارتفاع القمة طردياً مع التركيز. كما يُستخدم عرض القمة وشكلها لتقييم حركية التفاعل (سريع أو بطيء) وتحديد عدد الإلكترونات المتبادلة (n).

المراجع العربية (كتب ومحاضرات)

- المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني (١٤٢٩هـ). طرق التحليل الكهروكيميائي (٢٧٣ كيم) - الجزء النظري. المملكة العربية السعودية.
- جميل الضباب (٢٠١٣م). طرائق وتقنيات حديثة في التحليل الكيميائي الآلي. كلية العلوم، الجامعة المستنصرية.
- محمد مجدي واصل. أسس الكيمياء التحليلية. القاهرة: دار الفجر للنشر والتوزيع.
- سكوج، دوجلاس أ.، ويست، دونالد م. (١٩٨٦م). أسس الكيمياء التحليلية. (ترجمة: زهير متى قصير، إدمون ميخائيل، عبد اللطيف عبد الرزاق). جامعة البصرة، العراق.
- البكاء، علي رسول محمود. طرائق التحليل الكيميائي الآلي (محاضرات). جامعة طرابلس، جنزور.
- كرم، فائق فتح الله، وعلي، فراس فاضل. الترسيب والقياس الكولومي (محاضرات). كلية العلوم، جامعة القادسية.
- الغامدي، أحمد بن حامد. طرق التحليل الكهروكيميائية (٣٥٣ كيم) (محاضرات).
- الزامل، إبراهيم. الكيمياء التحليلية/ التحليل الآلي.
- الشبكة العنكبوتية. الطرق القياسية المستخدمة في التحاليل الكيميائية لمياه الشرب: طرق الحساب والكيمويات والأجهزة.

المراجع الأجنبية (Foreign References)

Books & Textbooks:

- Skoog, D. A., & West, D. M. (2016). Principles of Instrumental Analysis (7th ed.). Holf Rinehart & Winston (Ref: Pure Appl. Chem., 88, 265).
- Fifield, F. W., & Kealey, D. (2000). Principles and Practice of Analytical Chemistry (5th ed.). Blackwell Science Ltd.
- Harvey, D. (2000). Modern Analytical Chemistry. McGraw-Hill.
- Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2013). Fundamentals of Analytical Chemistry.
- Jeffery, G. H., et al. (1989). Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis.
- Harris, D. C. (2010). Quantitative Chemical Analysis.
- Ewing, G. W. (1975). Instrumental Methods of Chemical Analysis (4th ed.). New York: McGraw-Hill.
- Fritz, J. S., & Schenk, G. H. (1979). Quantitative Chemistry (4th ed.). Boston: Allyn & Bacon.

Standard Methods & Environmental Analysis:

- USEPA (1983). Methods for Chemical Analysis of Water and Wastewater. Cincinnati, Ohio (Method 160.2).
- APHA (1995). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Maryland: United Book Press (Method 254-D).

Journal Articles & Advanced Series:

- Doménech-Carbó, A., et al. (2000). Electroanalysis, 12, 120.
- Doménech-Carbó, A., et al. (2000). Analytica Chimica Acta, 407, 275.
- Bond, A. M., et al. (1997). Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 1735.
- Bárcena Soto, M., et al. (2002). Journal of Electroanalytical Chemistry, 528, 18.

- Mrozek, M. F., & Weaver, M. J. (2000). *Journal of the American Chemical Society*, 122, 150.
 - Birke, R. L., et al. (1991). Surface Enhanced Raman Spectroscopy. In: Varma & Selman (Eds), *Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes*. New York: John Wiley, p 211.
 - Kahlert, H., et al. (1998). *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 8757.
 - De Levie, R. (1967). Electrochemical response of porous and rough electrodes. In: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering (Vol 6)*. New York: Wiley Interscience, p 329.
-

CHAPTER (11)



أدوات الفولتميتر

**VOLTAMMETRIC
INSTRUMENTATION**

الفصل الحادي عشر (11) CHAPTER

أدوات الفولتميتر

VOLTAMMETRIC INSTRUMENTATION

١١.١ المقدمة

يمكن تسمم الأطفال بالرصاص أن يسبب فقدان الشهية، القيء، التشنجات، وتلف دائم في الدماغ. يمكن أن يدخل الرصاص إلى مياه الشرب من خلال تسربه من اللحام المستخدم في توصيل أنابيب النحاس. يعد الفولتميتر الشحني الأنودي، الذي نناقشه في هذا الفصل، أحد أكثر الطرق حساسية لتحليل المعادن الثقيلة مثل الرصاص.



يظهر في الصورة جهاز بوتنشيومتر محوسب وخلية تحتوي على ثلاث أقطاب يُتحكم فيها إلكترونياً، وتُستخدم في الفولتميتر الشحني الأنودي. القطب العامل هو قطب من الكربون الزجاجي على سطحه طبقة رقيقة من الزئبق تم ترسيبها. تُستخدم خطوة التحليل الكهربائي لترسيب الرصاص داخل طبقة الزئبق كوحدة مركبة (ألمج). بعد خطوة التحليل الكهربائي، يتم مسح الجهد بشكل أنودي إلى القيم الموجبة لأكسدة (إزالة) المعدن من الطبقة.

يمكن الكشف عن مستويات منخفضة جداً تصل إلى أجزاء من المليار من الجزء المليار.

يتم الحصول على المعلومات حول المادة التحليلية عن طريق قياس التيار في خلية كهروكيميائية، ويشير مصطلح الفولتميتر إلى مجموعة من الطرق التحليلية الكهربائية التي نقيس فيها التيار كدالة للجهد المطبق. نحصل على هذه المعلومات تحت ظروف تعزز استقطاب قطب صغير، يُعرف بالقطب العامل^(٣٠٩) أو مؤشر. عندما يتم مراقبة التيار الذي يتناسب مع تركيز المادة التحليلية عند جهد ثابت، يُسمى هذا الأسلوب بالأمبرومي (التيار المستمر). لتعزيز الاستقطاب، تكون أسطح الأقطاب في الفولتميتر والأمبرومي صغيرة جداً، عادةً بضعة ملليمترات مربعة، وفي بعض التطبيقات، حتى بضع ميكرومترات مربعة أو أقل. يُستخدم الفولتميتر على نطاق واسع من قبل الكيميائيين غير العضويين، والفيزيائيين، والبيولوجيين لدراسات أساسية لعمليات الأكسدة والاختزال في وسائط مختلفة، وعمليات الامتزاز على الأسطح، وآليات انتقال الإلكترونات على أسطح الأقطاب المعدلة كيميائياً.

^{٣٠٩} القطب العامل هو القطب الذي تتأكسد عنده المادة المحللة أو تُختزل. يتم التحكم في الجهد الكهربائي بين القطب العامل والقطب المرجعي. يمر تيار التحليل الكهربائي بين القطب العامل والقطب المقابل.

في الفولتمتري، يُقاس التيار الناتج في خلية كهروكيميائية تحت ظروف استقطاب كامل. تذكر من القسم A-2٢٠ أن القطب المستقطب هو الذي تم تطبيق جهد عليه يتجاوز ما تتوقعه معادلة نيرست، مما يسبب حدوث أكسدة أو اختزال. على العكس، تُجرى القياسات الفولتامترية عند تيارات تقترب من الصفر، حيث يكون الاستقطاب غائبًا. يختلف الفولتمتري عن الكولومتري في أن، في الكولومتري، تُتخذ قياسات لتقليل أو تعويض تأثيرات استقطاب التركيز. بالإضافة إلى ذلك، في الفولتمتري، يكون استهلاك المادة التحليلية قليلًا جدًا، بينما في الكولومتري، يتم تحويل معظم المادة التحليلية إلى حالة أخرى. وتعتمد الطرق الفولتية **Voltammetric methods** : على قياس التيار كدالة للإمكانات المطبقة على قطب كهربائي صغير.

الاستقطاب Polarography : هو قياس الجهد الكهربائي عند قطب الزئبق الساقط.



وُلد ياروسلاف هابروفسكي Jaroslav Heyrovsky في براغ عام ١٨٩٠. حاز على جائزة نوبل في الكيمياء عام ١٩٥٩ لاكتشافه وتطويره لعلم الاستقطاب. يعود اختراعه لطريقة الاستقطاب إلى عام ١٩٢٢، وقد كرس بقية حياته المهنية لتطوير هذا الفرع الجديد من الكيمياء الكهربائية. تُوفي عام ١٩٦٧.

تطورت مجالات الفولتمتري تاريخيًا من خلال البولاروجرافيا، والتي تعد نوعًا خاصًا من الفولتمتري تم اختراعه بواسطة الكيميائي التشيكوسلوفاكي ياروسلاف هابروفسكي في أوائل عشرينيات القرن العشرين^[٣١٠]. تختلف البولاروجرافيا عن الأنواع الأخرى من الفولتمتري في أن القطب العامل هو قطب الزئبق المنقط الفريد. في وقت من الأوقات، كانت البولاروجرافيا أداة هامة يستخدمها الكيميائيون لتحديد الأيونات غير العضوية وبعض الأنواع العضوية في المحاليل المائية. في السنوات الأخيرة، تراجعت استخدامات البولاروجرافيا بشكل كبير في المختبرات التحليلية. ويرجع هذا الانخفاض بشكل كبير إلى المخاوف من استخدام الزئبق في المختبر، واحتمالية تلوث البيئة، وطبيعة الأجهزة التي تعتبر مرهقة بعض الشيء، بالإضافة إلى توفر طرق أسرع وأكثر ملاءمة (معظمها طيفية).

على الرغم من تراجع أهمية البولاروجرافيا، فإن الفولتمتري والأمبرومي باستخدام أقطاب عمل غير قطب الزئبق المنقط قد نميا بسرعة مذهلة. بالإضافة إلى ذلك، أصبحت الفولتمتري والأمبرومي المرتبطتان بالكروموجرافيا السائلة أدوات قوية لتحليل المخاليط المعقدة. كما تظل الفولتمتري الحديثة أداة ممتازة في مجالات متنوعة مثل الكيمياء، والكيمياء الحيوية، وعلوم المواد والهندسة، والعلوم البيئية، لدراسة عمليات الأكسدة، والاختزال، والامتزاز^[٣١١].

³¹⁰ J. Heyrovsky, *Chem. Listy*, 1922, 16, 256. Heyrovsky was awarded the 1959 Nobel Prize in Chemistry for his discovery and development of polarography.

³¹¹ Some general references on voltammetry include A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., New York: Wiley, 2001; S. P. Kounaves, in *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Frank A. Settle, ed., Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1997, pp. 711–28; *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed., P. T. Kissinger and W. R. Heineman, eds., New York: Marcel Dekker, 1996; M. R. Smyth and F. G. Vos, eds., *Analytical Voltammetry*, New York: Elsevier, 1992.

١.١.١ إشارات التحفيز في الفولتمتري (Excitation Signals in Voltammetry)

في تقنية الفولتمتري، يُطبق على قطب العمل إشارة جهد متغيرة بمرور الزمن، تُعرف باسم إشارة التحفيز، بهدف إحداث تفاعل كهروكيميائي معين على سطح القطب. يتفاعل هذا الجهد مع المادة المراد تحليلها، فينتج تيار استجابة يتغير وفقاً لتركيز المادة، طبيعة المادة، وظروف البيئة. يُعتبر التيار الناتج القابل للقياس من أهم المعلومات التي يمكن استنتاجها، حيث يُستخدم لتحليل التركيز، التفاعلات، أو خصائص المادة.

أنواع إشارات التحفيز المستخدمة في الفولتمتري:

١. المسح الخطي (Linear Sweep Voltammetry)

- الوصف: يُطبق جهد على الخلية يبدأ من قيمة منخفضة، ويزداد بشكل خطي على مدى معين، عادةً بين ٢ إلى ٣ فولت خلال زمن محدد (مثلاً ١٠٠ ثانية).
- الهدف: مراقبة استجابة التيار عند كل قيمة جهد خلال التغير، بحيث يُرسم التيار مقابل الجهد، لإظهار المنحنى المعروف باسم "منحنى الفولتمتري".
- الأهمية: يُستخدم لتمييز التفاعلات المختلفة، تحديد تواريخ الأقطاب، وتحليل الخصائص الكهروكيميائية للمادة.
- الأشكال الموجية: يظهر في الشكل a١.

٢. إشارات النبض (Pulsed Signals)

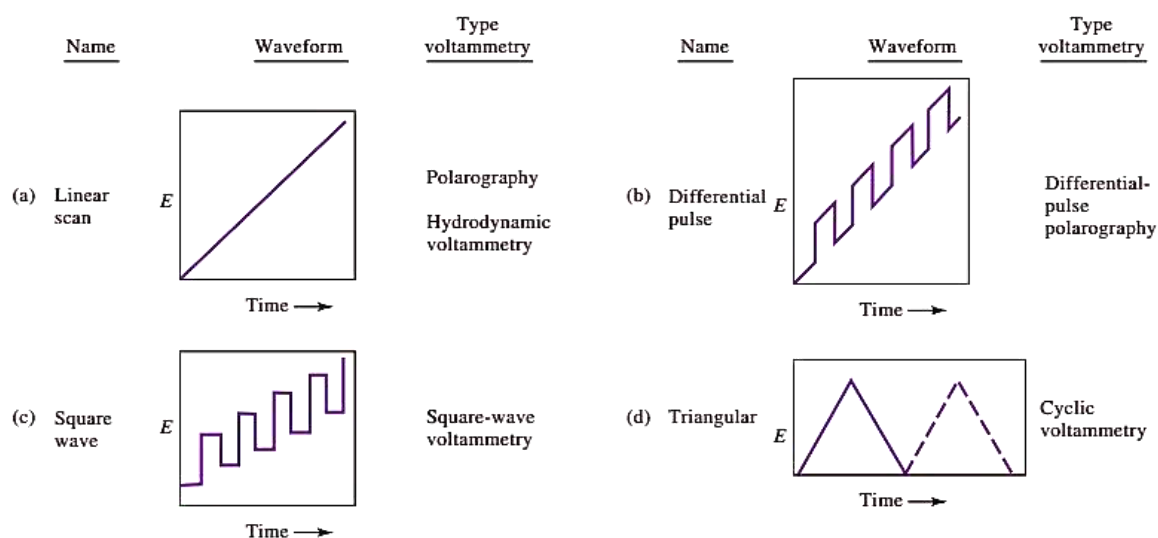
- الوصف: تتضمن تطبيق نبضات جهد قصيرة ومتكررة، قد تكون ذات شكل موجي معين، وتُقاس استجابة التيار خلال أوقات مختلفة من النبضة.
- أنواع النبضات:
- نبضات ذات شكل موجي بسيط، مثل نبضات مربعة أو ذات نبضين.
- يُقاس التيار عند أوقات مختلفة أثناء النبضة، مما يسمح بتحليل التفاعلات بسرعة ودقة أكبر.
- الأهمية: تقلل من تأثير التفاعلات غير المرغوب فيها، وتُستخدم لتحليل التفاعلات السريعة أو لتحسين الحساسية.
- الأشكال الموجية: تظهر في الشكل b١ و c١.

٣. إشارة الجهد الثلاثية (Triangular Wave)

- الوصف: يتم تدوير الجهد بين قيمتين: يبدأ بزيادة خطية إلى قيمة قصوى، ثم ينقص خطياً إلى القيمة الأصلية، بحيث يشكل شكل موجة ثلاثي.
- الخصائص:
- تُكرر الدورة خلال زمن معين، قد يكون من ١٠٠ ثانية أو أقل من ثانية.
- يُقاس التيار خلال كامل دورة الموجة، مما يسمح بتحليل تفاعلات متعددة بسرعة.
- الأهمية: يُستخدم في تقنيات مثل "التحليل الكهربي الدوري" (Differential Pulse Voltammetry) و "التحليل بالتدوير" (Cyclic Voltammetry).
- الأشكال الموجية: موضحة في الشكل d١.

تطبيقات إشارات التحفيز في أنواع الفولتمتري المختلفة:

- أ- **الفولتمتري المسح الخطي:** يستخدم بشكل رئيسي لتحليل التفاعلات الكهروكيميائية على نطاق واسع، خاصة عندما تكون التفاعلات ثابتة أو بطيئة.
- ب- **فولتمتري النبض:** يوفر حساسية عالية وميزات تحليلية ممتازة، خاصة للكشف عن مركبات ذات تفاعلات سريعة أو ذات تركيزات منخفضة.
- ج- **الفولتمتري الدوري (التدويري):** مفيد لدراسة التفاعلات الديناميكية، وتقييم استقرار المادة، وتحليل سلوك الأقطاب مع مرور الزمن.

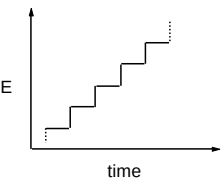
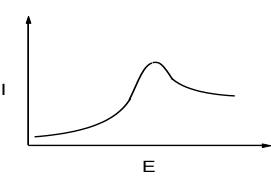
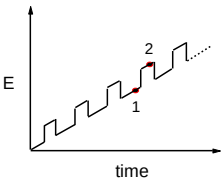
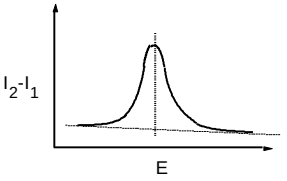
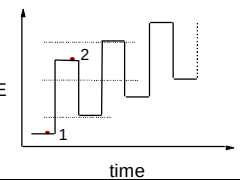
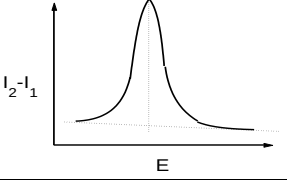
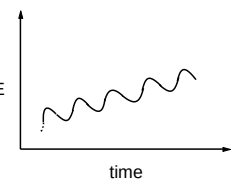
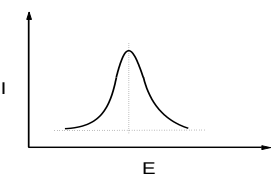
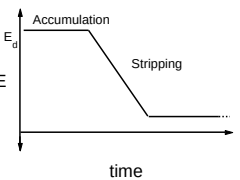
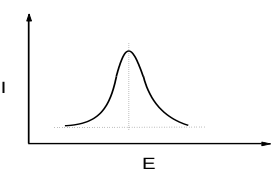
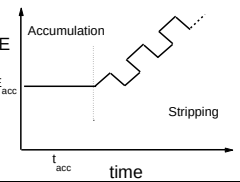
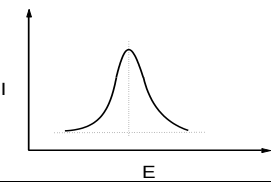
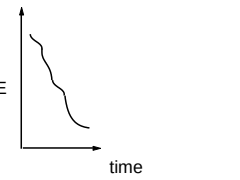
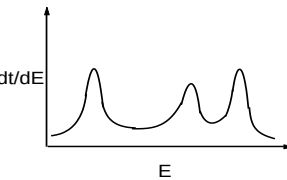


الشكل (١): إشارة الجهد مقابل الزمن المستخدمة في الفولتمتري.

الجدول (١): المعايير الأساسية لتقنيات الاستقطاب والفولتامتري الحديثة

Basic parameters of modern polarographic and voltammetric techniques

Technique	Applied potential program	Current response	Working electrode	LOD
TAST			DME	$\sim 10^{-6}$ M
NPP (NPV)			DME (HMDE)	$\sim 10^{-7}$ M ($\sim 10^{-7}$ M)

SCV			HMDE	$\sim 10^{-7} \text{ M}$
DPP (DPV)			DME (HMDE)	$\sim 10^{-7} \text{ M}$ $\sim 10^{-8} \text{ M}$
SWP (SWV)			DME (HMDE)	$\sim 10^{-8} \text{ M}$ $\sim 10^{-8} \text{ M}$
ACP (ACV)			DME (HMDE)	$\sim 10^{-7} \text{ M}$ ($\sim 10^{-8} \text{ M}$)
ASV a,c,d (CSV) a,b,c,d			HMDE, MFE	$\sim 10^{-10} \text{ M}$ ($\sim 10^{-9} \text{ M}$)
AdSV b,d			HMDE, MFE	$\sim 10^{-11} \text{ M}$ $\sim 10^{-12} \text{ M}$
PSA			MFE	$\sim 10^{-12} \text{ M}$

١١.٢ أدوات الفولتمتري وإعدادات القياس في التحليل الكهربائي الفولتمتري

Voltammetric Instrumentation

تُعد أدوات الفولتمتري من الأجهزة الحيوية في تطبيقات التحليل الكهربائي، حيث تعتمد على قياس الجهد بدقة عالية أثناء مراقبة التيارات الناتجة عن التفاعلات الكهروكيميائية. يتكون نظام القياس من مكونات رئيسية تضمن دقة وموثوقية النتائج، وتتمثل في خلايا كهروكيميائية وأجهزة تحكم متقدمة.

١. الخلية الكهروكيميائية

تتألف من ثلاثة أقطاب رئيسية:

- أ- **قطب العمل (Working Electrode, WE):** هو القطعة التي يتم تطبيق الجهد عليها، وتكون أبعادها صغيرة جدًا، عادةً من ملليمترات أو أقل، لزيادة حساسية التفاعل وتقليل التداخلات غير المرغوب فيها. يُعتمد على مواد مثل الكربون، الذهب، الفضة، أو الزئبق، حسب نوع التحليل.
- ب- **القطب المرجعي (Reference Electrode, RE):** يوفر جهدًا ثابتًا وموثوقًا للمقارنة، ويصنع عادة من مواد ذات استقرار كهروكيميائي عالي مثل قطب الفضة/كلوريد الفضة (Ag/AgCl) أو قطب الكالوميل المشبع (SCE).
- ج- **القطب المقابل (Counter Electrode, CE):** يُستخدم لإكمال الدائرة الكهربائية، وغالبًا يكون من البلاتين أو الكربون، مرئيًا في تمرير التيار المطلوب دون التأثير على التفاعلات الكهروكيميائية الجارية.

٢. وحدة التحكم في الجهد والتيار

تتحكم في تطبيق الجهد على قطب العمل، وتُعد عنصرًا رئيسيًا لضبط التفاعل، سواء يدويًا أو إلكترونيًا عبر برامج متخصصة. تعتمد الأنظمة الحديثة على مضخمات العمليات (Operational Amplifiers) للتحكم الدقيق في شكل الموجة وتوقيت التغيرات، مما يتيح إجراء تجارب متكررة بدرجة عالية من الدقة.

٣. الأجهزة الإضافية

- أ- **نظام إزالة الأكسجين:** يستخدم لتمرير غازات خاملة، مثل النيتروجين أو الأرجون، عبر المحلول لإزالة الأكسجين المذاب، والذي قد يتداخل مع نتائج التحليل.
- ب- **وحدة التحريك:** لضمان توزيع موحد للمحلول حول القطب، مما يعزز من استقرار القياسات.
- ج- **وحدة التحكم في درجة الحرارة:** لضبط درجة حرارة العينة، حيث أن التغير في الحرارة يؤثر بشكل كبير على التيارات والجهود المقاسة.
- د- **برمجيات معالجة البيانات:** تُمكن من تسجيل البيانات، وتحديد معالم التجربة، وتحليل النتائج، مثل حساب جهود نصف الموجة أو التيارات الانتشارية.

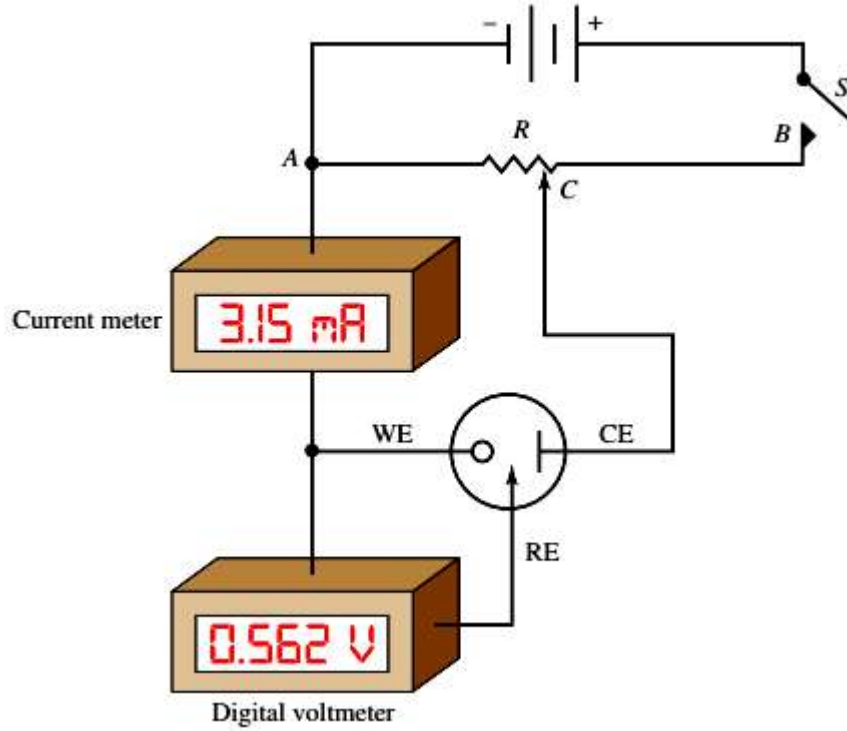
أنظمة القياس الحديثة مقابل الطرق التقليدية

على الرغم من أن الطرق اليدوية تعتمد على أجهزة بسيطة مثل البوتانسات، إلا أن التطور التكنولوجي أدى إلى ظهور أنظمة إلكترونية متقدمة تعتمد على وحدات تحكم وبرمجيات ذكية، تُرسل إشارات التحفيز إلكترونيًا وتقوم بتسجيل التيارات بشكل تلقائي، مما يُعزز من دقة وموثوقية البيانات، ويفتح المجال للقيام بتحليلات معقدة ومتكررة.

مميزات أدوات الفولتمتري الحديثة

- أ- القدرة على التحكم الإلكتروني الدقيق في شكل الموجة وتوقيت التغيرات.
- ب- تسجيل البيانات آليًا وتحليلها بسرعة عالية.
- ج- استخدام خلايا صغيرة الحجم لزيادة الحساسية وتقليل التداخلات.

د- إمكانية التحكم في بيئة التجربة من خلال وحدات درجة الحرارة والتحريك.



الشكل (٢): مقياس جهد يدوي للقياس الفولتاميتر

أ.الميزة (Feature) في أجهزة قياس فولتية مبنية على مُضخّات تشغيلية

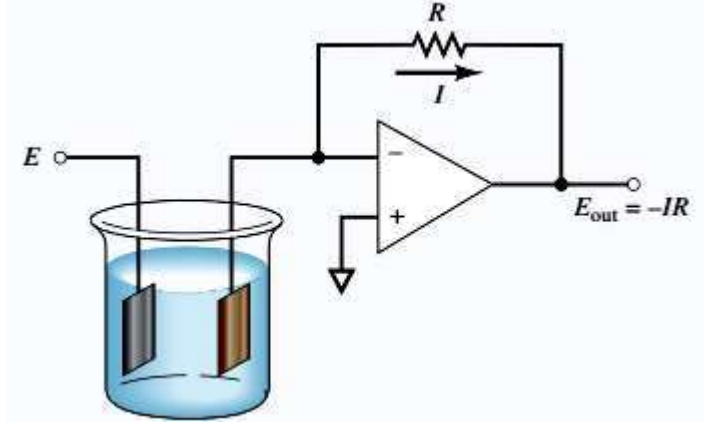
في سياق تقني الفولتميتر، يُعتبر استخدام مضخّات العمليات (Op Amps) عملية مستقلة ومميزة. ومع ذلك، فإن استخدام مضخّات العمليات لا يتمحور فقط حول قياس الفولطية، بل يمكن أيضاً الاستفادة منها لقياس التيارات وتنفيذ مجموعة واسعة من مهام التحكم والقياس في الأنظمة الكهروكيميائية والتحكم الإلكتروني الدقيق. والشكل التالي يقدم فكرة لتنفيذ دائرة مكبر تشغيلي لقياس التيار الفولتميتر. يُظهر هذا الشكل تفصيلاً دقيقاً للدائرة الإلكترونية لمحول التيار إلى جهد (Current-to-Voltage Converter)، وهو ما يُستخدم على نطاق واسع في أدوات الفولتميتر. يتم ربط مصدر جهد ثابت (E) بمنفذ السدادة (J1) لضمان ظروف التشغيل المستقرة، وتحويل التيار (I) من مصدر التيار (I1) إلى جهد تابع فيه.

في الشكل (٣)، يُظهر الدارة الإلكترونية لمحول التيار إلى جهد (Current-to-Voltage Converter)، والذي يُستخدم على نطاق واسع في أدوات الفولتميتر. يتصل مصدر جهد ثابت (E) بأحد أقطاب الخلية الكهروكيميائية، والذي يؤدي إلى توليد تيار (I) عبر الخلية.

بفضل المقاومة العالية جداً لمدخلات مضخّ العمليات، فإن جميع التيار المار عبر الخلية يمر تقريباً عبر المقاومة R إلى مدخل المضخ، حيث يتم قياس الجهد الناتج (E_{out}). يُعبر عن العلاقة بين الجهد والتيار كالتالي:
العلامة السالبة تظهر نتيجة لطبيعة عمل مضخّ العمليات، حيث إن جهد الخرج يجب أن يكون في الاتجاه المعاكس لجهد السقوط عبر المقاومة R لضمان أن يكون فرق الجهد بين مدخلي المضخ (الذي يُمثل قطبي الخلية) قريباً من الصفر. وبإعادة ترتيب المعادلة نحصل على:

$$I = - \frac{E_{out}}{R}$$

وبذلك، فإن التيار المار في الخلية هو مباشرةً موجب العلاقة مع جهد الخرج، ويُمكن حسابه بسهولة من خلال قياس قيمة E_{out} ومعرفة قيمة المقاومة R . يُطلق على هذا النوع من الدوائر اسم محول التيار إلى جهد (-Current-to-Voltage Converter)، وهو أداة أساسية في قياس التيارات الصغيرة جدًا في التحليل الكهروكيميائي.



الشكل (٣) :

دائرة مكبر تشغيلي لقياس التيار
الفولتميتر.

ب. نظام التحكم الإلكتروني الثلاثي الأقطاب (Potentiostat):

يمكن بناء نظام تلقائي ثلاثي الأقطاب باستخدام مضخمات العمليات، كما يُوضح في الشكل (٤) في هذا النظام، يُربط دائرة قياس التيار من الشكل (٣) مع مجموعة من المضخمات لتحقيق التحكم الدقيق في الجهد والتيار، والتحكم في التفاعلات الكهروكيميائية.

(١) يُوصل قطب العمل (الذي يُقاس عنده التفاعل) إلى مدخل مضخم العمليات (op amp C)، والذي يُراقب التيار المار عبر الخلية.

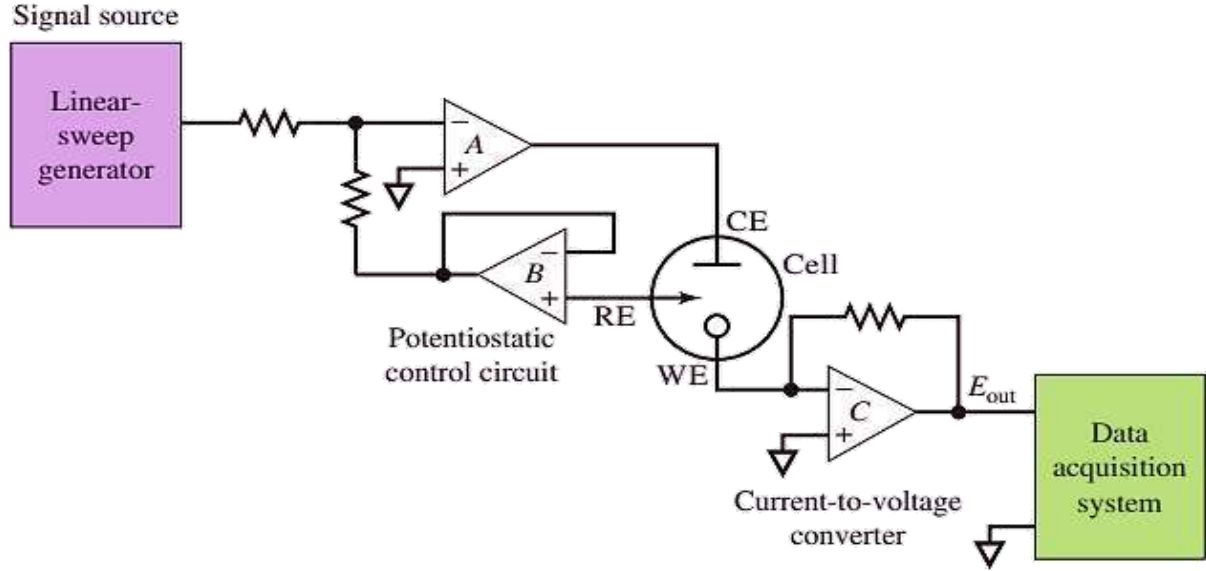
(٢) يُستخدم قطب مرجعي (Reference Electrode) متصل بجهاز مراقب جهد (Voltage Follower) يعمل بواسطة مضخم العمليات (op amp B)، والذي يضمن أن جهد القطبية المرجعية يُقاس بدقة دون إحداث تيارات غير مرغوب فيها، نظرًا لخصائصه كمُتابع جهد (Buffer).

(٣) يُرجع خرج مضخم B إلى مدخل مضخم A، الذي يُتحكم في تيار الخلية ويوفر الاستجابة اللازمة للحفاظ على فرق الجهد بين قطب العمل والمرجع عند القيمة المحددة بواسطة مولد الجهد الخطّي (Linear Sweep Generator).

(٤) في عملية التشغيل، يقوم مولد الجهد بتغيير الجهد بين القطب المرجعي وقطب العمل بشكل تدريجي ومنظم، كما هو موضح في الشكل -a1، بينما يُراقب مضخم C التيار الناتج. يُمثل جهد الخرج من مضخم C، والذي يُعبر عن التيار I، البيانات التي تُسجل أو تُعالج إلكترونياً بواسطة الحاسوب لتحليل النتائج وعرضها بشكل دقيق.

وهذه التقنية تُعد من الأدوات الأساسية في التحليل الكهروكيميائي المتقدم، حيث تُمكن من قياس التيارات الصغيرة جدًا بدقة عالية، وتوفير تحكم وتحليل تلقائي للعملية، مما يعزز من موثوقية ودقة البيانات العلمية التي يتم الحصول عليها. يتألف النظام من ثلاثة أقطاب رئيسية:

- **القطب العامل (Working Electrode, WE):** هو الموقع الذي يحدث فيه التفاعل الكهروكيميائي المراد دراسته. يُحكم بواسطة دائرة التحكم لضبط جهدا بالنسبة للقطب المرجعي.
- **القطب المرجعي (Reference Electrode, RE):** يوفر جهد مرجعي ثابت ودقيق، يُستخدم لضبط جهد قطب العمل دون أن يتأثر التيار المار من خلاله، مما يضمن استقرار القياسات.
- **القطب المقابل (Counter Electrode, CE):** يكمل الدائرة الكهربائية وينتج تمرير التيار اللازم لإحداث التفاعلات الكهروكيميائية على قطب العمل.



الشكل (٤): البوتانستات الإلكتروني ثلاثي الأقطاب المستخدم في التحليل الكهروكيميائي، وتحتوي الخلية ثلاثية الأقطاب على قطب عامل (WE)، وقطب مرجعي (RE)، وقطب مُعاكس (CE).

وظيفة الدائرة:

تتسم المقاومة الكهربائية في دائرة التحكم التي تحتوي على القطب المرجعي بأنها عالية جداً (تتجاوز 10^{11} أوم)، مما يعني أن التيار الذي يمر عبرها يُعد ضئيلاً جداً، ويُعتبر تقريباً معدوماً. نتيجة لذلك، فإن التيار المار من مصدر الجهد يمر بشكل حصري عبر قطب المقابل إلى قطب العمل، بدون أن يستهلك التيار عبر الدائرة المرجعية. تعمل دائرة التحكم على ضبط التيار بحيث يحافظ على فرق الجهد بين قطب العمل والمرجع عند قيمة معينة يحددها مولد الجهد الخطي (Linear Voltage Generator). يُحقق ذلك عن طريق مضخم العمليات (op amp A) الذي يُشغل للتحكم في التيار، بحيث يُعادل الجهد بين قطب العمل والمرجع القيمة المطلوبة، ويُحافظ على أن يكون جهد قطب العمل قريباً من الأرض (نظرياً "مشارك افتراضي" أو Virtual Ground) عبر مضخم العمليات C، الذي يُعمل كمُتابع جهد (Voltage Follower).

مبادئ التشغيل الأساسية:

- أ- **التحكم في الجهد:** يُحدد مولد الجهد خطياً الجهد بين القطب المرجعي وقطب العمل، ويُغيره تدريجياً حسب البرنامج التجريبي.

ب- **التحكم في التيار:** يُعد مضخم العمليات A مسؤولاً عن تمرير التيار اللازم لتحقيق الجهد المحدد، مع ضبطه تلقائيًا للحفاظ على استقرار التفاعل.

ج- **القياس:** يُسجل جهد الخرج من المضخم C، والذي يُعبر عن التيار المار، بواسطة نظام جمع البيانات (Data Acquisition System). يُمثل هذا التيار التفاعل الكهروكيميائي ويُعبر عنه كدالة زمنية.

ملاحظة مهمة:

- **المتغير المستقل:** في هذا النوع من التجارب، المتغير الذي يتم التحكم فيه بشكل مستقل هو جهد قطب العمل بالنسبة للقطب المرجعي، وليس جهد قطب العمل أو المقابل بالنسبة لبعضهما البعض.

- **القطب العامل:** يُحافظ على جهد قطب العمل قريباً من الأرض (الجهد الافتراضي المشترك)، مما يُبسط حسابات التفاعل ويُحسن من استقرار القياس.

هذه التقنية تُستخدم بشكل واسع في دراسات التحليل الكهروكيميائي، خاصة في قياس التفاعلات التي تتطلب تحكماً دقيقاً في الجهد، حيث يُمكن من خلاله دراسة سلوك المادة عند جهد معين، وتسجيل تيارات صغيرة جداً بدقة عالية، مع تحكم وتكرار في ظروف التجربة.

ج. الأقطاب العاملة في الفولتمتري (Working Electrodes)

تتعدد أشكال وأنواع الأقطاب العاملة المستخدمة في قياسات الفولتمتري، وتُصنع غالباً بأشكال مسطحة صغيرة من موصلات تُثبت في قضيب من مادة غير تفاعلية، مثل تفلون (Teflon) أو كلف (Kel-F)، الذي يُدمج فيه سلك موصل للاتصال. يعتمد اختيار المادة وشكل القطب على نوع التحليل وخصائص المادة المدروسة.

مواد الأقطاب العاملة:

- ١) **المعادن النبيلة:** مثل البلاتين أو الذهب، والتي تتميز بمقاومة عالية للتآكل، ويمكن استخدامها في ظروف الأحماض أو القلوية.
 - ٢) **الكربون:** مثل معجون الكربون، ألياف الكربون، الجرافيت المقطوع حرارياً (Pyrolytic Graphite)، الكربون الزجاجي، الماس، أو أنابيب الكربون النانوية؛ وتُستخدم لأنها تقدم إمكانيات متعددة وتتسم بقيم جهد واسعة.
 - ٣) **المواد أشباه الموصلات:** مثل أكاسيد القصدير أو الإنديوم، التي تُستخدم في تطبيقات معينة نظراً لخصائصها الإلكترونية.
 - ٤) **الأقطاب المطلية بالزنك:** حيث يُغلف السطح بطبقة من الزنك، وتُستخدم بشكل واسع في الفولتمتري لعدة أسباب، منها مدى الجهد السلبي الكبير الذي يمكن أن يتحملة، وميزة تكوين الأملاح (Amalgams) مع معادن أخرى، مما يبسط التحليل الكيميائي.
- النطاقات المحتملة للأقطاب في المحاليل المائية:**
- أ- **الحدود الموجبة:** تتأثر بحدوث أكسدة الماء وتكوين الأكسجين الجزيئي، وتزداد مع زيادة التيارات الناتجة عن ذلك.

ب- **الحدود السالبة:** تنجم عن تقليل الماء لإنتاج الهيدروجين، وتكون أكثر اتساعاً مع أقطاب الزئبق بسبب خاصية الإفراط في الجهد (Overvoltage) المرتفعة للهيدروجين على سطح الزئبق.

الأقطاب الزئبقية (Mercury Working Electrodes):

- سبب الاستخدام الواسع: بسبب مدى الجهد السلبي الكبير، وميزة تكوين الأملاح (Amalgams) مع العديد من المعادن، مما يُسهل العمليات الكيميائية.
- أنواع الأقطاب الزئبقية:

- (١) **الطبقة الزئبقية على قضيب:** تُكوّن عن طريق ترسيب الزئبق على قطب قرصي.
- (٢) **قطب الزئبق المعلق (Hanging Mercury Drop Electrode, HMDE):** يتكون من أنبوب صغير يُملأ بالزئبق، ويُطلق الزئبق بواسطة مكبس دقيق يتحكم في حجم القطرة، مما يسمح بتكرارية عالية في تكوين القطع ذات المساحات المتساوية تقريباً (حتى $\pm 5\%$).

الأقطاب الدقيقة (Microelectrodes):

- أ- **الخصائص:** تتكون من أسلاك أو ألياف معدنية صغيرة (٥-١٠٠ ميكرومتر)، مدمجة داخل زجاج مُعالج، مع نهاية مصقولة بشكل مرآة.
- ب- **الأنواع:** مصنوعة من الكربون، البلاتين، الذهب، أو الفضة، ويمكن دمج مواد أخرى إذا كانت متوفرة كالألياف أو أسلاك وتُشكل ختمًا جيدًا مع الإيبوكسي.
- ج- **الأبعاد:** عادةً بطول حوالي ٧.٥ سم وقطر خارجي حوالي ٤ ملم.
- د- **الاهتمام الحديث:** هناك اهتمام متزايد باستخدام الأقطاب الميكروية ذات الأبعاد في الميكرومتر، والتي توفر مزايا عديدة على الأقطاب التقليدية، مثل استجابة أسرع، وخصوصية أعلى، وإمكانات في قياس التيارات الصغيرة جدًا.

مميزات الأقطاب الميكروية (Microelectrodes):

- (١) **الاستجابة الزمنية:** أسرع، بسبب حجمها الصغير.
- (٢) **الدقة والانتقائية:** أعلى، لكونها تُقرب من ظروف الحالة الحديثة.
- (٣) **التطبيقات المستقبلية:** تتيح دراسة العمليات عند مستويات جهد وتيار أدق، وتستخدم في الدراسات البيولوجية، والطب، وعلوم المواد، حيث تتطلب قياسات دقيقة جدًا في بيئات معقدة.

د. الأقطاب المعدلة (Modified Electrodes):

يُعد تطوير الأقطاب المعدلة من أبرز الاتجاهات الحديثة في الكيمياء الكهربائية، حيث يتم تحسين أداء الأقطاب التقليدية من خلال تعديل سطحها بمواد أو طبقات معينة لتحقيق وظائف محددة، أو لزيادة الحساسية والانتقائية، أو لتسهيل التفاعلات الكهروكيميائية^[٣١٢].

³¹²For more information, see R. W. Murray, "Molecular Design of Electrode Surfaces," in *Techniques in Chemistry*, Vol. 22, W. Weissberger, founding ed., New York: Wiley, 1992; A. J. Bard, *Integrated Chemical Systems*, New York: Wiley, 1994.

أنواع التعديلات ووظائفها:

- أ- الترسيب غير العكوس (Irreversible Adsorption): حيث يتم تطبيق مواد ذات وظائف خاصة تُلصق سطح القطب وتحسن من خصائص التفاعل.
- ب- الارتباط التساهمي (Covalent Bonding): حيث يتم ربط مكونات معينة بشكل دائم على السطح، مما يحسن من استقرار أو وظيفة القطب.
- ج- طلاء بطبقات بوليمرية أو مواد أخرى: يُستخدم لتعديل خصائص السطح، مثل تحسين الانتقائية أو مقاومة التآكل.

التطبيقات الرئيسية للأقطاب المعدلة:

١. التحفيز الكهروكيميائي (Electrocatalysis):

- أ- يُستخدم الأقطاب المعدلة لتحسين عمليات الاختزال أو الأكسدة، مثلاً تقليل الأكسجين إلى الماء، وهو أمر مهم في خلايا الوقود والبطاريات.
- ب- يُمكن تعديل الأقطاب لتحسين كفاءتها وتقليل استهلاك الطاقة، أو لتحقيق تفاعلات محددة بشكل انتقائي.

٢. الأجهزة الكهروكيميائية التفاعلية (Electrochromic Devices):

- تستخدم الأقطاب المعدلة لتغيير اللون عند عمليات الأكسدة والاختزال، وتُستخدم في الشاشات، النوافذ الذكية، والمرآة التفاعلية.

٣. الأجهزة الإلكترونية الجزيئية (Molecular Electronic Devices):

- تُدرس الأقطاب المعدلة لتطوير ديودات، ترانزستورات، وأجهزة إلكترونية صغيرة تعتمد على التفاعلات الكهروكيميائية على المستوى الجزيئي.

٤. الحساسات التحليلية (Analytical Sensors):

- تُعد من أهم التطبيقات، حيث تُعدل الأقطاب لتكون انتقائية لمادة أو مجموعة وظيفية معينة، مما يحسن من حساسية ودقة القياسات التحليلية.

أنواع الأقطاب المعدلة حسب الشكل والتعديل:

الأقطاب التجارية المعدلة:

- يُمكن تعديل أقطاب تجارية جاهزة، مثل الأقطاب المصنوعة من الزجاج الكربوني، الذهب، أو غيرها، عبر تطبيق مواد كيميائية محددة على سطحها لتحقيق الوظائف المطلوبة.

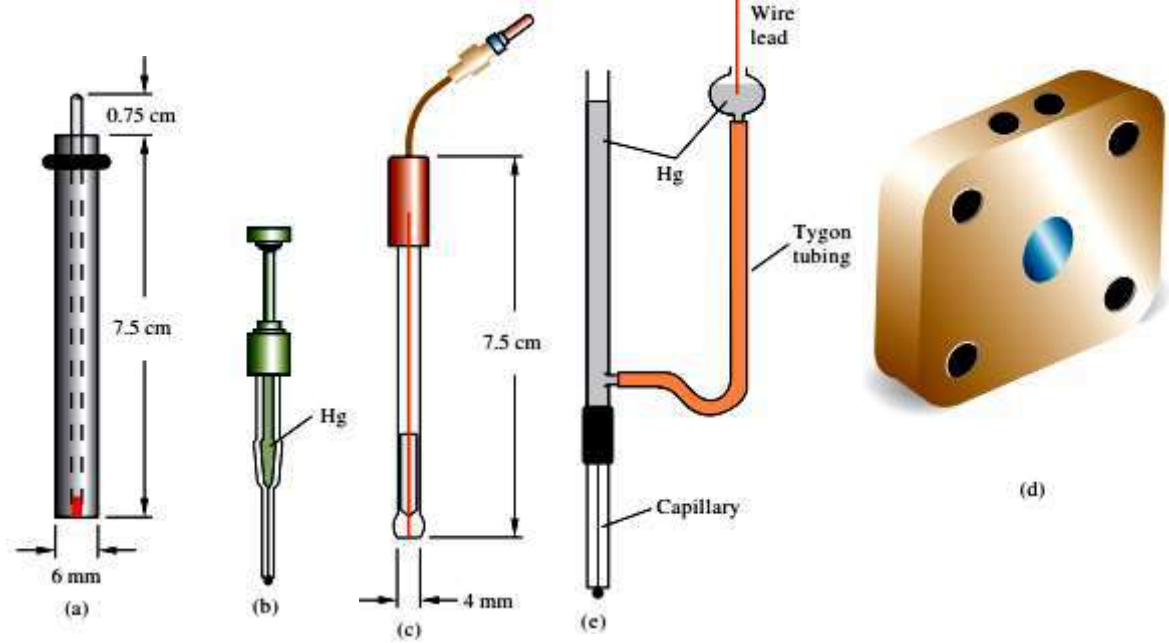
أمثلة على الأقطاب التجارية والأقطاب المعلقة بزئبق:

الشكل d٥: قطب العمل من نوع الساندويش (Sandwich-type):

- يُصنع من مادة بولي إيثر (Polyether) مثل PEEK، وهو متوفر بأحجام مختلفة (٣ مم، ٦ مم، أو مصفوفات متعددة). يُستخدم في قياسات الفولتمترية أو الأمبيرومترية في تيارات التدفق ويمكن أن يُصنع من مواد متنوعة، مثل الزجاج الكربوني، معجون الكربون، الذهب، النحاس، النيكل، أو البلاتين.

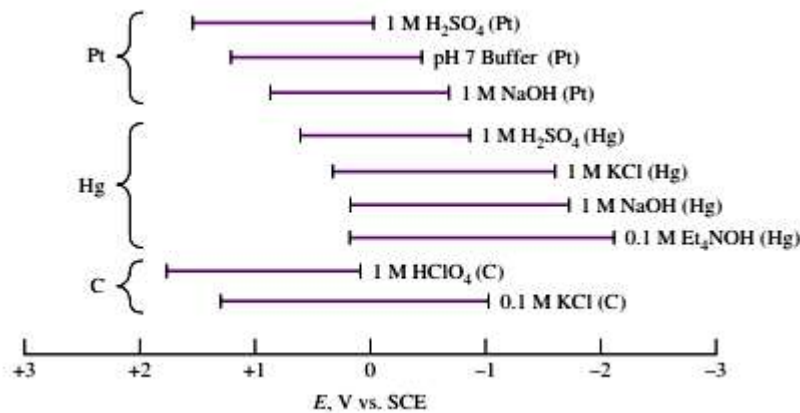
الشكل ٥: قطب الزئبق المعلق (Dropping Mercury Electrode, DME):

- يُستخدم في التجارب البولاروجرافية القديمة، ويتكون من أنبوب نانوي من أنابيب الزئبق يُطلق منها قطرات صغيرة بشكل دوري، كل منها يُشكل سطحًا نظيفًا ومتجددًا. و يُعد مفيدًا لأنه يسمح بقياس تيارات دقيقة مع سطح نظيف ومتجدد باستمرار، وهو مهم جدًا للحساسية والدقة في القياسات.



شكل (٥): بعض الأنواع الشائعة من الأقطاب الكهربائية الفولتية التجارية. (أ) قطب كهربائي قرصي. (ب) قطب كهربائي معلق على شكل قطرة زئبقية (HMDE). (ج) قطب كهربائي دقيق. (د) قطب كهربائي تدفقي على شكل شطيرة. (هـ) قطب كهربائي زئبقي متساقط (DME).

من إنتاج شركة : Bioanalytical Systems, Inc., West Lafayette, IN.



شكل (٦): نطاقات الجهد

لثلاثة أنواع من الأقطاب

الكهربائية في مختلف

المحاليل الداعمة.

A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., New York: Wiley, 2001, back cover

أهمية وتطبيقات الأقطاب المعدلة والمخصصة:

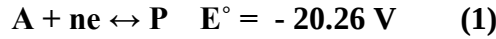
- الانتقائية:

- يمكن تصميم الأقطاب لتكون حساسة لمواد معينة، مثلاً استشعار أنواع محددة من الأيونات أو الجزيئات العضوية.

- التحكم في التفاعلات: تُستخدم لتسريع أو تحسين تفاعلات معينة، أو لتوفير ظروف مواتية لعمليات التحليل.
- الدراسات البيولوجية والطبية: تُستخدم في قياسات فيزيولوجية، مثل قياس مستويات الأكسجين، أو المركبات العضوية في الأنسجة والسوائل الحيوية.

١١.٣ المنحنيات الفولتامترية Voltammograms

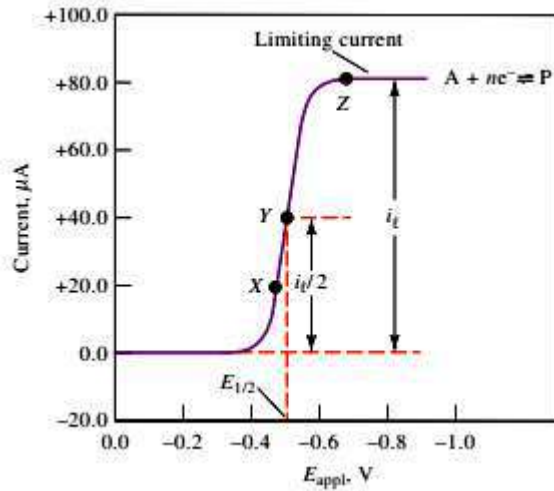
تُعتبر الـ voltammograms، أو المنحنيات الفولتامترية، أحد الأدوات الأساسية في التحليل الكهروكيميائي، حيث تمثل العلاقة بين التيار المار عبر القطب الكهربائي والجهد المطبق عليه خلال عملية التحليل. وفقاً للتقاليد الأمريكية، يُنظر إلى التيارات الكاثودية، التي تحدث عند تقليل المادة، على أنها موجبة، بينما التيارات الأنودية، التي تتبع عملية الأكسدة، تُحسب كقيم سالبة. لذلك، يُرسم المنحنى بحيث يكون التيار الموجب في الجزء العلوي من الرسم، والتيار السالب في الجزء السفلي، مع ترتيب محور الجهد بحيث يتجه من الجهد الأكثر إيجابية على اليسار إلى الأكثر سلبية على اليمين، وهو ترتيب يعتمد على ممارسات تاريخية في المجال. في الشكل النموذجي الذي يُعرض في هذا السياق، يتضح أن المنحنى هو نوع من الموجة، يُعرف بالموجة الفولتامترية الخطية، والتي تتسم بشكل هلال أو شبيه بالموجة، وتُسمى أيضاً موجة فولتامترية. يظهر فيها التيار عند تطبيق جهد متغير خطياً على القطب، والذي يُسمى عادةً الجهد الخاضع للقياس، حيث يُبدأ بجهد معين ويزداد أو ينقص بشكل مستمر. في هذا المثال، يُفترض أن القطب المستخدم هو قطب الزئبق، الذي يُستخدم بشكل تقليدي في القياسات البولاروجرافية، ويكون متصلاً بمصدر جهد يُحركه مُولد جهد خطي. ويُعتبر التفاعل الكيميائي الذي يحدث في هذا النوع من التجارب هو تفاعل اختزال المادة A إلى P، والذي يُعبر عنه عادةً بالتفاعل العكسي:



ويُفترض أن الجهد القياسي لهذا التفاعل هو (-0.26 V). مع ذلك، تُغفل الشحنات على المادة، ويُفترض أن الظروف مثالية، بحيث يكون التفاعل عكسياً ومرتبباً بشكل مباشر بالجهد المطبق. تتميز المنحنيات الفولتامترية بشكلها المميز، حيث يظهر ارتفاع حاد يليه استقرار عند قيمة التيار، وهو ما يُسمى التيار المحدود أو تيار الحد، والذي يُعتبر من أهم المفاهيم في التحليل الكهروكيميائي. يُعبر عن التيار المحدود بأنه التيار الذي يمكن أن يصل إليه التفاعل عند نقطة معينة، ويكون عادةً متناسباً مع تركيز المادة المُحللة، بحيث يُعطى بالعلاقة:

$$i_l = k_{CA} \quad (2)$$

حيث (cA) هو تركيز المادة، و (k) هو ثابت يعتمد على ظروف التجربة. يُعد هذا العلاقة أساساً في التحليل الكمي، حيث يمكن من خلالها حساب تركيز المادة بناءً على التيار المقاس. أما نقطة نصف الموجة، والتي تُرمز إليها بـ ($E_{1/2}$)، فهي الجهد المقابل للتيار الذي يساوي نصف التيار المحدود. وتُعد هذه القيمة مهمة لأنها تعطي ارتباطاً وثيقاً بالجهد القياسي للتفاعل، على الرغم من أنها غالباً ما تكون غير مساوية تماماً له، خاصة بعد تصحيحها بقيمة جهد المرجع المستخدم، مثل جهد مرجع كالوميل الراكدة، الذي يُقارب 0.242 فولت. تُستخدم نقطة نصف الموجة في تحديد مكونات المحلول بشكل دقيق، إذ تُمثل عادةً إشارة إلى نوع المادة أو التفاعل الذي يحدث.



الشكل (٧): مخطط الفولتميتر الخطي (Linear-sweep or linear-scan voltammogram)

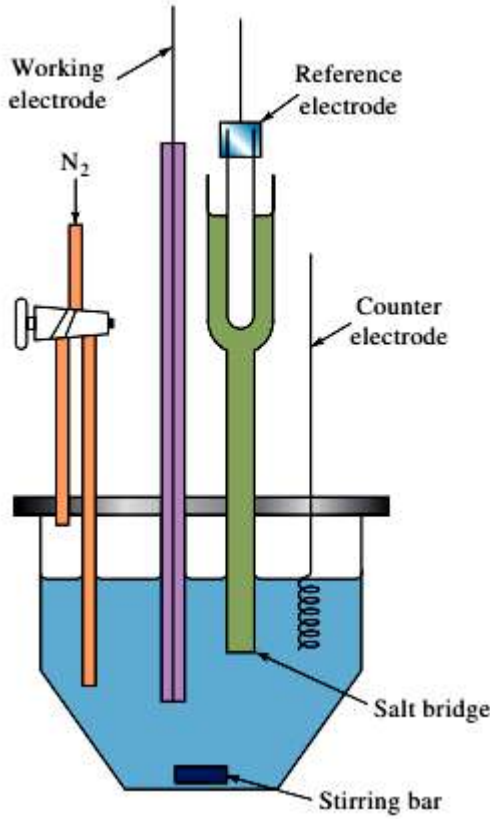
تمثيل بياني يوضح استجابة التيار عند تطبيق جهد متغير خطياً على قطب كهروكيميائي، بهدف دراسة تفاعل الاختزال أو الأكسدة لمادة معينة، يُطلق عليها عادةً اسم «المُحلل» أو «النوع الافتراضي». في هذا المخطط، يُظهر المنحنى شكلاً هلالياً أو موجياً يتسم بارتفاع حاد يبدأ عند نقطة معينة، ويصل إلى تيار محدود، يُعرف بـ«التيار المحدود» أو (i_l) يُعد التيار المحدود من الخصائص الأساسية في الفولتميتر، حيث يكون عادةً متناسباً مع تركيز المادة المُحللة، ويمكن الاعتماد عليه في التحليل الكمي، أي لتحديد كمية المادة في العينة. أما نقطة نصف الموجة، المعروفة بـ($E_{1/2}$)، فهي القيمة من الجهد عندها يكون التيار مساوياً لنصف التيار المحدود. يُستخدم هذا المنحنى بشكل رئيسي في التعرف النوعي على المادة، حيث يُعطي إشارة إلى نوع المادة أو التفاعل الذي يحدث. ويُذكر أن جهد التطبيق عند نقطة نصف الموجة يُعتبر مرتبطاً ارتباطاً وثيقاً بالجهد القياسي للتفاعل، ويُعد أداة مهمة لتحديد نوع المادة في التحليل النوعي.

بالإضافة إلى ذلك، يُمكن تحقيق قياسات أكثر دقة وسرعة عندما يكون هناك حركة مستمرة ومنتظمة للمادة أو للقطب، وهو ما يُعرف بالفولتميتر الهيدروديناميكي، حيث يُحرك السائل أو القطب أثناء القياس بشكل ثابت. يُعد هذا النوع من الفولتميتر مفيداً جداً، لأنه يُسهل الحصول على استجابات متكررة وموثوقة، ويُرکز هذا الفصل بشكل خاص على تطبيقاته في هذا المجال. بهذا الشكل، يُمكن فهم أن المنحنيات الفولتمترية ليست فقط أدوات لعرض البيانات، وإنما تعكس تفاعلات كيميائية محددة، وتوفر معايير دقيقة للتحليل الكمي والنوعي للمركبات في المحاليل، مع إمكانيات واسعة لتحسين الحساسية والانتقائية باستخدام تقنيات متقدمة مثل الفولتميتر الهيدروديناميكي.

الفولتميتر الهيدروديناميكي Hydrodynamic Voltammetry

تُجرى الفولتميتر الهيدروديناميكي بعدة طرق مختلفة. في إحدى الطرق، يُحرك المحلول بشكل عنيف أثناء تواصله مع قطب عمل ثابت، حيث يُستخدم محرك مغناطيسي عادي لتحقيق التموج المستمر للمحلول، كما هو موضح في الشكل ٨. يُعد هذا الأسلوب من الطرق التقليدية، حيث يتيح التموج المستمر للمحلول تحسين التفاعلات الكهروكيميائية وزيادة استجابة التيار. أما النهج الآخر فهو يتمثل في تدوير القطب العامل بسرعة عالية ثابتة داخل المحلول، وهو ما

يوفر حركة مستمرة وفعالة للتموج، كما يُعد هذا الأسلوب أكثر دقة وفعالية في التحكم في معدل التمدج، ويُستخدم بشكل واسع في تطبيقات التحليل الكمي والدقيق.



الشكل (٨): خلية ثلاثية الأقطاب للفولتمتري

الهيدروديناميكي (A three-electrode cell for hydrodynamic voltammetry)

وبموجب ذلك، يقترب جزء التيار الذي يُنقل بواسطة المادة المُحللة من الصفر، مما يؤدي إلى أن يكون معدل هجرة المادة باتجاه القطب ذو الشحنة المعاكسة تقريبًا غير متأثر بالجهد المطبق. هذا يعزز من دقة وموثوقية القياسات، إذ يصبح نقل المادة إلى سطح القطب أكثر اعتمادًا على الانتشار وليس على الإزاحة، وبالتالي يُمكن الحصول على نتائج أكثر استقرارًا وموثوقية في التحليل الكهروكيميائي. وتشمل عمليات نقل الكتلة الانتشار والهجرة والحمل الحراري.

١١.٣.١ أنماط التركيز على أسطح الأقطاب الكهربائية Electrode Surfaces

خلال هذه المناقشة، ضع في اعتبارك أن تفاعل القطب الموضح في المعادلة ١ يحدث عند قطب كهربائي في محلول A يحتوي أيضًا على فائض من إلكترونات داعم. افترض أن التركيز الابتدائي لـ A هو cA بينما تركيز الناتج P يساوي صفرًا. افترض أيضًا أن تفاعل الاختزال سريع وقابل للعكس، بحيث تُعطى تركيزات A و P في غشاء المحلول المجاور مباشرةً للقطب الكهربائي في أي لحظة بواسطة معادلة نيرنست:

$$E_{appl} = E_A^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{C_P^0}{C_A^0} - E_{ref} \quad (3)$$

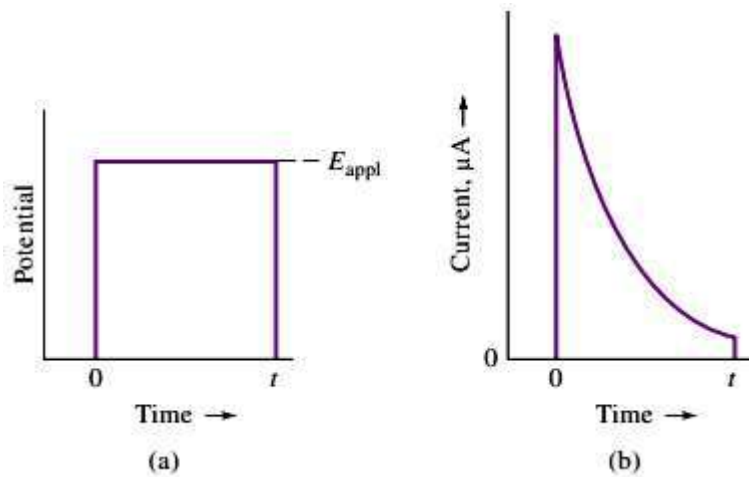
حيث أن (E_{appl}) هو الجهد بين قطب العمل والقطب المرجعي، و (C_P^0) و (C_A^0) هما التركيزات المولارية للمادة P و A في طبقة رقيقة من المحلول عند سطح القطب فقط. وافترض أيضاً أن القطب صغير جداً، بحيث أن التحليل الكهربائي، على مدى فترات زمنية قصيرة، لا يغير تركيز المحلول في الكتلة الرئيسية بشكل ملحوظ. ونتيجة لذلك، فإن تركيز A في الكتلة الرئيسية للمحلول (C_A^0) يبقى ثابتاً أثناء التحليل الكهربائي، كما أن تركيز P في الكتلة الرئيسية للمحلول يظل، لأغراض عملية، صفراً (أي $C_P \approx 0$).

١.٣.٢ ملفات تعريف الأقطاب الكهربائية المستوية في المحاليل غير المحركة

Profiles for Planar Electrodes in Unstirred Solutions

قبل وصف سلوك القطب في هذا المحلول تحت ظروف الهيدروديناميكا، من المفيد أن ندرس ما يحدث عندما يُطبَّق جهد على قطب مسطح، في غياب الحمل أو التمدد—أي في محلول غير محرك أو غير محرك بالحمل. تحت هذه الظروف، يحدث نقل المادة إلى سطح القطب بواسطة الانتشار فقط. افترض أن جهد الإثارة يُطبَّق على القطب العامل لمدة زمنية (t_s) ، كما هو موضح في الشكل a. وافترض أيضاً أن (E_{appl}) كبير بما يكفي بحيث تكون نسبة $(\frac{C_P^0}{C_A^0})$ في المعادلة ٣ تساوي ١٠٠٠ أو أكثر. في ظل هذا الشرط، يُختزل تركيز A عند سطح القطب، عملياً، فوراً إلى الصفر، أي $(C_A^0 \rightarrow 0)$.

الاستجابة الحالية لهذا الإشارة ذات الخطوة، كما هو موضح في الشكل b، تبدأ بارتفاع مفاجئ إلى قيمة الذروة اللازمة لتحويل كل مادة A الموجودة في الطبقة السطحية من المحلول إلى P. ثم يُسهَم الانتشار من الكتلة الرئيسية للمحلول في جلب المزيد من A إلى الطبقة السطحية، حيث يحدث مزيد من الاختزال. ومع ذلك، فإن التيار المطلوب للحفاظ على تركيز A عند المستوى المطلوب، وفقاً للمعادلة ٣، ينخفض بسرعة مع مرور الوقت، لأن A يتعين عليه أن يسافر مسافات أكبر وأكبر ليصل إلى الطبقة السطحية حيث يمكن اختزاله. وبالتالي، كما هو مبين في الشكل b، ينخفض التيار بسرعة بعد ارتفاعه الأولي، مما يعكس تراجع عملية التفاعل نتيجة لانخفاض تركيز المادة المتفاعلة عند سطح القطب.



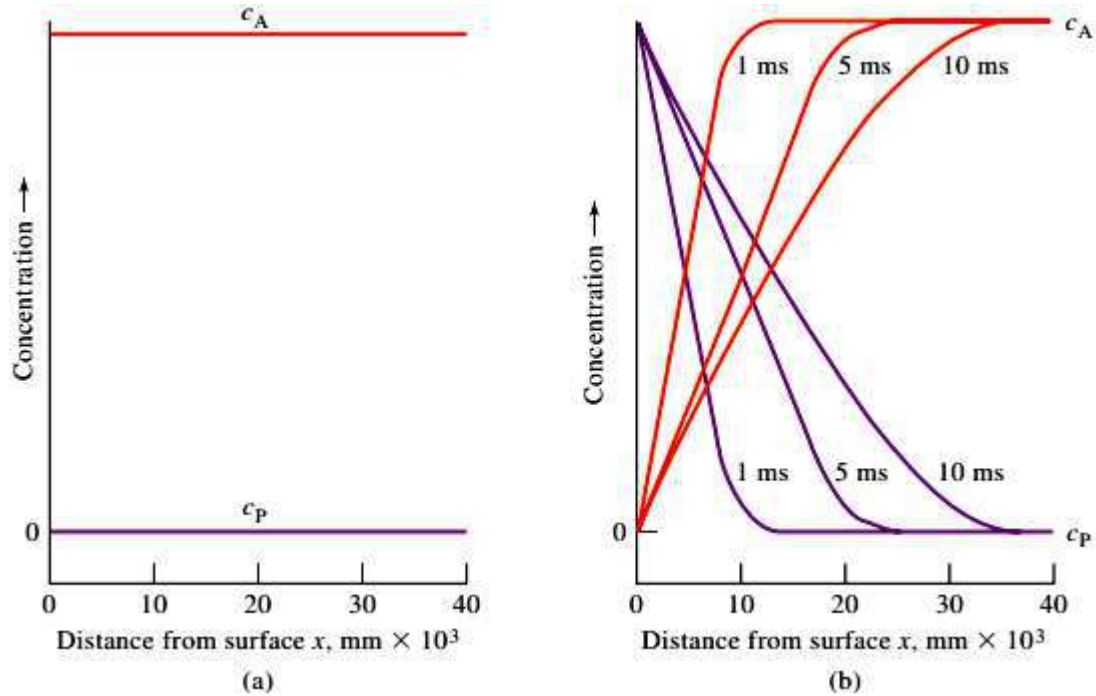
الشكل (٩): استجابة التيار لجهد متدرج على قطب مسطح في محلول غير محرك (a) Current response to a stepped potential for a planar electrode in an unstirred solution

الشكل (١٠) يُظهر ملفات التركيز لكل من A و P بعد ٠، ١، ٥، و ١٠ ملي ثانية من التحليل الكهربائي في النظام قيد المناقشة. في هذا المثال، يتم تمثيل تراكيز A (المسمى C_A) و P (المسمى C_P) كدوال للمسافة من سطح القطب. يظهر الرسم البياني على اليسار أن المحلول كان متجانساً قبل تطبيق الجهد المتدرج، حيث كانت تراكيز A عند مستوى (C_A) عند سطح القطب وفي الكتلة الرئيسية للمحلول أيضاً، في حين أن تركيز P كان صفراً في كلا المنطقتين.

بعد مرور ملي ثانية واحدة على تطبيق الجهد، تغيرت ملفات التركيز بشكل دراماتيكي. عند سطح القطب، تم تقليل تركيز A إلى قيمة تقريبية للصفر، بينما زاد تركيز P وأصبح يساوي تقريباً التركيز الأصلي C_A . عند الابتعاد عن السطح، يزداد تركيز A، أي (C_P)، بشكل خطي مع المسافة ويقترب من قيمة (C_A) عند حوالي ٠.٠١ ملم من السطح. في ذات المنطقة، يحدث انخفاض خطي في تركيز P. كما هو موضح في الشكل، مع مرور الوقت، تمتد تدرجات التركيز هذه أبعد فأبعد في عمق المحلول. والتيار (i) المطلوب لإنتاج هذه التدرجات يتناسب مع ميل الأجزاء المستقيمة من الخطوط الصلبة في الشكل ١٠b، أي،

$$i = nFAD_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right) \quad (4)$$

حيث أن (i) هو التيار بوحدة الأمبير، و (n) هو عدد المولات من الإلكترونات لكل مول من المادة التحليلية، و (F) هو الفاراداي، و (A) هو مساحة سطح القطب بوحدة السنتيمتر مربع، و (D) هو معامل الانتشار للمادة A بوحدة السنتيمتر مربع في الثانية، و (C) هو تركيز المادة A بوحدة المول لكل سنتيمتر مكعب.



شكل (10):

أنماط مسافة التركيز أثناء الاختزال المتحكم فيه بالانتشار لـ A لإعطاء P عند قطب كهربائي مستوي. (أ) ينطبق على ٥ فولت. (ب) ينطبق على النقطة Z في الشكل. الوقت المنقضي: ١ و ٥ و ١٠ ملي ثانية

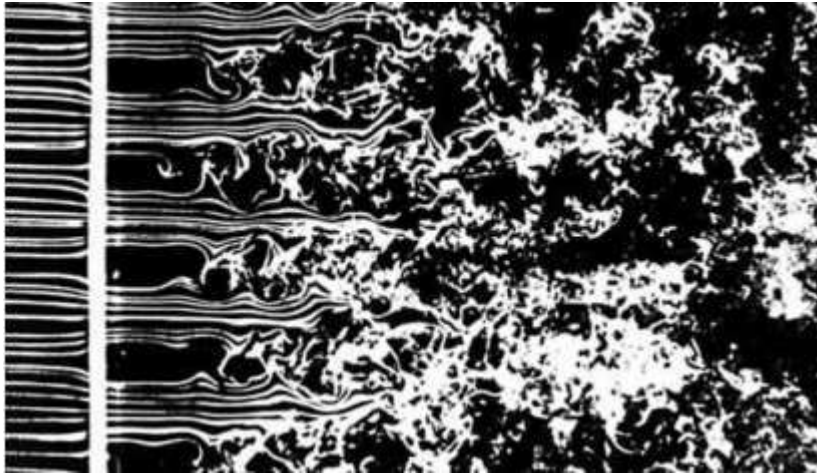
كما هو موضح في الشكل السابق، فإن هذه الميالات (أي $(\frac{\partial C_A}{\partial x})$) تصبح أصغر مع مرور الوقت، وكذلك التيار. يُطلق على حاصل ضرب $(D_A(\frac{\partial C_A}{\partial x}))$ اسم التدفق (flux)، وهو عدد المولات من المادة A التي تتجه نحو القطب في وحدة الزمن لكل وحدة مساحة، أي أن التدفق يمثل معدل انتقال المادة إلى سطح القطب عبر الانتشار. من غير العملي الحصول على التيارات الحدية باستخدام الأقطاب المسطحة في المحاليل غير المحركة، لأن التيارات تتناقص باستمرار مع مرور الوقت مع تراجع ميل ملفات التركيز، مما يجعل من الصعب قياس التيارات الحدية الثابتة أو المستقرة في هذه الحالة.

١.٣.٣ ملفات الأقطاب في المحاليل الممزوجة *Profiles for Electrodes in Stirred Solutions*

الآن، النظر في ملفات التركيز والمسافة عندما يتم إجراء الاختزال الموضح في القسم السابق على قطب مغمور في محلول يتم تحريكه بقوة. لفهم تأثير التحريك، يجب أن نطور تصورًا لنماذج تدفق السائل في محلول مخلط يحتوي على قطب مسطح صغير. يمكن تحديد نوعين من التدفق اعتمادًا على سرعة التدفق المتوسطة، كما هو مبين في الشكل ١١.

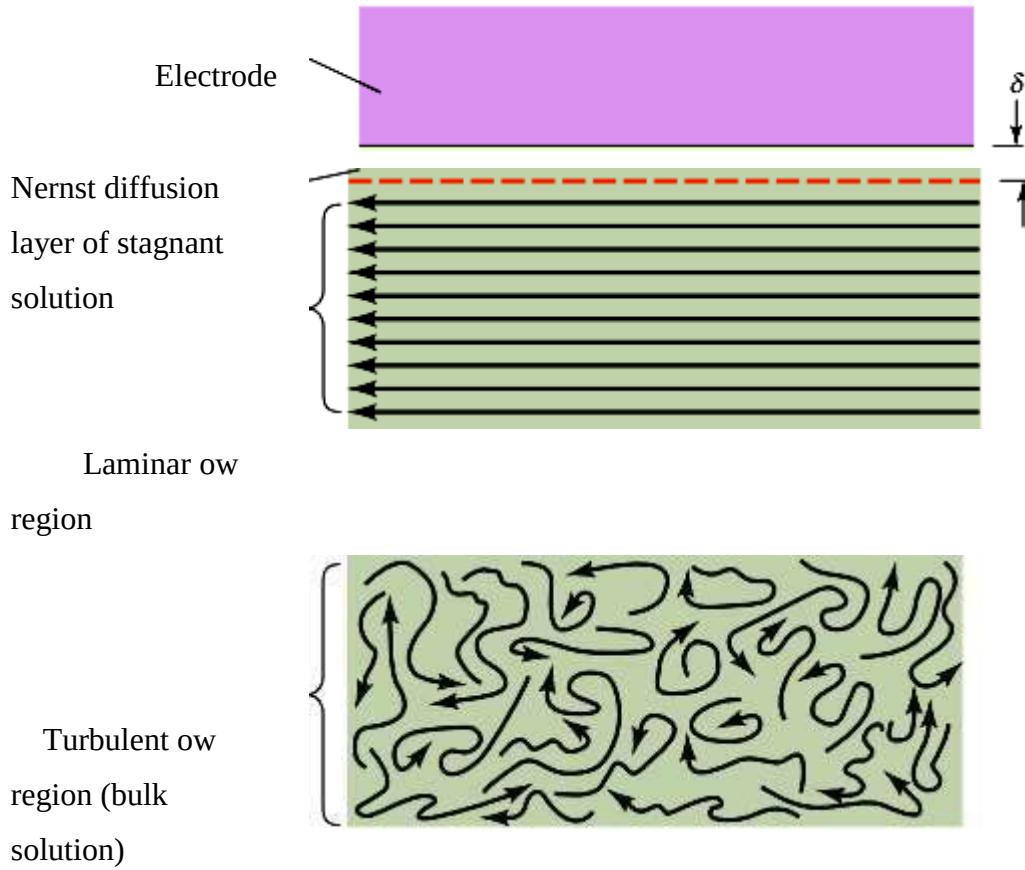
- التدفق اللامنحى (الطبقي) يحدث عند سرعات تدفق منخفضة وله حركة ناعمة ومنتظمة، كما هو موضح على اليسار في الشكل.

- التدفق الاضطرابي، من ناحية أخرى، يحدث عند سرعات عالية ويتميز بحركة غير منتظمة ومتقلبة، كما هو موضح على اليمين.



شكل (١١): تصور أنماط التدفق في مجرى متدفق. يتحول التدفق المضطرب، الموضح على اليمين، إلى تدفق صفائحي مع انخفاض متوسط السرعة إلى اليسار. في التدفق المضطرب، تتحرك الجزيئات بشكل متعرج وغير منتظم، وتوجد دوامات ودوامات في الحركة. أما في التدفق الصفائحي، فتصبح خطوط التدفق ثابتة مع انزلاق طبقات السائل فوق بعضها البعض بشكل منتظم [٣١].

³¹³ From An Album of Fluid Motion, assembled by Milton Van Dyke, No. 152, photograph by Thomas Corke and Hassan Nagib, Stanford, CA: Parabolic Press, 1982



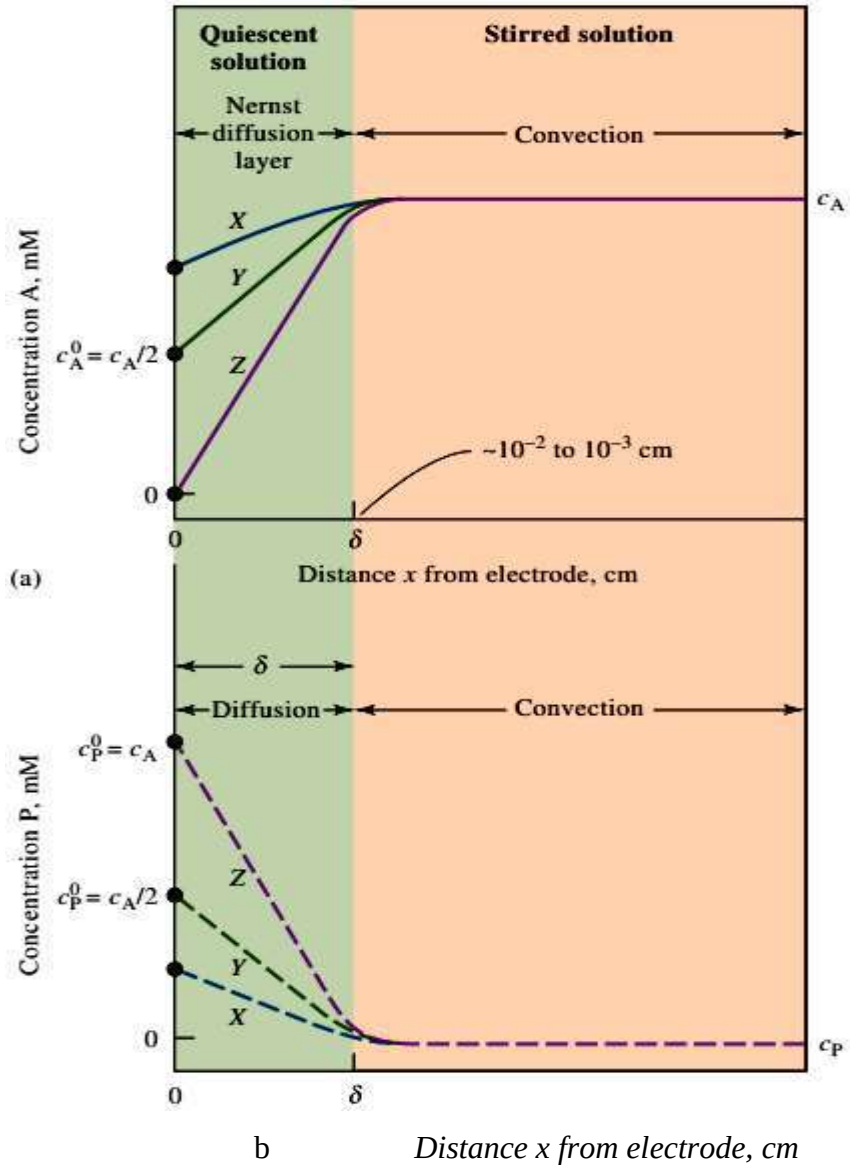
شكل (12): أنماط التدفق والمناطق ذات الأهمية بالقرب من القطب العامل في الفولتمتر الهيدروديناميكي.

في خلية كهربائية مغلقة، يوجد منطقة من التدفق الاضطرابي في كتلة المحلول بعيداً عن القطب، ومنطقة من التدفق اللامنى بالقرب من القطب. تمثل هذه المناطق في الشكل ١٢.

في منطقة التدفق اللامنى، تنزل طبقات السائل بجانب بعضها البعض في اتجاه مواز لسطح القطب. وقريب جداً من القطب، وعلى بعد دسم من السطح، تؤدي قوى الاحتكاك إلى ظهور منطقة تكون فيها سرعة التدفق تقريباً صفر.

الطبقة الرقيقة من المحلول في هذه المنطقة تُعرف بطبقة الانتشار النرنسية (*Nernst diffusion layer*). فقط داخل طبقة الانتشار النرنسية الساكنة تتغير تراكيز المادة المتفاعلة والنااتجة كدوال للمسافة من سطح القطب، وتكون هناك تدرجات في التركيز. بمعنى آخر، في مناطق التدفق اللامنى والاضطرابي، يحافظ الحمل الحراري على تركيز المادة A عند قيمته الأصلية، وعلى تركيز P عند مستوى منخفض جداً.

يعرض الشكل 13 مجموعتين من ملفات التركيز لكل من A و P عند ثلاث جهود موضحة X ، Y ، و Z .



شكل (١٣): ملفات تعريف التركيز عند واجهة القطب/المحلول أثناء التحليل الكهربائي $A + ne \leftrightarrow P$ من محلول مُحرك لـ A . انظر الشكل المعني بالجهود المقابلة للمنحنيات X و Y و Z .

في الشكل ١٣، يُقسم المحلول إلى منطقتين:

- أ- المنطقة الأولى تشكل غالبية المحلول، وتتضمن كل من منطقتي التدفق الاضطرابي واللامنحي الموضحتين في الشكل ١٢، حيث يتم نقل المادة بواسطة الحمل الميكانيكي الناتج عن المخلط. وتكون تراكيز A في هذه المنطقة عند (c_A) ، بينما يكون (c) تقريباً صفراً.
- ب- المنطقة الثانية هي طبقة الانتشار النرنسية، وتقع مباشرة بجانب سطح القطب، وتبلغ سمكها (d) سم. عادةً، يتراوح (d) بين (10^{-2}) و (10^{-3}) سم، اعتماداً على كفاءة التحريك ولزوجة السائل. داخل طبقة الانتشار الثابتة، يتم النقل بواسطة الانتشار فقط، تماماً كما هو الحال مع المحلول غير المخلط. ومع ذلك، مع وجود المحلول المخلط، يقتصر الانتشار على طبقة ضيقة من السائل، والتي حتى مع مرور الوقت، لا يمكن أن

تمتد إلى ما لا نهاية داخل المحلول. ونتيجة لذلك، تظهر التيارات المستقرة التي تتحكم فيها عملية الانتشار بعد وقت قصير من تطبيق جهد كهربائي.

١.٤.١ تيارات الفولتمترية (Voltammetric Currents)

يعتمد التيار عند أي نقطة في التحليل الكهربائي الذي تم مناقشته للتو على معدل نقل المادة A من الحافة الخارجية لطبقة الانتشار إلى سطح القطب. نظرًا لأن ناتج التحليل الكهربائي P يبتعد عن السطح ويُزال في النهاية بواسطة الحمل الحراري (الكونفكشن)، فإن التيار المستمر ضروري للحفاظ على تراكيز السطح المطلوبة وفقًا لمعادل نرنست. ومع ذلك، يضمن الحمل الحراري تدفقًا ثابتًا من المادة A عند حافة طبقة الانتشار. لذلك، فإن التيار الثابت الناتج يعتمد على الجهد المطبق. ويعد هذا التيار مقياسًا كمياً لمدى سرعة وصول المادة A إلى سطح القطب، ويُعطى بواسطة $\frac{\partial C_A}{\partial x}$ ، حيث (x) هو المسافة بالسنتيمتر من سطح القطب.

لاحظ أن $\frac{\partial C_A}{\partial x}$ في المعادلة ٤ هو ميل ملفات التركيز في الجزء الأول من الملفوفة المبينة في الشكل ١٣، ويمكن تقريب هذه الميول بواسطة $(C_A - C_A^0)$. عندما يكون هذا التقريب صحيحًا، فإن المعادلة 4 تُصبح كالتالي:

$$i = \frac{nFAD_A}{\delta} (C_A - C_A^0) \quad (5)$$

حيث أن الثابت $\frac{nFAD_A}{\delta}$ ، توضح المعادلة ٥-٢١ أنه عندما يصبح (C_A^0) أصغر نتيجة لجهد تطبيقي أكبر سالب، فإن التيار يزداد حتى يقترب تركيز المادة على السطح من الصفر، وعندها يصبح التيار ثابتًا ومستقلًا عن الجهد المطبق. وبالتالي، عندما يقترب $(C_A^0 \rightarrow 0)$ ، يصبح التيار هو التيار الحدي (i_l) ، وتُختصر المعادلة ٥ إلى:

$$i_l = \frac{nFAD_A}{\delta} C_A = k_A C_A \quad (6)$$

يعتمد الوصول إلى المعادلة ٦-٦ على نموذج مبسط جدًا لطبقة الانتشار، حيث يُنظر إلى الحد الفاصل بين الطبقتين المتحركة والثابتة كحافة محددة بوضوح يتوقف عندها النقل بالحمل الحراري ويبدأ الانتشار. ومع ذلك، فإن هذا النموذج المبسط يوفر تقريبًا معقولًا للعلاقة بين التيار والمتغيرات التي تؤثر عليه.

١.٤.١.١ علاقات التيار/الجهد للتفاعلات العكسية Current/Voltage Relationships for Reversible Reactions

لتطوير معادلة للمنحنى السيني الموضح في الشكل ٧، استبدل المعادلة ٦ في المعادلة ٥ وأعد ترتيبها، معطياً:

$$C_A^0 = \frac{i_t - i}{k_A} \quad (7)$$

يمكن أيضاً التعبير عن تركيز P على السطح من حيث التيار باستخدام علاقة مماثلة للمعادلة ٥، أي،

$$i = - \frac{nFAD_p}{\delta} (C_p - C_p^0) \quad (8)$$

حيث تنتج علامة الطرح من الميل السالب لملف تركيز P. لاحظ أن D هو الآن معامل انتشار P. ولكن كما ذكرنا سابقاً، يقترب تركيز P من الصفر في معظم المحلول طوال عملية التحليل الكهربائي، وبالتالي، عندما تكون $C_P \approx 0$ ،

$$i = - \frac{nFAD_P C_P^0}{\delta} = k_P C_P^0 \quad (9)$$

حيث $k_P = nAD_P/\delta$ وبإعادة الترتيب تعطي:

$$C_P^0 = \frac{i}{k_P} \quad (10)$$

يؤدي استبدال المعادلتين ٧ و ١٠ في المعادلة ٣، بعد إعادة الترتيب، إلى:

$$E_{appl} = E_A^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{k_A}{k_P} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{i}{i_t - i} - E_{ref} \quad (11)$$

عندما يكون $i_t/2 = i$ ، فإن المصطلح الثالث على الجانب الأيمن من هذه المعادلة يساوي صفراً، وبحسب التعريف، فإن E_{appl} هو جهد نصف الموجة، أي،

$$E_{appl} = E_{1/2} = E_A^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{k_A}{k_P} - E_{ref} \quad (12)$$

يؤدي استبدال هذا التعبير في المعادلة ١١ إلى الحصول على تعبير للفولتامتوغرام في الشكل ٧:

$$E_{appl} = E_{1/2} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{i}{i_t - i} \quad (13)$$

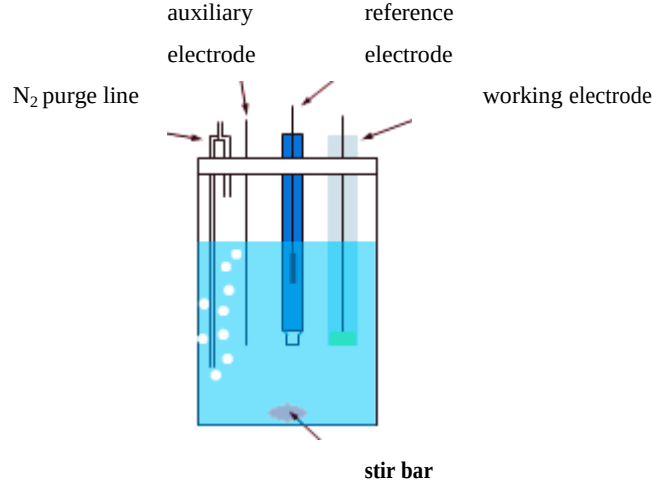
في كثير من الأحيان، تكون النسبة $\frac{k_A}{k_P}$ في المعادلة ١١ وفي المعادلة ١٢ قريبة من الواحد، لذا بالنسبة للأنواع A

$$E_{1/2} \approx E_A^0 - E_{ref} \quad (14)$$

١١.٤.٢ علاقات التيار/الجهد للتفاعلات غير العكسية for Irreversible Reactions

العديد من عمليات القطب في الفولتметрия، خاصة تلك المرتبطة بالأنظمة العضوية، تكون غير عكسية، مما يؤدي إلى موجات طويلة المدى وأقل تحديداً. لوصف هذه الموجات بشكل كمي، يلزم إضافة مصطلح آخر في المعادلة 12 يتضمن طاقة التنشيط للتفاعل، ليأخذ في الحسبان kinetics العملية عند القطب. على الرغم من أن الجهود النصفية للموجة (half-wave potentials) للردود غير العكسية عادةً تظهر بعض الاعتماد على التركيز، إلا أن تيارات

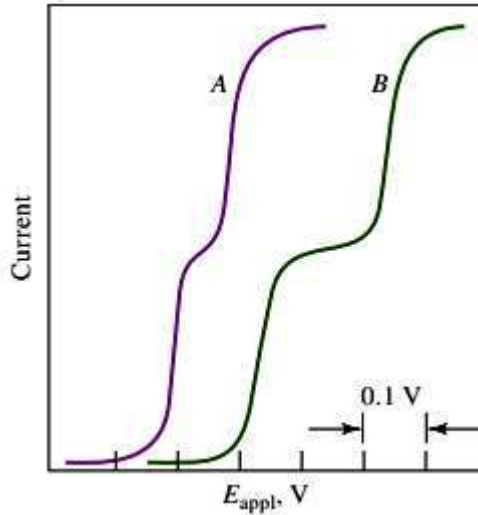
الانتشار تبقى خطية بالنسبة للتركيز. لذلك، فإن العمليات غير العكسية يمكن تكيفها بسهولة للتحليل الكمي، بشرط توفر معايير معايرة مناسبة.



الشكل (١٤): خلية كهروكيميائية نموذجية لقياس الفولتمتري

١١.٤.٣ منحنيات الفولتمتري لمخاليط المتفاعلات Voltammograms for Mixtures of Reactants

عادةً، تتصرف المتفاعلات في خليط بشكل مستقل عن بعضها عند القطب العامل. لذلك، يكون الفولتمغرام لمزيج هو ببساطة مجموع الموجات لكل مكون على حدة. يعرض الشكل ١٥ فولتمغرامات لمزيجين مكونين. تختلف الجهود النصفية للمتفاعلين بحوالي ٠.١ فولت في المنحنى أ، وبحوالي ٠.٢ فولت في المنحنى ب.



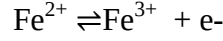
شكل (١٥): مخططات الجهد الكهربائي لمخاليط ثنائية المكونات. تختلف جهود نصف الموجة بمقدار ٠.١ فولت في المنحنى أ، و ٠.٢ فولت في المنحنى ب.

ملاحظة مهمة، أن فولتمغرام واحد يمكن أن يسمح بتحديد كمي دقيق لاثنتين أو أكثر من الأنواع، بشرط وجود فرق كافٍ بين جهود نصف الموجة المتعاقبة للسماح بتقييم التيارات الانتشارية لكل نوع على حدة. وعمومًا، يتطلب الأمر فرق جهد حوالي ٠.١ إلى ٠.٢ فولت إذا كانت المادة الأكثر سهولة في الاختزال تخضع لعملية اختزال إلكتروني؛ ويحتاج الفرق إلى حوالي ٠.٣ فولت على الأقل إذا كانت عملية الاختزال الأولى تتم بواسطة إلكترون واحد.

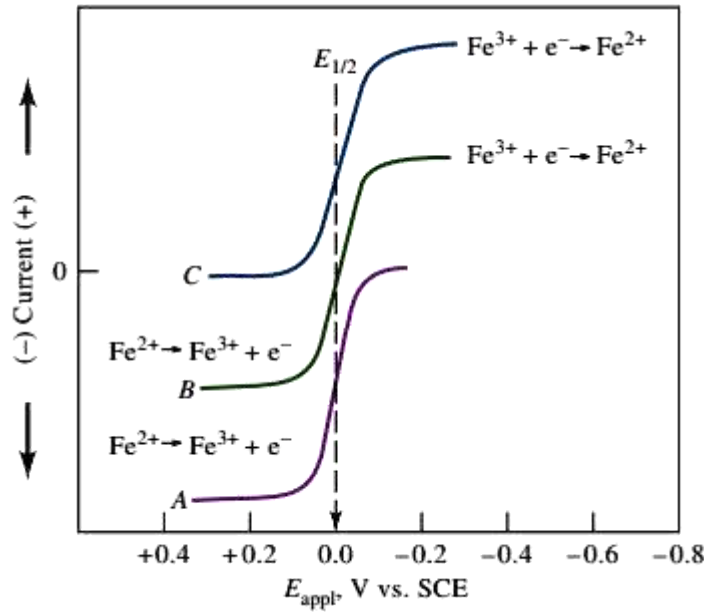
١١.٤.٤ الفولتمغرامات الأنودية والمختلطة بين الأنود والكاثود Anodic and Mixed

Anodic/Cathodic Voltammograms

يتم ملاحظة موجات أنودية وكذلك موجات كاثودية في الفولتمترية. كمثال على موجة أنودية، يُظهر المنحنى أ في الشكل ١٦، حيث تكون تفاعل القطب هو أكسدة الحديد (II) إلى الحديد (III) في Presence أي وجود أيون الستريت. يُلاحظ تيار حدي عند حوالي ١٠.١ فولت (مقابل SCE)، ويعود ذلك إلى نصف التفاعل:



عندما يتم جعل الجهد أكثر سلبية، يحدث انخفاض في التيار الأنودي؛ وعند حوالي -٠.٢ فولت، يصبح التيار صفراً لأن أكسدة أيون الحديد (II) قد توقفت. يمثل المنحنى ج الفولتمغرام لمحلل من الحديد (III) في نفس الوسط، حيث تظهر موجة كاثودية ناتجة عن اختزال الحديد (III) إلى الحديد (II). ويُلاحظ أن جهد الموجة النصفية يتطابق مع ذلك للموجة الأنودية، مما يدل على أن أكسدة واختزال نوعي الحديد هما عكسيان تماماً عند القطب العامل. أما المنحنى ب، فهو فولتمغرام لمزيج من الحديد (II) والحديد (III) بكمية متساوية من حيث المولارية. الجزء من المنحنى الذي يقع أسفل خط التيار الصفري يتوافق مع أكسدة الحديد (II)؛ ويتوقف هذا التفاعل عند جهد مطابق يساوي جهد الموجة النصفية. الجزء العلوي من المنحنى ناتج عن اختزال الحديد (III).

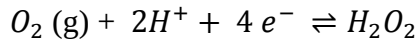


شكل (١٦): السلوك الفولتمغرافي للحديد (II) والحديد (III) في وسط الستريت

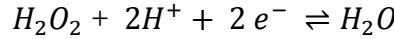
- المنحنى أ: الموجة الأنودية لمحلل تكون فيه تركيزات الحديد (II) تساوي ($c\text{Fe}^{2+} = 1.3 \times 10^{-4}$) مولار.
- المنحنى ب: الموجة التي تتضمن تفاعلاً أنودياً وكاثودياً لمحلل تكون فيه تركيزات الحديد (II) والحديد (III) متساوية، أي ($c\text{Fe}^{2+} = c\text{Fe}^{3+} = 0.5 \times 10^{-4}$) مولار.
- المنحنى ج: الموجة الكاثودية لمحلل تكون فيه تركيزات الحديد (III) تساوي ($c\text{Fe}^{3+} = 1.3 \times 10^{-4}$) مولار.

١١.٤.٥ موجات الأكسجين Oxygen Waves

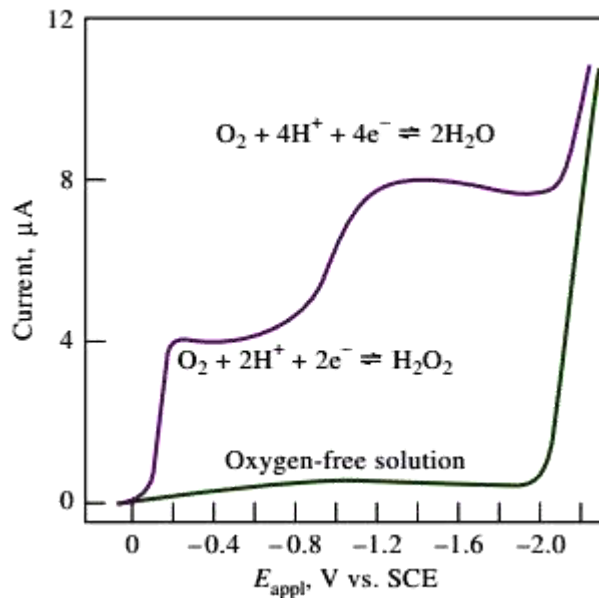
الأكسجين المذاب يُختزل بسهولة عند القطب العامل. كما هو موضح في الشكل ١٧، يُظهر محلل مائي مشبع بالهواء موجتين مميزتين للأكسجين. الأولى ناتجة عن اختزال الأكسجين إلى بيروكسيد الهيدروجين:



وعند جهد أكثر سلبية، يمكن لبيروكسيد الهيدروجين أن يُختزل أكثر ليُصبح ماء:



وبما أن كلا التفاعلين هو اختزال يتطلب إلكترونين، فإن الموجتين تكونان من نفس الارتفاع. تُعد القياسات الفولتغرافية وسيلة مريحة وشائعة لتحديد الأكسجين المذاب في المحلول. ومع ذلك، فإن وجود الأكسجين غالبًا ما يتداخل مع تحديد دقيق للأنواع الأخرى. لذلك، عادةً ما يكون إزالة الأكسجين الخطوة الأولى في الإجراءات الأنواعية (الأمبيرومترية). يمكن إزالة الأكسجين عن طريق تمرير غاز خامد (غير تفاعلي)، وغالبًا النيتروجين، عبر محلول العينة لبضع دقائق (عملية التبخير أو التجفيف). كما يتم تمرير تيار من نفس الغاز فوق سطح المحلول أثناء التحليل لمنع إعادة امتصاص الأكسجين. المنحنى في الجزء السفلي من الشكل ١٧ هو فولتغرام لمحلول خالٍ من الأكسجين.



الشكل (١٧): فولتغرام لعملية اختزال الأكسجين في محلول كلوريد البوتاسيوم ٠.١ مولارية مشبع بالهواء. المنحنى السفلي يمثل محلول كلوريد البوتاسيوم ٠.١ مولارية حيث تم إزالة الأكسجين عن طريق تمرير النيتروجين خلال المحلول.

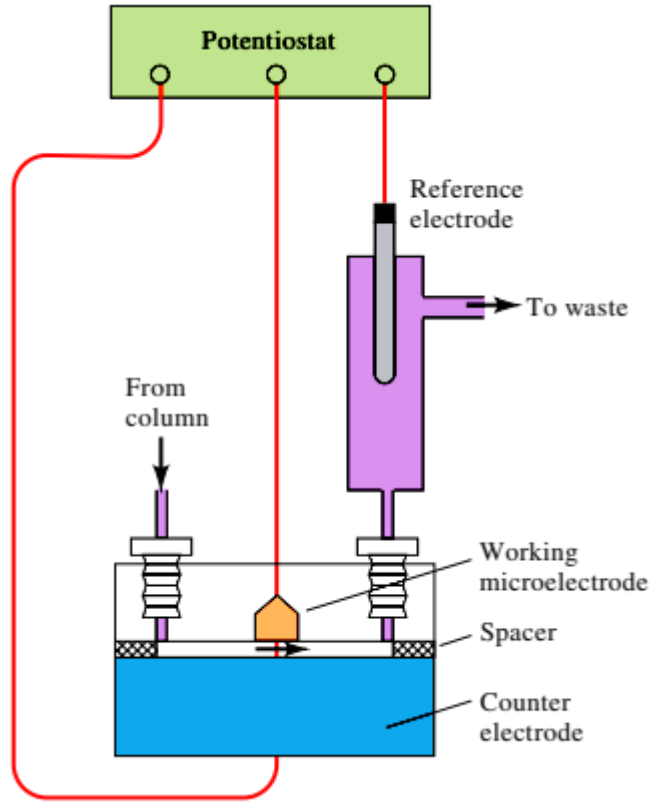
١١.٤.٦ أجهزة الكشف الفولتغرافي في الكروماتوغرافيا وتحليل التدفق السريع

Voltammetric Detectors in Chromatography and Flow Injection Analysis

يُستخدم الفولتميغرام الديناميكي المائي على نطاق واسع للكشف وتحديد المركبات أو الأيونات القابلة للأكسدة أو الاختزال التي تم فصلها بواسطة الكروماتوغرافيا السائلة أو التي يتم إنتاجها بواسطة طرق إدخال التدفق. يُستخدم في هذه التطبيقات خلية ذات طبقة رقيقة، كما هو موضح بشكل تخطيطي في الشكل ١٨. عادةً ما يكون قطب العمل في هذه الخلايا مدمجًا في جدار كتلة عازلة مفصولة عن قطب المقابل بواسطة فاصل رفيع، كما يظهر. حجم هذه الخلية يكون عادةً بين ٠.١ و ١ مليلتر.

يتم تطبيق جهد كهربائي يتوافق مع منطقة التيار المحدود للمواد التحليلية بين قطب العمل وقطب مرجعي من فضة/كلوريد الفضة، الموجود في الاتجاه التالي من الكاشف.

كما يوجد خمس تكوينات مختلفة لقطب العمل، تتيح هذه التكوينات تحسين حساسية الكاشف تحت ظروف تجريبية متنوعة.

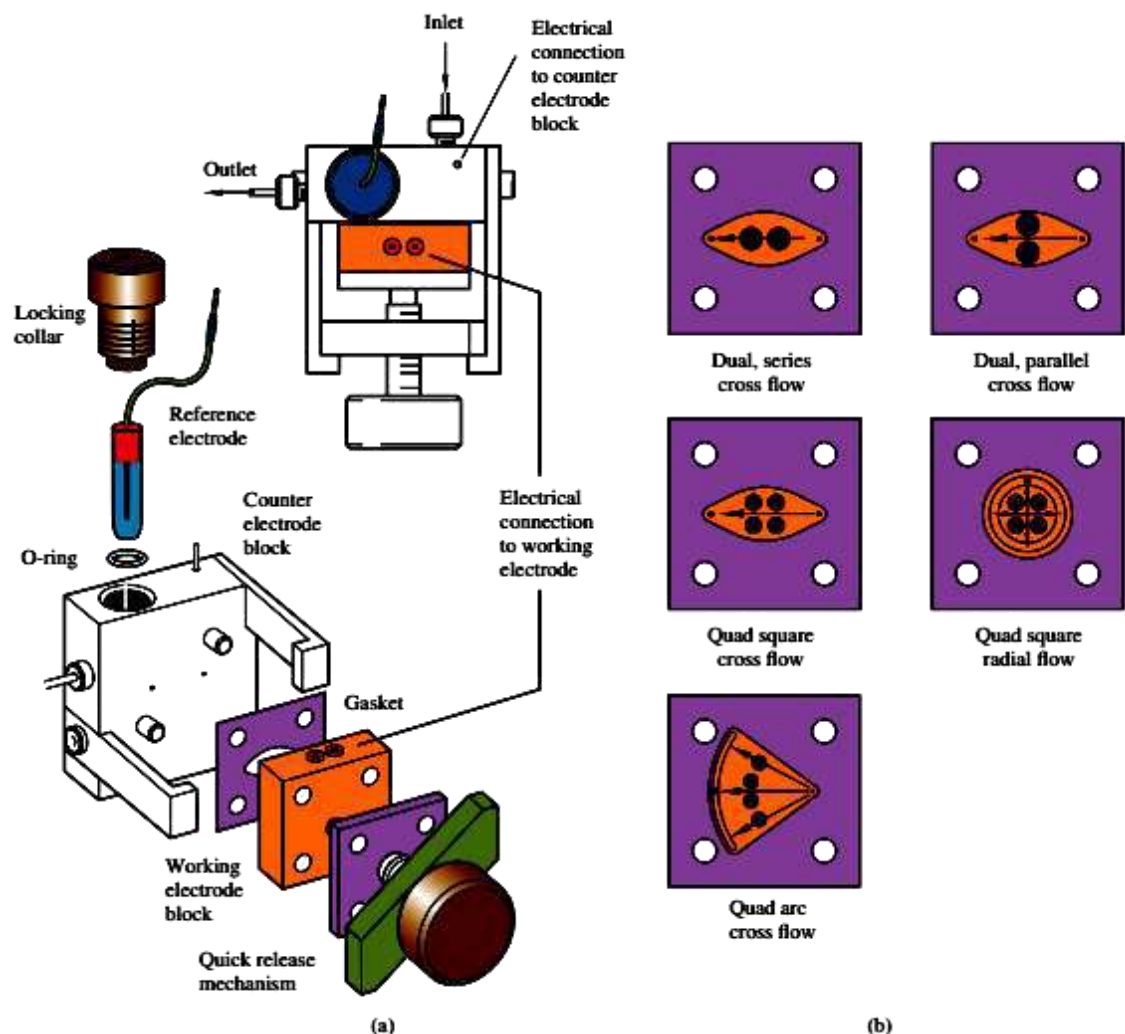


الشكل (١٨): مخطط تخطيطي لنظام فولتمغرافي للكشف عن الأنواع الكهروفعالة أثناء خروجها من العمود. حجم الخلية يُحدد بواسطة سمك الحشية.

١١.٤.٧ أجهزة الاستشعار الفولتمغرافية والأمبيرومترية Voltammetric and Amperometric Sensors

في السنوات الأخيرة، أجريت العديد من الأبحاث لتطبيق نفس المفاهيم على الأقطاب الفولتمغرافية. وتتوفر حالياً العديد من أنظمة الفولتمغرافيا تجارياً لتحديد أنواع محددة في التطبيقات الصناعية والطبية والبيئية والبحثية [٣١٤]. تُطلق على هذه الأجهزة أحياناً اسم الأقطاب أو الكواشف، لكنها في الواقع خلايا فولتمغرافية كاملة، ويُفضل تسميتها بأجهزة الاستشعار. ستصف الأقسام التالية اثنين من أجهزة الاستشعار التجارية المتاحة في السوق.

³¹⁴ For a review of electrochemical sensors, see E. Bakker and Yu Qin, *Anal. Chem.*, 2006, 78, 3965, DOI: 10.1021/ac060637m

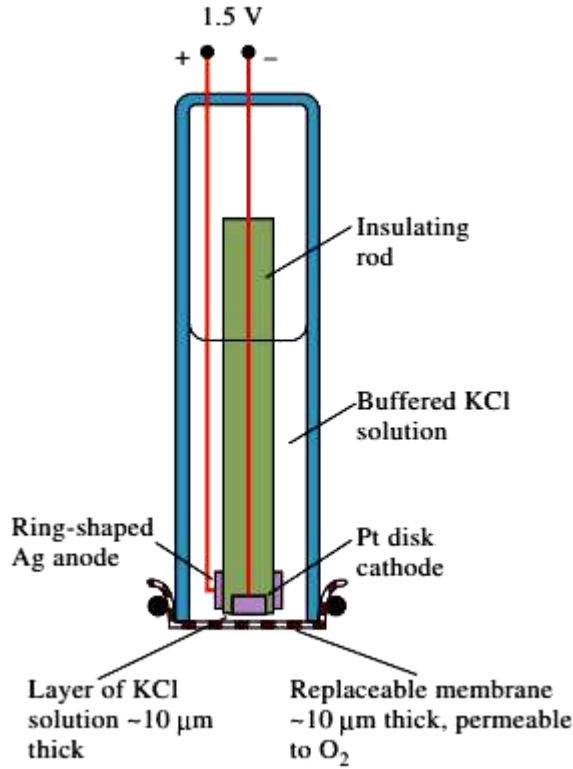


الشكل (١٩): (أ) تفصيل تجميعية خلية التدفق التجارية. (ب) تكوينات كتل القطب العامل. تظهر الأسهم اتجاه التدفق في الخلية. (شركة Bioanalytical Systems, Inc., West Lafayette, IN).

١١.٤.٨ أجهزة استشعار الأكسجين Oxygen Sensors

يعد قياس الأكسجين المذاب في مجموعة متنوعة من البيئات المائية، مثل مياه البحر، والدم، والمياه العادمة، والمخلفات من المصانع الكيميائية، والتربة، أمراً ذا أهمية كبيرة للصناعة، والبحوث الطبية والبيئية، والطب الإكلينيكي. من أكثر الطرق استخداماً وملاءمة لإجراء مثل هذه القياسات هو جهاز استشعار الأكسجين من نوع كلارك، الذي تم براءته من قبل ل. سي. كلارك الابن في عام ١٩٥٦.

يُعرض مخطط جهاز استشعار الأكسجين من نوع كلارك في الشكل ٢٠. تتكون الخلية من قطب عمل من نوع القرص البلاتيني الكاثودي، مدمج في عازل أسطواني مركزي. يحيط بقمة هذا العازل حلقة من أنود فضي على شكل حلقه. يُركب العازل الأسطواني والأقطاب داخل أسطوانة ثانية تحتوي على محلول مخزن من كلوريد البوتاسيوم. يُثبت غشاء رقيق (طوله حوالي ٢٠ ملم) قابل للاستبدال، ويسمح بمرور الأكسجين، مصنوع من تيفلون أو بولي إيثيلين، في نهاية أسفل الأنبوب بواسطة حلقة مطاطية (O-ring). سمك محلول الإلكتروليت بين الكاثود والغشاء يقدر بحوالي ١٠ ملم.



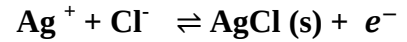
الشكل (٢٠):

جهاز استشعار الأكسجين بالفولتمتر من نوع كلارك.

التفاعل الكاثودي:



التفاعل الأنودي:



عند غمر جهاز استشعار الأكسجين في محلول متدفق أو ممزوج للمادة التحليلية، يت Diffusion الأكسجين عبر الغشاء إلى الطبقة الرقيقة من الإلكتروليت الموجودة مباشرة بجانب القطب الكاثودي، حيث ينتشر إلى القطع ويُختزل على الفور إلى ماء. بالمقارنة مع قطب هيدروجيني عادي، يتضمن هذا النظام عمليتين للانتشار: واحدة عبر الغشاء والأخرى عبر الحل بين الغشاء وسطح القطب. ولكي يتم الوصول إلى حالة توازن ثابتة خلال فترة معقولة (من ١٠ إلى ٢٠ ثانية)، يجب أن يكون سمك الغشاء وطبقة الإلكتروليت ٢٠ ميكرومتر أو أقل. في ظل هذه الظروف، يكون معدل توازن نقل الأكسجين عبر الغشاء هو الذي يحدد التيار المستقر الذي يصل إليه الجهاز.

١.٤.٩ أجهزة الاستشعار المعتمدة على الإنزيم Enzyme-Based Sensors

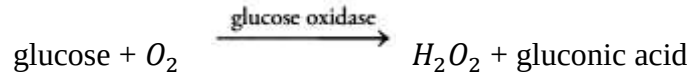
هناك عدد من أجهزة الاستشعار بالفولتمتر المعتمدة على الإنزيم والمتوفرة تجاريًا. مثال على ذلك هو جهاز استشعار الجلوكوز، الذي يُستخدم على نطاق واسع في المختبرات السريرية لقياس مستوى الجلوكوز في مصل الدم بشكل روتيني. هذا الجهاز مشابه من حيث البناء لجهاز استشعار الأكسجين المعروض في الشكل ٢٠، لكن الغشاء في حالة الجلوكوز أكثر تعقيدًا ويتكون من ثلاث طبقات:

- **الطبقة الخارجية:** فيلم بولي كربونات يسمح بمرور الجلوكوز ولكنه يمنع مرور البروتينات وغيرها من مكونات الدم.

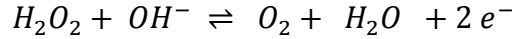
- **الطبقة الوسطى:** عبارة عن إنزيم مثبت، وفي هذه الحالة الجلوكوز أوكسيداز.

- **الطبقة الداخلية:** غشاء أسيتات السيليلوز، الذي يسمح بمرور الجزيئات الصغيرة مثل بيروكسيد الهيدروجين.

عند غمر هذا الجهاز في محلول يحتوي على الجلوكوز، يمر الجلوكوز عبر الغشاء الخارجي إلى الإنزيم المثبت، حيث يحدث التفاعل التحفيزي التالي:

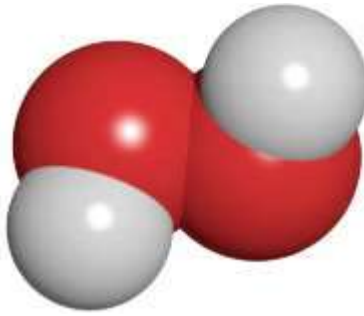


ثم يمر بيروكسيد الهيدروجين عبر الطبقة الداخلية إلى سطح القطب، حيث يُؤكسد لينتج أكسجين ويُعطينا التيار التالي:



ويكون التيار الناتج مباشراً ومتناسباً مع تركيز الجلوكوز في محلول التحليل.

ويمكن أن تعتمد أجهزة الاستشعار القائمة على الإنزيم على الكشف عن بيروكسيد الهيدروجين، أو الأكسجين، أو الهيدروجين، وذلك حسب المادة التحليلية والإنزيم المستخدم. تُستخدم أجهزة الاستشعار الفولتومترية لقياس بيروكسيد الهيدروجين والأكسجين، بينما يُستخدم قطب استشعار كهربائي قياسي للرقم الهيدروجيني (pH) لقياس أيونات الهيدروجين (H^+).



نموذج جزيئي لبيروكسيد الهيدروجين. يُعتبر بيروكسيد الهيدروجين مادة مؤكسدة قوية تلعب دوراً مهماً في العمليات البيولوجية والبيئية. يُنتج بيروكسيد الهيدروجين في تفاعلات الإنزيمات التي تتضمن أكسدة جزيئات السكر. يمكن للجذور الحرة للبيروكسيد أن تتلف الخلايا وأنسجة الجسم. وتوجد هذه الجذور في الضباب الدخاني، ويمكنها أن تهاجم جزيئات الوقود غير المحترقة في البيئة.

١١.٥ التحليل بواسطة المعايرة الأمبيرومترية Amperometric Titrations

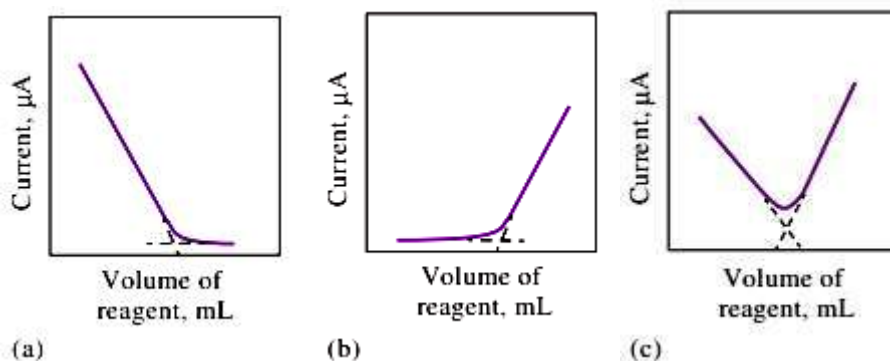
يمكن استخدام فولتومترية الديناميكا المائية (الفولتومترية الهيدروديناميكية) لتقدير نقطة التكافؤ في المعايرات إذا كان واحداً على الأقل من المشاركين أو المنتجات في التفاعل المتعلق يتأكسد أو يُختزل عند قطب التشغيل. في هذه الحالة، يُقاس التيار عند جهد ثابت في منطقة التيار المحدود كدالة لحجم المادة أو الزمن إذا كان المُضاف يُنتج بواسطة عملية كولومترية بتيار ثابت. تُظهر الرسوم البيانية للبيانات على جانبي نقطة التكافؤ خطوطاً مستقيمة ذات انحدارات مختلفة؛ ويتم تحديد نقطة النهاية بواسطة التمديد إلى تقاطع الخطين.

تأخذ منحنيات المعايرة الأمبيرومترية عادةً أحد الأشكال المبينة في الشكل ٢١.

■ الشكل ٢١ a يمثل معايرة يتفاعل فيها المُحلل عند قطب العمل بينما لا يتفاعل المُضاف.

■ الشكل ٢١ b هو نموذج لمعايرة يكون فيها المُضاف يتفاعل عند قطب العمل والمحلل لا يتفاعل.

■ الشكل ٢١ c يتوافق مع معايرة يتفاعل فيها كل من المُحلل والمُضاف عند قطب العمل.



الشكل (٢١): منحنيات المعايرة الأمبيرومترية النموذجية. (أ) اختزال المُحل؛ الكاشف غير مُختزل. (ب) اختزال الكاشف؛ المُحل غير مُختزل. (ج) اختزال كلٍّ من الكاشف والمُحل.

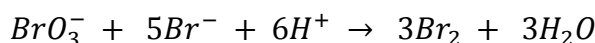
هناك نوعان من أنظمة الأقطاب الأمبيرومترية:

- (١) أحدهما يستخدم قطبًا واحدًا قابلاً للتمغنط مرتبطًا بمرجع،
 - (٢) والآخر يستخدم زوجًا من الأقطاب الصلبة المماثلة مغمورة في محلول مُحرك.
- بالنسبة للأول، غالبًا يكون قطب العمل من البلاتين الدوّار، والذي يُصنع عن طريق ختم سلك من البلاتين داخل أنبوب زجاجي متصل بمحرك دوار.

١١.٥.١ استخدامات المعايرة الأمبيرومترية مع قطب واحد

حُصرت، مع استثناء واحد ملحوظ، على المعايير التي يكون فيها الناتج راسب أو مركب ثابت. تشمل المواد المسببة للترسيب نترات الفضة للأيونات الهاليدية، نترات الرصاص للأيونات الكبريتات، وعدة مواد عضوية مثل ٨-هيدروكسيكوبولين، دي ميثيل جليوكوزيم، وكوبفيرون، للأيونات المعدنية المختلفة التي يمكن تقليلها عند أقطاب العمل. كما تم تحديد العديد من الأيونات المعدنية بواسطة معايرة مع حلول قياسية من EDTA. أما الاستثناء، فهو يتعلق بمعايير المركبات العضوية مثل بعض الفينولات، الأمينات العطرية، والأوليفينات؛ والهالزين؛ والزرنيخ (III) والانتيمون (III) مع البرومين. وغالبًا يُنتج البرومين كهربائيًا، أو يُكوّن بإضافة محلول قياسي من برومات البوتاسيوم إلى محلول حمضي للمحلل يحتوي على فائض من بروميد البوتاسيوم.

يتكون البرومين في الوسط الحمضي بواسطة التفاعل:

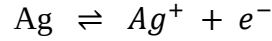


هذا النوع من المعايرة أُجري باستخدام قطب من البلاتين يدور، أو أقطاب من البلاتين مزدوجة. ولا يوجد تيار قبل نقطة التكافؤ؛ وبعدها، يزداد التيار بسرعة بسبب الاختزال الإلكتروني للبرومين الزائد.

مزايا استخدام زوج من الأقطاب المعدنية المتماثلة

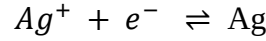
- بساطة المعدات، وعدم الحاجة لشراء أو تحضير أو صيانة قطب مرجعي.
- تم دمج هذا النظام في أدوات مخصصة للفحص الآلي الروتيني لمادة واحدة، عادة باستخدام مادة مؤلفة كهربائيًا من الأيونات الفضية.

- قبل نقطة التكافؤ في معايرة أيون الكلوريد، لا يوجد تيار تقريبًا لأنه لا يوجد مادة إلكتروشطة في الحل.
- لذلك، لا يحدث انتقال إلكترونات عند الكاثود، ويكون القطب مستقطبًا تمامًا.
- لاحظ أن القطب الأنود ليس مستقطبًا لأنه يتفاعل مع:



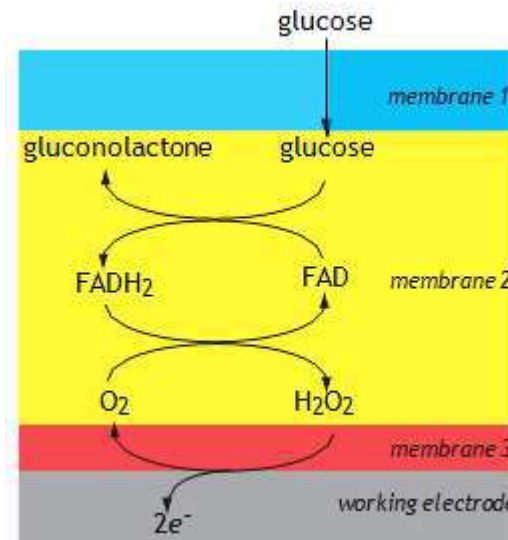
يحدث ذلك في وجود مادة مؤكسدة مناسبة أو مادة مانعة للاختزال.

بعد نقطة التكافؤ، يصبح الكاثود غير منقلب لأنه يوجد أيونات الفضة. تتفاعل هذه الأيونات لإعطاء الفضة:



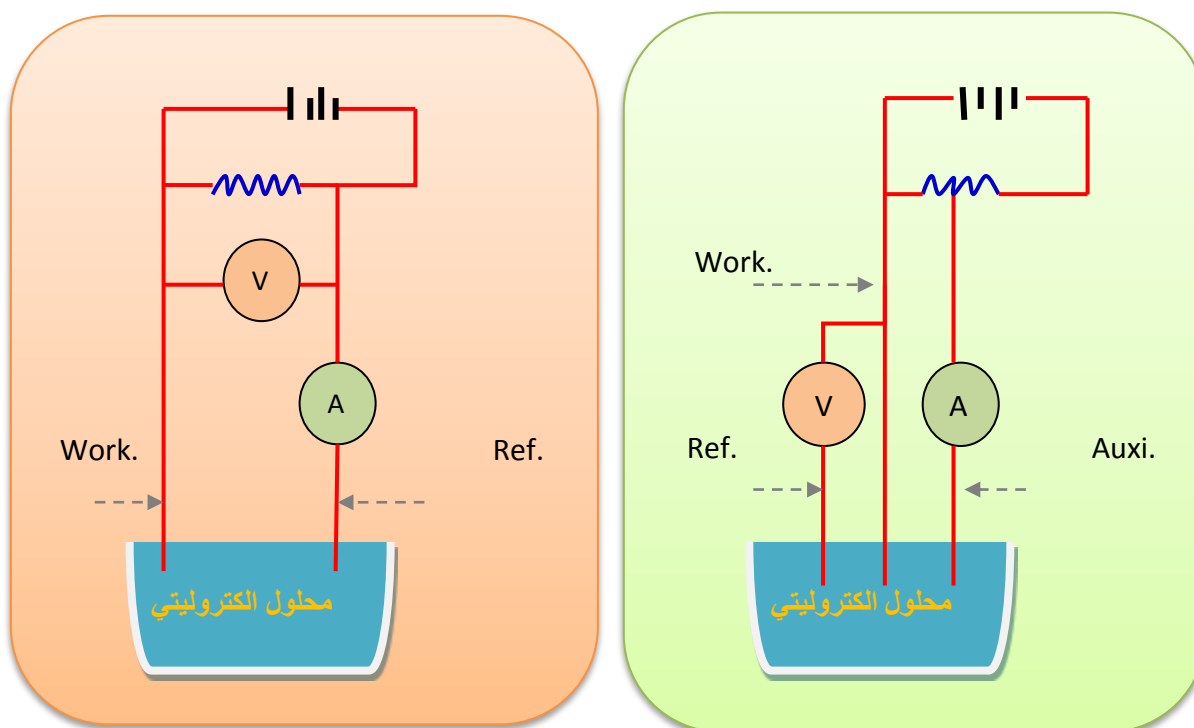
هذه نصف التفاعل والأكسدة المقابلة للفضة عند الأنود تنتج تيارًا يتناسب، كما في الطرق الأمبيرومترية الأخرى، طرديًا مع تركيز المادة الزائدة. وبالتالي، فإن منحنى المعايرة يشبه ذلك المعروف في الشكل ٢٣-١٨ ب. في جهاز المعايرة الآلي الذي ذكر سابقًا، دائرة إلكترونية تكتشف إشارة تيار الكشف الأمبيرومترية وتوقف التيار الناتج عن مولد الكولوم. ثم يُحسب تركيز الكلوريد من حجم التيار الناتج ووقت التوليد.

الجهاز لديه نطاق من ١ إلى ٩٩٩.٩ مللي مول لكل لتر، بدقة تصل إلى ٠.١٪، ودرجة دقة تصل إلى ٠.٥٪. الأوقات النموذجية للمعايرة حوالي ٢٠ ثانية. وأكثر طريقة شائعة لاكتشاف نقطة النهاية في معايرة كارل فشر لتحديد الماء هي الطريقة الأمبيرومترية باستخدام أقطاب مزدوجة القطبية. عدة شركات تقدم أجهزة مؤتمتة بالكامل لاستخدامها في إجراء هذه المعايرات. وهناك طريقة أخرى قريبة لاكتشاف نقطة النهاية لمعايرات كارل فشر تقيس فرق الجهد بين قطبين متطابقين يمر عبرهما تيار ثابت صغير.



الشكل (٢٢): مخطط يوضح التفاعلات التي يستجيب بها المستشعر الحيوي الأمبيرومترية للجلكوز.

والشكل التالي يبين نظام الفولتاميتري ذي القطبين وذو الثلاثة أقطاب :



شكل (٢٢ ب) : نظام الفولتاميتري ذو القطبين وذو الثلاثة أقطاب

جدول (٢): أمثلة تمثيلية للمستشعرات الحيوية الكهربائية (الأمبيرومترية)

النوع المحدد	الإنزيم المستخدم	المادة التحليلية
(بيروكسيد الهيدروجين) H_2O_2	كولين أوكسيداز	الكولين
H_2O_2	كحول أوكسيداز	الإيثانول
ن-أيزو-نيوكليوتيد أدنين دي نوكلوتيد ($NADH$) (هيدروجين)	ديهيدروجيناز الفورمالديهايد	الفورمالديهايد
H_2O_2	جلوكوز أوكسيداز	الجلوكوز
H_2O_2	جلوتاميناز، جلوتامات أوكسيداز	الجلوتامين
$NADH$ ، O_2	ديهيدروجيناز الجليسرول	الجليسرول
H_2O_2	لاكتات أوكسيداز	اللاكتات
كوينون (النوع المختزل من مركب الفينول)	بوليفينول أوكسيداز	الفينول
O_2	فوسفو رينيز النيوكليوسيد	الفسفور غير العضوي

Source: Cammann, K.; Lemke, U.; Rohen, A.; Sander, J.; Wilken, H.; Winter, B. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1991, 30, 516–539.

الأقطاب الدوارة (Rotating Electrodes)

لإجراء الدراسات النظرية للتفاعلات الأكسدة والاختزال، من المهم فهم كيفية تأثير الديناميكيات الهيدروديناميكية على ثابت التفاعل (k_A). تُستخدم طريقة القطب القرصي الدوار (RDE) للحصول على وصف دقيق لتدفق المحلول المثير، حيث تعتمد على قياسات تتعلق بنمط التدفق الناتج عن الدوران. يُظهر الشكل اللاحق نموذجًا لقطب قرصي دوار، حيث عند دوران القطب بسرعة عالية، يتشكل نمط تدفق يوضح السهم فيه تدفق السائل من المركز إلى الخارج على السطح، مع تدفق تصاعدي عمودي لتعويض السائل الذي يُزاح. يمكن من خلال المعالجة الدقيقة للهيدروديناميكا، التوصل إلى معادلة ليفيش (Levich equation) التي تعبر عن التيار الكهربائي الناتج عند التفاعل، كما يلي:

$$i_t = 0.620 nFAD\omega^{1/2}v^{-1/6}CA \quad (15)$$

حيث: - (n) هو عدد الإلكترونات المنقولة،

▶ (F) هو ثابت فاراداي،

▶ (A) هو مساحة السطح،

▶ (D) هو معامل الانتشار،

▶ (ω) هو السرعة الزاوية (راديان/ثانية)،

▶ (v) هو اللزوجة الحركية (سم²/ث).

في هذه المعادلة، تمثل (ω) السرعة الزاوية للقرص، و (v) هو اللزوجة الحركية، وهي نسبة لزوجة السائل إلى كثافته. عادةً، يُظهر فولتموغرام النظام القابل للعكس الشكل المثالي كما في الشكل ٧، وتُستخدم دراسات الحركية وآليات التفاعل الكهروكيميائي مع الأقطاب الدوارة بشكل واسع.

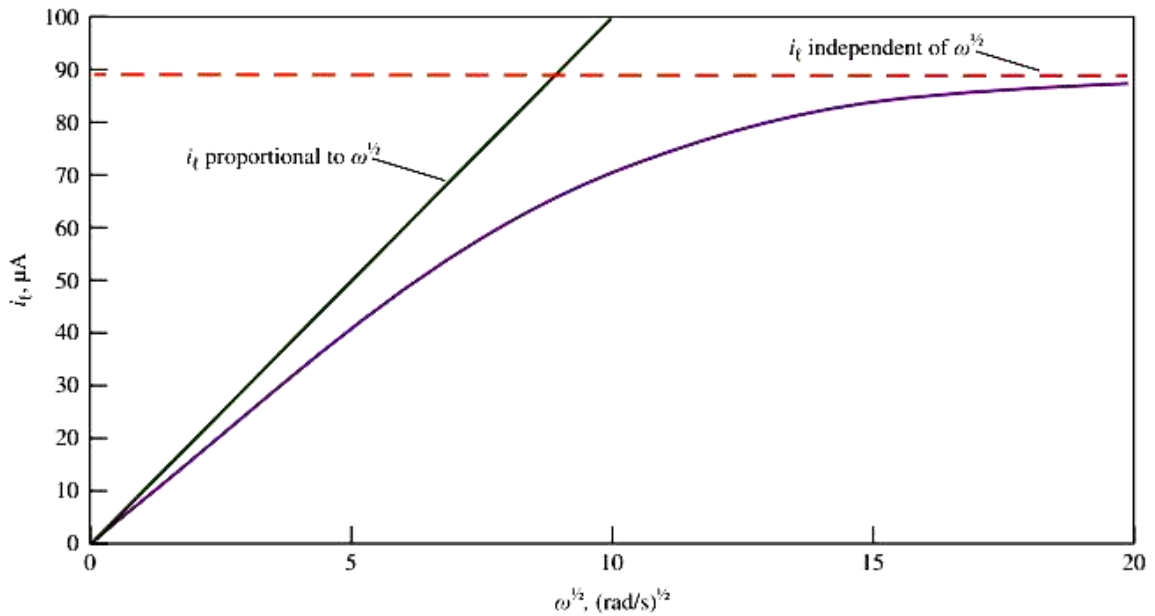
اختبار اعتماد التيار على الجذر التربيعي للسرعة الزاوية ($\omega^{1/2}$) يُعرف باسم "مخطط ليفيش" (Levich plot). الانحرافات عن الخطية في هذا المخطط غالبًا ما تشير إلى وجود قيود حركية على عملية انتقال الإلكترون. على سبيل المثال، إذا أصبح التيار i_t مستقرًا عن (ω) عند قيم عالية من ($\omega^{1/2}$)، فهذا يدل على أن عملية النقل ليست محدودة بنقل المادة، وإنما معدل التفاعل هو العامل المحدد.

تجدر الإشارة إلى أن الأقطاب الدوارة، مثل النموذج التجاري المعروض في الشكل ٢٣، حظيت باهتمام متزايد في السنوات الأخيرة، خاصة في الدراسات الأساسية والتحليلية الكمية، نظرًا لانخفاض الشعبية تدريجيًا لقطب الزئبق المستخدم في البولاروجرافيا. يُطلق أحيانًا على الكشف باستخدام قطب الزئبق المطبقة على RDE اسم "البولاروجرافيا الزائفة" (pseudopolarography).

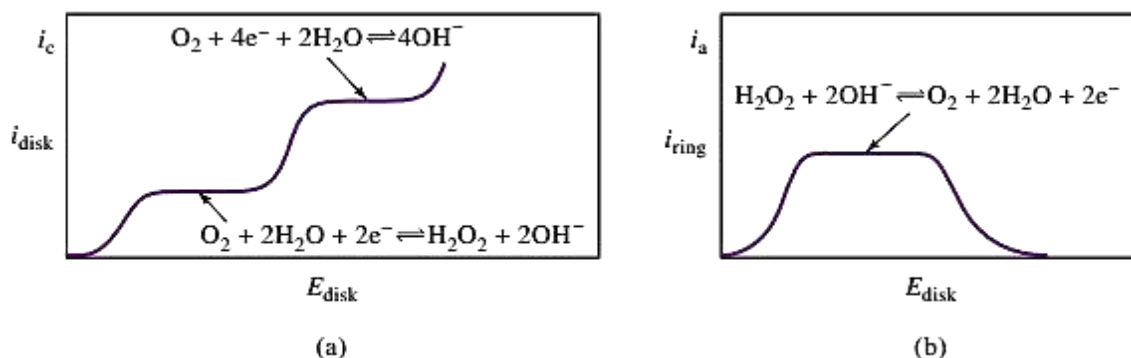


الشكل (٢٣):

- ▶ (أ) عرض جانبي لقطب قرصي دوار يوضح نمط تدفق السائل.
- ▶ (ب) عرض من الأسفل لقطب قرصي.
- ▶ (ج) صورة لقطب RDE تجاري.
- ▶ (د) عرض من الأسفل لقطب حلقي-قرصي.



الشكل (٢٤): رسم بياني لـ i_L مقابل $\omega^{1/2}$ لقطب دوار. الخط الأخضر المائل يُظهر العلاقة الخطية المتوقعة من معادلة ليفيش، المعادلة في الحالات التي تكون فيها حركية انتقال الإلكترون بطيئة، ينحرف المنحنى عن العلاقة الخطية كما يظهر بواسطة الخط الأرجواني المنحني، وفي النهاية يصبح مستقلاً عن $\omega^{1/2}$ كما يُظهر الخط المنقط البرتقالي والأحمر.



الشكل (٢٥) : تيار القرص (أ) والحلقة (ب) لتخفيض الأكسجين عند القطب الدوار الحلقي-القرصي.

١١.٦ البولاروجرافيا (Polarography)

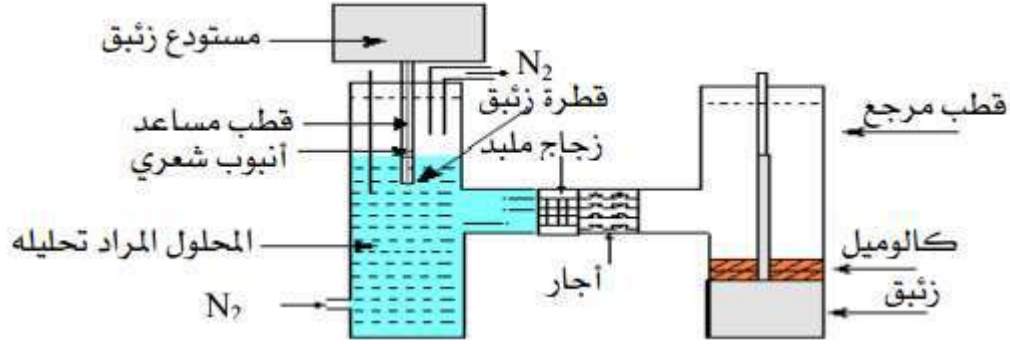
تُسيطر على التيارات البولاروجرافية عمليات الانتشار فقط، وليس الحمل أو الهجرة. كانت البولاروجرافيا ذات المسح الخطي (Linear-scan polarography) أول نوع من أنواع الفولتموغرافيا التي تم اكتشافها واستخدامها. وتختلف عن الفولتموغرافيا الهيدروديناميكية في نقطتين رئيسيتين:

- عدم وجود حركة حمل أو هجرة بشكل جوهري،
 - استخدام قطب الزئبق المنقط (Dropping Mercury Electrode - DME)، كقطب عمل.
- نظرًا لعدم وجود حمل، فإن التيارات الحدية في البولاروجرافيا تُتحكم بشكل رئيسي بعملية الانتشار. ومع ذلك، مقارنة بالفولتموغرافيا الهيدروديناميكية، تكون التيارات الحدية في البولاروجرافيا أصغر بمقدار رتبة أو أكثر، نظرًا لغياب الحمل في العملية^[٣١٥].

تتكون الخلية البولاروجرافية من ثلاثة أقطاب:

١. القطب الأول هو القطب العامل (Working Electrode) وهو قطب صغير جدا (Micro Electrode) مستقطب يحدث عنده التفاعل الكيميائي (الاختزال) ويعد قطب الزئبق المتقاطر (DME) الأكثر شيوعا.
 ٢. القطب المرجع (Reference Electrode) يكون كبيرا مقارنة بالقطب العامل ويبقى غير مستقطب خلال عملية التحليل ويعد قطب الكالوميل المشبع (SCE) (Hg/Hg₂Cl₂/KCl sat) وقطب الفضة – كلوريد الفضة المشبع (Ag/AgCl / KCl sat.) الأكثر شيوعا.
 ٣. اما القطب المساعد او الثانوي (Auxiliary or Secondary Electrode) فهو عبارة عن سلك من البلاتين او الفضة.
- ويكون للقطب العامل مع القطب المرجع مسؤولية قياس الجهد، كما يكون للقطب العامل مع القطب المساعد مسؤولية قياس التيار.

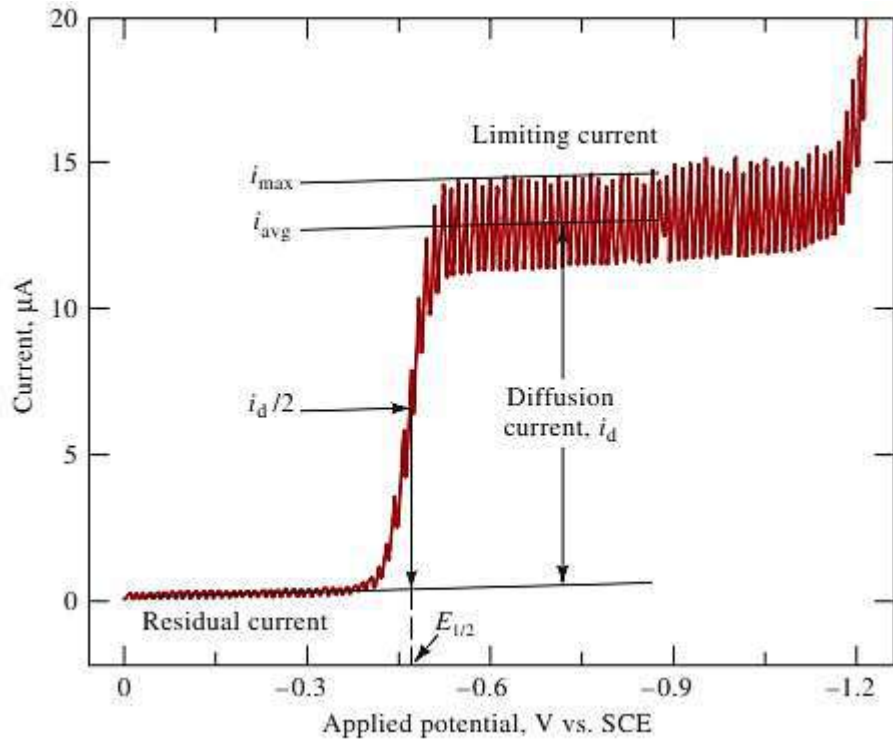
³¹⁵ References dealing with polarography include A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., Chap. 7, pp. 261–304, New York: Wiley, 2001; *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed., P. T. Kissinger and W. R. Heineman, eds., New York: Marcel Dekker, 1996, pp. 444–61.



شكل (٢٦) : مكونات الخلية البولاروغرافية

تيارات البولاروجرافيا Polarographic Currents

التيار في خلية تحتوي على قطب زئبق منقط يخضع لتذبذبات دورية تتوافق ترددها مع معدل القطع. عندما يفصل قطرة من الكابيلاري، ينخفض التيار باتجاه الصفر، كما هو موضح في الشكل ٢٧ مع زيادة مساحة السطح للقطرة الجديدة، يزداد التيار. وعادةً، يُؤخذ التيار عند القيمة القصوى لتذبذبات التيار، حيث يمثل تيار الانتشار. في الأدبيات القديمة، كانت تُقاس التيارات المتوسطة نظراً لبطء استجابة الأدوات، حيث كانت الأجهزة تقوم بتخميد التذبذبات. كما يُظهر الشكل ٢٧، تتمتع بعض أجهزة البولاروجراف الحديثة بمرشحات إلكترونية تسمح بتحديد إما التيار الأقصى أو المتوسط، بشرط أن يكون معدل القطع قابلاً لإعادة الإنتاج. وينبغي ملاحظة أن وجود قطرات غير منتظمة، غالباً بسبب اهتزاز الجهاز، يؤثر على جزء من المنحنى في الجزء العلوي.



شكل (٢٧) : مخطط استقطابي لمحلول كلوريد البوتاسيوم بتركيز ١ مولار، أي $3 \times 10^{-4} \text{ M}$ في الرصاص Pb^{+2} .

١١.٦.١ المنحنيات البولاروجرافية (Polarograms)

يوضح الشكل ٢٥ منحني بولاروجرافي لمحلول تركيزه ١.٠ م من كلوريد البوتاسيوم (KCl) و 3×10^{-4} م من أيون الرصاص (Pb^{+2}). حيث يمثل $Pb(Hg)$ سبائك من الرصاص العنصري المذاب في الزئبق لتكوين أملغم ($Amalgam$).

الزيادة الحادة في التيار عند حوالي ١.٢ فولت، في المنحنى البولاروجرافي، تنتج عن اختزال أيونات الهيدروجين (H^+) لإنتاج غاز الهيدروجين، وهو حدث مميز يُعرف بـ "موجة الهيدروجين".

إذا قمنا بفحص المنحنى إلى يسار الموجة، نجد أن هناك تيارًا صغيرًا، يُطلق عليه "تيار متبقي" ($Residual Current$)، ويظل موجودًا في الخلية حتى عندما لا يحدث اختزال لأيونات الرصاص.

لاحظ الخط المستقيم المرسوم خلال التيار المتبقي والذي يمتد إلى يمين المنحنى تحت الموجة البولاروجرافية. يمثل هذا الامتداد التوقع الخطي للتيار المتبقي، والذي يسمح بتحديد تيار الانتشار ($Diffusion Current$) كما هو موضح في الشكل والنفاش في الفقرة التالية.

كما هو الحال في الفولتموغرافيا الهيدروديناميكية، يُلاحظ التيار الحدي عندما يكون حجم التيار محدودًا بمعدل وصول المادة إلى سطح القطبية. في البولاروجرافيا، ومع ذلك، فإن آلية النقل الوحيدة هي الانتشار، ولذلك يُطلق على التيارات الحدية عادة اسم تيارات الانتشار ويُرمز لها بـ (i_d). كما يوضح الشكل ٢٧، يُمثل التيار الانتشاري الفرق بين التيار الحدي الأقصى (أو المتوسط) والتيار المتبقي. ويكون تيار الانتشار مباشرًا ومتناسقًا مع تركيز المادة المُحللة في وسط المحلول، كما سنوضح لاحقًا.

١١.٦.١.١ تيار الانتشار عند قطب الزئبق المنقط (Dropping Mercury Electrode)

لصياغة معادلة لتيارات الانتشار (i_d) البولاروجرافية، نأخذ بعين الاعتبار معدل نمو القطب الكروي، والذي يرتبط بزمّن القطرة (t) (بالثواني)، ومعدل تدفق الزئبق عبر الكابيلاري (m) (ملغم/ثانية)، ومعامل الانتشار للمادة المُحللة (D) (سم²/ثانية).

تُعطي معادلة إلكوفيتش ($Ilkovic Equation$) كالتالي:

$$(i_d)_{max} = 708 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c \quad (16)$$

حيث: $(i_d)_{max}$ هو التيار الانتشاري الأقصى (بالميلي أمبير)، (c) هو تركيز المادة المُحللة (بالملي مول/لتر).

١١.٦.١.٢ التيارات المتبقية (Residual Currents)

يوضح الشكل ٢٨ منحني التيار المتبقي (الذي يُؤخذ عند حساسية عالية لمحلول من حمض الهيدروكلوريك بتركيز ٠.١ م). ينشأ هذا التيار من مصدرين رئيسيين:

المصدر الأول:

^{٣٦} تيار الانتشار هو التيار المحدد الذي يتم ملاحظته في الاستقطاب عندما يكون التيار محدودًا فقط بمعدل الانتشار إلى سطح القطب الكهربائي الزئبقي المتساقط.

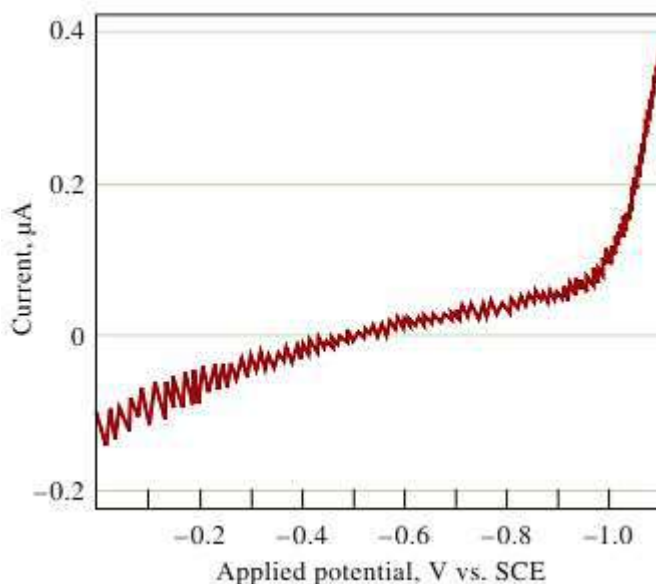
اختزال الشوائب الدقيقة التي توجد بشكل لا مفر منه في المحلول الفارغ (Blank Solution). وتشمل هذه الشوائب كميات صغيرة من الأكسجين المذاب، وأيونات المعادن الثقيلة الموجودة في الماء المقطر، والشوائب الموجودة في الملح المستخدم كمُرَكَّب موصل.

المصدر الثاني:

ما يُعرف بـ "تيار الشحن" أو التيار السعوي (Capacitive Current)، الناتج عن تدفق الإلكترونات التي تُشحن قطرات الزئبق بالنسبة للمحلول. وقد يكون هذا التيار سالبًا أو موجبًا. عند الفولتية الأكثر سلبية من حوالي -0.4 فولت (20.4 فولت في النص)، يوفر مصدر التيار المستمر (DC) فائضًا من الإلكترونات على سطح كل قطرة، مما يمنحها شحنة سالبة. وهذه الإلكترونات الزائدة تُنقل مع القطرة أثناء تكسرها، حيث يتم شحن كل قطرة جديدة أثناء تكوينها، مما يسبب تيارًا صغيرًا ولكنه مستمر. وعند الفولتية الأقل سلبية من حوالي -0.4 فولت، تميل الزئبق لأن يكون موجبًا بالنسبة للمحلول، وعند تكوين كل قطرة، يتم طرد الإلكترونات من السطح نحو الجسم الرئيسي للزئبق، وينتج عن ذلك تيار سلبي. عند حوالي -0.4 فولت، يكون سطح الزئبق غير مشحون، ويُعرف هذا الفولت بـ جهد الشحنة الصفري (Potential of Zero Charge)، حيث يكون التيار السعوي صفيًا. هذا التيار السعوي يُعد نوعًا من التيارات غير الفارادائية (Nonfaradaic Currents)، إذ يُنقل الشحن عبر واجهة قطب/محلول دون حدوث عملية أكسدة أو اختزال مصاحبة.

ملاحظات مهمة:

تعتمد دقة وحساسية الطريقة البولاروجرافية بشكل كبير على حجم التيار المتبقي غير الفارادائي، وعلى مدى دقة تحديد التصحيح اللازم لتأثيره. لهذا السبب، شهدت البولاروجرافيا تراجعًا في الأهمية، في حين أن الفولتموغرافيا والأمبيرومترية باستخدام أقطاب عمل غير الزئبق المنقط قد تطورت بشكل ملحوظ خلال العقود الثلاثة الماضية.



الشكل (28):

التيار المتبقي لمحلول حمض الهيدروكلوريك بتركيز 0.1 مول.

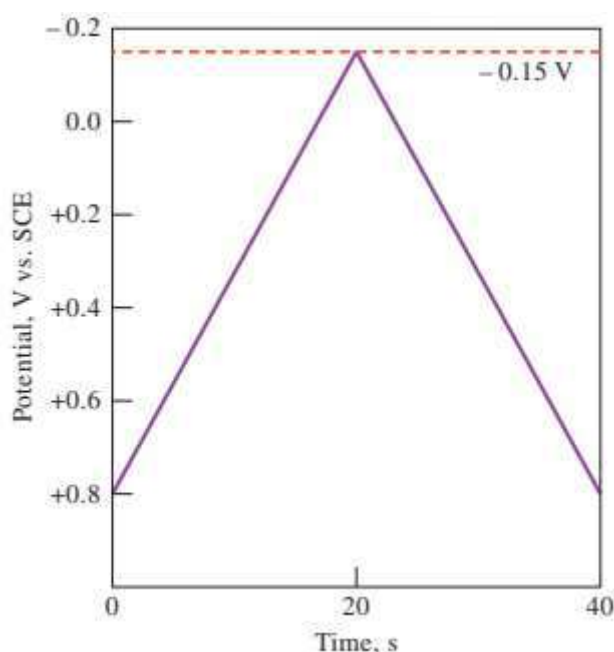
١١.٧ الفولتامتري الدائري (Cyclic Voltammetry, CV)

في تقنية التحليل الدوري (CV) [٣١٧]، يُثار استجابة التيار لقطب ثابت صغير موجود في محلول غير مُحرك بواسطة موجة جهد مثلثة الشكل، كما هو موضح في الشكل ٢٩.

في هذا المثال، يتم تغيير الجهد خطيًا من -٠.٨ فولت إلى +٠.١٥ فولت مقابل قطب كلوميل المشبع، وعند الوصول إلى الحد الأقصى (+٠.١٥ فولت)، يتم عكس اتجاه المسح، ويُعاد الجهد إلى قيمته الأصلية (-٠.٨ فولت). معدل المسح في كلا الاتجاهين هو ٥٠ مللي فولت في الثانية.

يُكرر دورة التحدي هذه عدة مرات، حيث يُطلق على النقاط الحرجة التي يحدث عندها الانعكاس اسم جهود التبديل (Switching Potentials)، وهي النطاقات التي يحدث فيها أكسدة أو اختزال يسيطر عليها الانتشار لمركبات التحليل.

- يمكن أن يكون اتجاه المسح إما سلبياً، كما هو موضح، أو إيجابياً، ويُطلق على المسح في الاتجاه السلبى اسم المسح الأمامي (Forward Scan)، بينما يُسمى المسح في الاتجاه المعاكس المسح العكسي (Reverse Scan).
- تتراوح أوقات الدورات عادة بين أقل من ١ مللي ثانية إلى أكثر من ١٠٠ ثانية.
- في هذا المثال، زمن الدورة هو ٤٠ ثانية.



الشكل (29):

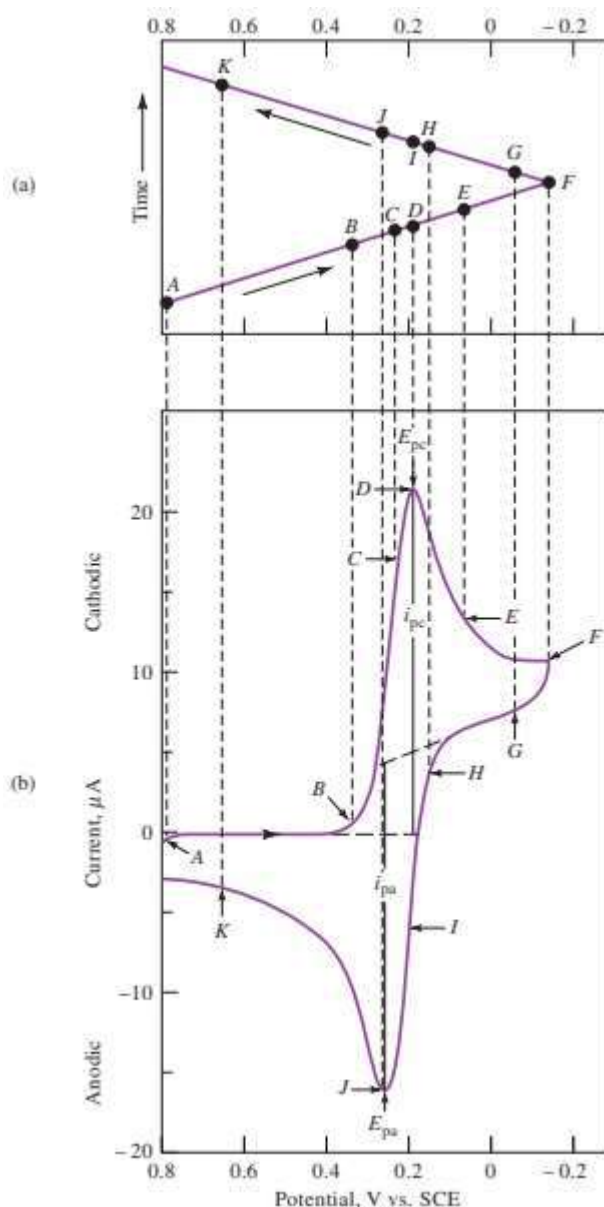
إشارة إثارة فولتامتريّة دورية

مثال عملي: استجابة التيار في محلول ٦ مليمول/لتر من $[K_4[Fe(CN)_6]$ و ١ م من KNO_3

الشكل ٣٠ يظهر استجابة التيار عند تطبيق إشارة التحفيز الدورية على قطب من البلاتين المنظف بشكل دقيق، باستخدام قطب مرجعي من قطب كلوميل المشبع.

- عند الجهد الابتدائي البالغ -٠.٨ فولت، يُلاحظ تيار أنودي صغير (أي تيار موجب)، ينخفض بسرعة إلى الصفر مع استمرار المسح.

³¹⁷ For brief reviews, see P. T. Kissinger and W. R. Heineman, *J. Chem. Educ.*, 1983, 60, 702, DOI: 10.1021/ed060p702; D. H. Evans, K. M. O'Connell, T. A. Petersen, and M. J. Kelly, *J. Chem. Educ.*, 1983, 60, 290, DOI: 10.1021/ed060p290.



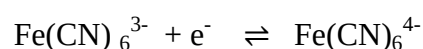
شكل (٣٠): (أ) شكل موجة الجهد مقابل الزمن. (ب) مخطط فولتي دوري لمحلول تركيزه ٦.٠ ملي مولار في $K_3Fe(CN)_6$ و ١.٠ مولار في KNO_3 [^{318}].

- ينشأ هذا التيار الموجب الأولي من أكسدة الماء لإنتاج الأكسجين. وعند زيادة الجهد أكثر، يبدأ التيار في الارتفاع بسرعة ويصبح كبيراً عند حوالي ٠.٩ فولت.

- لا يُلاحظ تيار بين ٠.٧ و ٠.٤ فولت، لأنه لا توجد مركبات قابلة للاختزال أو الأكسدة ضمن هذا النطاق من الجهد.

- عند تقليل الجهد إلى أقل من حوالي ٠.٤ فولت، يبدأ تيار تقويمي (كاتدي) في النشوء، وهو ناتج عن اختزال أيون الحديد في مركب hexacyanoferrate(III) إلى hexacyanoferrate(II).

التفاعل الكهروكيميائي عند الكاثود:



حيث يُختزل أيون الحديد الثلاثي إلى أيون الحديد الثنائي عند الكاثود، ويُظهر التيار الكاثدي استجابة واضحة عند الجهد الملائم.

١١.٧.١ المتغيرات المهمة في المنحنى الدوري (Cyclic Voltammogram)

تشمل المتغيرات الرئيسية في التحليل الدوري النقاط التالية:

- الجهد الأقصى للكاثود (E_{pc}):** جهد قمة الاختزال، حيث يبلغ التيار الكاثدي أقصاه.
- الجهد الأقصى للأنود (E_{pa}):** جهد قمة الأكسدة، حيث يصل التيار الأنودي إلى أقصاه.
- تيار القمة للكاثود (i_{pc}):** التيار الم correspond للقيمة الكاثودية.
- تيار القمة للأنود (i_{pa}):** التيار الم correspond للقيمة الأنودية.

³¹⁸ (Adapted from P. T. Kissinger and W. H. Heineman, J. Chem. Educ., 1983, 60, 702, DOI: 10.1021/ed060p702.)

ملاحظات حول التفاعلات القابلة للعكس (Reversible Reactions):

في حالة التفاعل الكهروكيميائي القابل للعكس، تكون تيارات القمم الأنهية ($i_{E_{pa}}$ و $i_{E_{pc}}$) متساوية تقريباً في القيمة المطلقة ولكن متعاكبة في الإشارة. وعند درجة حرارة 25°C ، يُتوقع أن يكون الفرق في الجهد بين القمتين، وفقاً للعلاقة:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0.0592/n \quad (17)$$

حيث: (n) هو عدد الإلكترونات المشاركة في نصف التفاعل.

ملاحظة مهمة:

إذا كانت عملية الانتقال الإلكتروني بطيئة، فإن (ΔE) يتجاوز القيمة المتوقعة، مما يدل على عدم العكسية (Irreversibility). وعند زيادة معدل المسح (Sweep Rate)، قد تزيد قيمة (ΔE)، وهو علامة على بطء انتقال الإلكترونات. لذلك، لتمييز بطء kinetics الانتقال الإلكتروني ولحساب ثوابت المعدل، يُقاس (ΔE) عند معدلات مسح مختلفة.

المعادلة الكمية:

توفر معادلة رانديلز-سيفيك (Randles-Sevcik Equation) معلومات كمية عن التحليل، وهي عند 25°C :

$$i_p = 2.686 \times 10^5 n^{3/2} A c D^{1/2} v^{1/2} \quad (18)$$

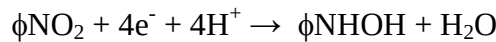
حيث: (i_p): تيار القمة (بالأمبير)، و (A): مساحة القطب (بالسم مربع)، و (D): معامل الانتشار (بالسم مربع) في الثانية) و (c): التركيز (بالمول/سم مكعب)، و (v): معدل المسح (بالفولت في الثانية).

ملخص:

باستخدام معادلة رانديلز-سيفيك، يمكن تقدير معاملات الانتشار إذا كانت قيمة التركيز، مساحة القطب، ومعدل المسح معروفة، مما يجعل التحليل الدوري أداة فاعلة لتحديد معاملات الانتشار والتفاعل في الأنظمة الكهروكيميائية.

الدراسات الأساسية

يُعد التحليل الدوري (CV) أداة مهمة جداً في الدراسات الأساسية والتشخيصية لأنه يوفر معلومات نوعية عن العمليات الكهروكيميائية التي تحدث تحت ظروف مختلفة. على سبيل المثال، يمكن أن نأخذ المنحنى الدوري للمبيد الحشري الزراعي باراثيون، والذي يظهر في الشكل ٣١. في هذا المثال، كانت نقاط التبديل عند حوالي ٢١.٢ فولت و ١٠.٣ فولت، لكن المسح الأولي بدأ عند ٠.٠ فولت وليس عند ١٠.٣ فولت. عند إجراء التحليل، لوحظت ثلاث قمم: القمة الكاثودية الأولى، والتي تسمى A، وهي ناتجة عن عملية اختزال باراثيون بأربعة إلكترونات، حيث يتحول إلى مركب هيدروكسيل أمين. يمكن التعبير عن ذلك بالمعادلة التالية:



وفيها، يُختزل المركب المسمى فنو (NO_2) بأربعة إلكترونات وأيونات هيدروجين لإنتاج مركب هيدروكسيل أمين (NHOH) وماء.

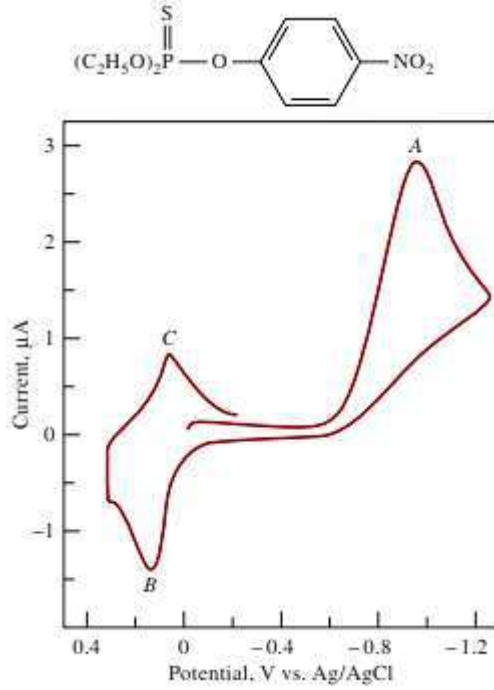
ثم، تظهر القمة الأنهدية عند B، والتي تنتج عن أكسدة مركب الهيدروكسيل أمين إلى مركب نيتروسو. ويتم ذلك خلال المسح العكسي، ويكتب التفاعل على النحو التالي:



هذه المعادلة تعبر عن أكسدة مركب الهيدروكسيل أمين إلى مركب نيتروسو، حيث يفقد المركب إلكترونين، ويتم خلال ذلك إضافة بروتونين. أما القمة الكاثودية الثانية عند C، فهي تمثل عملية اختزال مركب النيتروسو مرة أخرى إلى هيدروكسيل أمين، ويكتب التفاعل كالتالي:



هذه المعادلة تظهر كيف يتم تحويل مركب النيتروسو إلى هيدروكسيل أمين عبر عملية استعادة إلكترونين.



شكل (31):

مخطط فولتاموغرام دوري لمبيد الباراثيون الحشري في محلول منظم أسيتات الصوديوم بتركيز ٠.٥ مولار، ودرجة حموضة ٥، وفي إيثانول بنسبة ٥٠%. قطب كهربائي معلق من الزئبق. معدل المسح: ٢٠٠ متر فولت/ثانية.

وللتأكيد على هوية المركبات التي تتسبب في ظهور القمم B و C، تم إجراء اختبارات على عينات معروفة من الوسيطتين، ووجد أن القمم تتطابق مع المركبات المعروفة، مما يثبت أن القمة B تمثل الأكسدة لمركب الهيدروكسيل أمين إلى النيتروسو، وأن القمة C تمثل اختزال النيتروسو إلى هيدروكسيل أمين. وفي سياق الاستخدامات، يُستخدم CV على نطاق واسع في الكيمياء العضوية وغير العضوية، وغالبًا ما يكون التقنية الأولى التي يعتمد عليها الباحثون لاستكشاف أنظمة قد تحتوي على مواد إلكترواقعية. يُستخدم بشكل خاص لدراسة سلوك الأقطاب المعدلة ومواد جديدة يُشتبه في كونها إلكترواقعية، حيث تكشف المنحنيات عن وجود وسائط وسيطية في تفاعلات الأكسدة والاختزال، وتساعد في تحديد وسائط انتقالية مهمة في التفاعلات. يُستخدم في ذلك أقطاب متنوعة، مثل البلاطين، والزئبق المطبق، والزجاج الكربوني، والكربون الطيني، والذهب، والماس، والكربون النانوي، مع تزايد الاعتماد على الأخير في التطبيقات الحديثة.

أما عن التيارات الناتجة عن القمم في منحنى CV، فهي تتناسب طرديًا مع تركيز المادة المُحللة، وهو ما يمكن استغلاله في التحليل الكمي في بعض الحالات، على الرغم من أن الاستخدام الروتيني لتيارات القمم ليس شائعًا، إلا أن

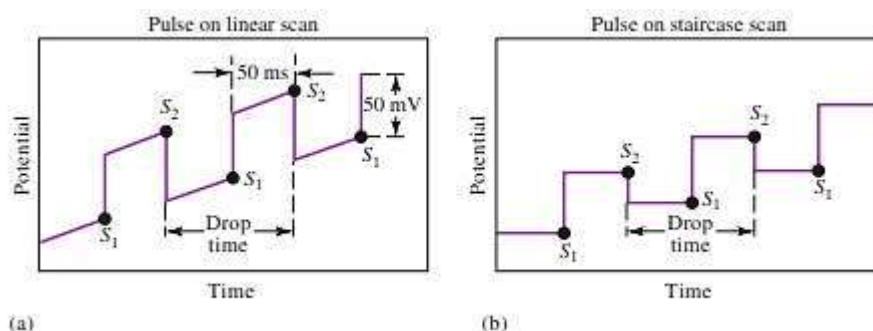
تزايد الدراسات التي تعتمد على ذلك يعكس أهمية CV كأداة تحليلية قوية، حيث يمكن من خلاله فهم تفاصيل العمليات الكهروكيميائية بشكل عميق، وتحديد الوسائط الوسيطة، وخصائص المواد الجديدة بشكل دقيق.

١١.٨ التحليل الفولتميترى بالنبضات Pulse Voltammetry

الحد الأدنى للكشف في التحليل الكهربائي الكلاسيكي بواسطة البولاروجرافيا هو حوالي 10^{-25} مولار. عادةً ما تتطلب التحاليل الروتينية تراكيز في مدى المليمول. وبحلول الستينيات، توقف التحليل الفولتميترى ذو المسح الخطي عن كونه أداة تحليلية مهمة في معظم المختبرات. يرجع سبب تراجع استخدام هذه التقنية التي كانت شائعة سابقاً إلى ظهور عدة طرق طيفية أكثر ملاءمة، بالإضافة إلى العيوب الأصلية للطريقة، ومنها البطء، والأجهزة غير المريحة، وخصوصاً ضعف حدود الكشف. تم التغلب على العديد من هذه القيود من خلال تطوير طرق النبض. سناقش هنا اثنين من أهم تقنيات النبض، وهما التحليل الفولتميترى بالنبضة التفريقية والفولتميترى بالموجة المربعة. الفكرة الأساسية وراء جميع طرق التحليل الفولتميترى بالنبضات هي قياس التيار عند زمن يكون فيه الفرق بين المنحنى الفارادي المطلوب والتيار الشحن المسبب للتداخل كبيراً.

١١.٨.١ التحليل الفولتميترى بالنبضة التفريقية Differential-Pulse Voltammetry

يعرض الشكل ٣٢ اثنين من إشارات التحفيز الأكثر استخداماً في الأجهزة التجارية للتحليل الفولتميترى بالنبضة التفريقية. الإشارة الأولى (انظر الشكل ٣٢ أ)، والتي عادةً تُستخدم في الأجهزة التناظرية، يتم الحصول عليها بإضافة نبضة دورية إلى مسح خطي. أما الإشارة الثانية (انظر الشكل ٣٢ ب)، والتي تُستخدم عادةً في الأجهزة الرقمية، فهي مجموع نبضة وإشارة على شكل درجات سلمية. في كلتا الحالتين، يتم تطبيق نبضة صغيرة، عادةً ٥٠ ميلي فولت، خلال آخر ٥٠ ميلي ثانية من زمن دورة إشارة التحفيز.



الشكل (٣٢):

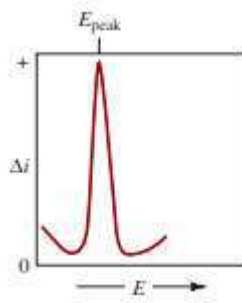
إشارات الإثارة لقياس الجهد النبضي التفاضلي.

كما هو موضح في الشكل ٣٢، يتم قياس التيار بشكل متبادل: واحد (عند S)، قبل نبضة التيار المستمر بـ ١٦.٧ ميلي ثانية، والآخر لمدة ١٦.٧ ميلي ثانية (عند S) في نهاية النبضة. يُسجل الفرق في التيار لكل نبضة ((Δi)) كدالة لجهد التحفيز المتزايد خطياً. ينتج عن ذلك منحنى تفريقي يتكون من قمة (انظر الشكل ٣٣)، يكون ارتفاعها متناسباً مباشرة مع التركيز. بالنسبة لتفاعل عكوس، يكون جهد القمة تقريباً مساوياً لجهد الحالة القياسية لنصف التفاعل.

واحدة من مزايا الفولتمتر من نوع المشتقة هو أنه يمكن ملاحظة ذروات فردية للمواد ذات الجهود النصفية التي تختلف بمقدار يصل إلى ٠.٠٤ إلى ٠.٠٥ فولت؛ في المقابل، تتطلب الفولتمترية الكلاسيكية وتقنية النبضة العادية فرق جهد حوالي ٠.٢ فولت لفصل الموجات. والأهم من ذلك، أن التحليل الفولتمتري بالنبضة التفريقية يزيد من حساسية الفولتمترية. عادةً، يوفر هذا الأسلوب قمماً واضحة عند مستوى تركيز يساوي ٢ إلى 3×10^{-3} من تلك التي تظهر في الموجة الفولتمترية الكلاسيكية. كما يُلاحظ أن مقياس التيار i (Δi) يقاس بالنانو أمبير. بشكل عام، تكون حدود الكشف باستخدام التحليل الفولتمتري بالنبضة التفريقية أدنى بمقدارين إلى ثلاثة أواخر من magnitude من تلك الخاصة بالفولتمترية الكلاسيكية، وتقع في مدى 10^{-10} إلى 10^{-8} مولار.

يمكن عزو الحساسية الأكبر للتحليل الفولتمتري بالنبضة التفريقية إلى مصدرين. الأول هو تعزيز التيار الفارادي، والثاني هو تقليل التيار الشحن غير الفارادي. لشرح التعزيز، فكر في الأحداث التي يتعين أن تحدث في الطبقة السطحية حول القطب الإلكتروليتي مع زيادة الجهد فجأة بمقدار ٥٠ مللي فولت. إذا كانت هناك مادة إلكتروفعلية في هذه الطبقة، فسيحدث ارتفاع في التيار يؤدي إلى خفض تركيز المادة المتفاعلة إلى المستوى المطلوب عند الجهد الجديد. مع اقتراب التركيز التوازني لذلك الجهد، ينخفض التيار إلى مستوى كافٍ لمواجهة عملية الانتشار، أي إلى التيار الذي يتحكم فيه الانتشار. في الفولتمترية الكلاسيكية، لا يُلاحظ ارتفاع التيار الأولي لأن مقياس الزمن للقياس طويل نسبياً مقارنةً بعمر التيار اللحظي. من ناحية أخرى، في التحليل بالنبض، يُجري قياس التيار قبل أن يتلاشى الارتفاع تماماً. لذلك، يحتوي التيار المقاس على مكونين: أحدهما يعتمد على الانتشار، والآخر يتعلق بتقليل الطبقة السطحية إلى التركيز المطلوب وفقاً لقاعدة نرست. ويكون التيار الإجمالي عادةً عدة مرات أكبر من تيار الانتشار. يُلاحظ أنه تحت الظروف الديناميكية الموحدة (الهيدروديناميكية)، يصبح الحل متجانساً من حيث التحليل عند حدوث تتابع النبضات التالية. بالتالي، عند جهد معين، يرافق كل نبضة جهد ارتفاع في التيار مماثل.

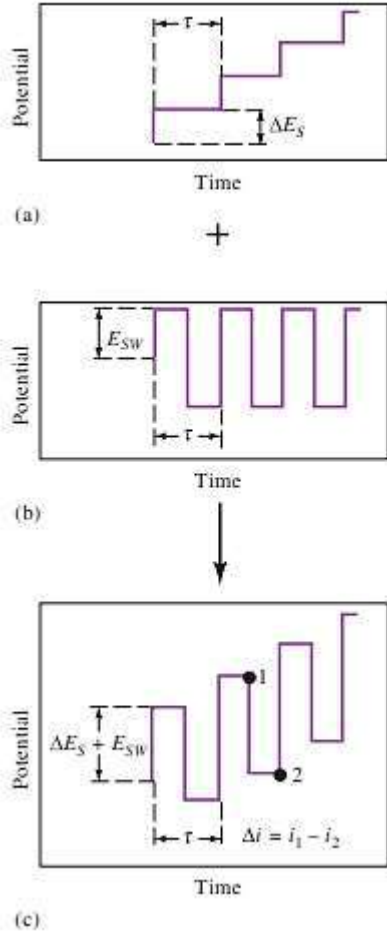
الشكل (٣٣)



مخطط فولتاموغرافي لتجربة قياس فولتامتري نبضي تفاضلي. في هذا المثال، $\Delta i = i_{s2} - i_{s1}$ (انظر الشكل ٣٠). جهد الذروة، E_{peak} ، وثيق الصلة بجهد نصف الموجة الاستقطابي.

عند تطبيق نبضة الجهد على القطب لأول مرة، يحدث ارتفاع في التيار غير الفارادي أيضاً مع زيادة الشحنة. ومع ذلك، يتلاشى هذا التيار بشكل أسي مع مرور الوقت ويقترب من الصفر مع الزمن. لذلك، من خلال قياس التيارات في هذا الوقت فقط، يتم تقليل التيار المتبقي غير الفارادي بشكل كبير، ويصبح نسبة الإشارة إلى الضوضاء أكبر، مما يؤدي إلى زيادة الحساسية. توفر الآن أدوات موثوقة للتحليل الفولتمتري بالنبضة التفريقية بشكل تجاري وبسعر معقول. لقد أصبح هذا الأسلوب واحداً من أكثر إجراءات التحليل الفولتمتري استخداماً، وهو مفيد بشكل خاص لتحديد تراكيز أثرية لأيونات المعادن الثقيلة.

١١.٨.٢ التحليل الفولتميترى بالموجة المربعة Square-Wave Voltammetry



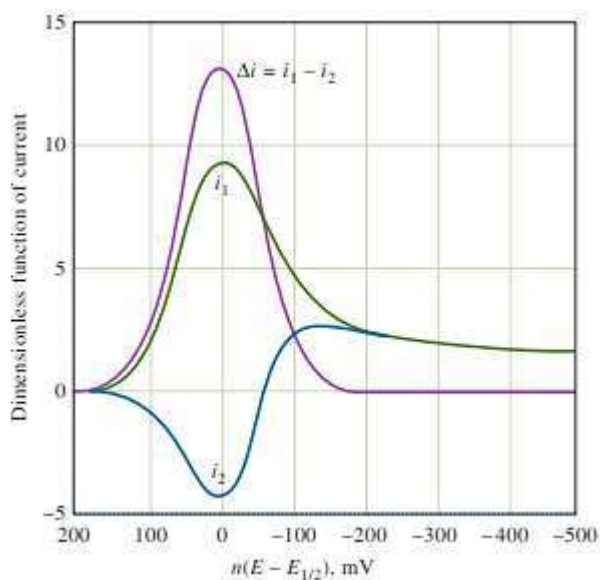
التحليل الفولتميترى بالموجة المربعة^[٣١٩] هو نوع من التحليل بالنبضات يوفر ميزة السرعة الكبيرة والحساسية العالية. يتم الحصول على كامل الموجة الفولتميترية في أقل من ١٠ مللي ثانية. تم استخدام التحليل بالموجة المربعة مع أقطاب الزئبق المعلقة وأقطاب أخرى وأجهزة استشعار.

يعرض الشكل ٣٤ ج إشارة التحفيز في التحليل بالموجة المربعة، والتي يتم الحصول عليها من خلال تراكب سلسلة النبضات الموضحة في الشكل ٣٤ ب على إشارة الدرج في الشكل ٣٤ أ. طول كل خطوة من خطوات الدرج وفترة النبض (t) متطابقان وعادةً حوالي ٥ مللي ثانية. عادةً يكون خطوة الجهد للدرج (ΔE) حوالي ١٠ مللي فولت. غالبًا ما تكون قيمة النبضة (2E_{sw}) حوالي ٥٠ مللي فولت. عند التشغيل تحت هذه الظروف، مع تردد نبضات يبلغ ٢٠٠ هرتز، يتطلب مسح جهد قدره ١ فولت نصف ثانية. بالنسبة لتفاعل الاختزال العكسي، يكون حجم النبضة كبيرًا بما يكفي ليحدث أكسدة المنتج الناتج خلال النبضة العكسية.

الشكل (٣٤): توليد إشارة إثارة فولتامترية ذات موجة مربعة. تُضاف إشارة الدرج في (أ) إلى سلسلة النبضات في (ب) لإنتاج إشارة إثارة ذات موجة مربعة في (ج). استجابة التيار، $i\Delta$ ، تساوي التيار عند الجهد ١ مطروحًا منه التيار عند الجهد ٢.

وبالتالي، كما هو موضح في الشكل ٣٥، تنتج النبضة الأمامية تيار كاثودي (i_1)، وتنتج النبضة العكسية تيار أنودي i_2 . عادةً، يُرسم الفرق بين هذين التيارين (Δi) لإنتاج المنحنيات الفولتميترية. هذا الفرق يتناسب مباشرةً مع التركيز، وبطابق جهد القمة جهد نصف الموجة الفولتميترية. نظرًا لسهولة القياس، من الممكن وعمليًا زيادة دقة التحليل عن طريق متوسط إشارة البيانات من عدة مسحات فولتميترية. يُبلغ أن حدود الكشف للتحليل بالموجة المربعة تتراوح بين (١٠^{-٧}) و (١٠^{-٨}) مولي.

³¹⁹ For further information on square-wave voltammetry, see A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., Chap. 7, pp. 293–99, New York: Wiley, 2001; J. G. Osteryoung and R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, 1985, 57, 101A, DOI: 10.1021/ac00279a004.



الشكل (٣٥):

استجابة التيار لتفاعل عكسي لإشارة إثارة في الشكل السابق.

وتتوفر أدوات تجارية للتحليل بالموجة المربعة من قبل عدة شركات مصنعة، وبنتيجة ذلك، يُستخدم هذا الأسلوب بشكل روتيني لتحديد الأنواع غير العضوية والعضوية. كما يُستخدم التحليل بالموجة المربعة في الكواشف الخاصة بالتحليل الكروماتوغرافي السائل.

١.٩ تطبيقات الفولتمترية Applications of Voltammetry

في الماضي، كانت الفولتمترية ذات المسح الخطي تُستخدم لتحديد الكمي لمجموعة واسعة من الأنواع غير العضوية والعضوية، بما في ذلك الجزيئات ذات الاهتمام البيولوجي والكيميائي الحيوي. لقد حلت طرق النبض محل الفولتمترية الكلاسيكية إلى حد كبير بسبب حساسيتها الأكبر، وملاءمتها، وانتقائيتها. بشكل عام، تعتمد التطبيقات الكمية على منحنيات معايرة تُرسم فيها ارتفاعات القمم كدالة لتركيز المادة التحليلية. في بعض الحالات، يُستخدم أسلوب الإضافة القياسية بدلاً من منحنيات المعايرة. في أي من الحالتين، من الضروري أن يكون تكوين المعايير مشابهاً قدر الإمكان لتكوين العينة، سواء من حيث تراكيز الإلكتروليت أو درجة الحموضة (pH). عند تحقيق هذا التطابق، غالباً ما يمكن تحقيق دقة نسبية تتراوح بين ١ إلى ٣%.

١.٩.١ تطبيقات غير عضوية Inorganic Applications

الفولتمترية قابلة للتطبيق لتحليل العديد من المواد غير العضوية. على سبيل المثال، معظم الكاتيونات المعدنية يتم تقليلها عند الأقطاب العاملة الشائعة. حتى المعادن القلوية والأرضية القلوية يمكن تقليلها، بشرط ألا يتفاعل الإلكتروليت الداعم عند الفولتات العالية المطلوبة؛ في هذه الحالة، تعتبر هاليدات النترا ألكيل الأمونيوم إلكتروليتات مفيدة نظراً لمعايير الاختزال العالية لديها^[٣٢٠]. يعتمد تحديد الكاتيونات بنجاح على الفولتمترية غالباً على الإلكتروليت الداعم المستخدم. للمساعدة في اختيار الإلكتروليت المناسب، تتوفر جداول تجمع بيانات حول جهد نصف الموجة. غالباً ما يؤدي اختيار أنيون مناسب إلى تحسين انتقائية الطريقة. على سبيل المثال، مع كلوريد البوتاسيوم كماء دعم، تتداخل موجات الحديد(III) والنحاس(II). ومع ذلك، في وسط فلوريد، يتم إزاحة جهد نصف الموجة للحديد(III) بمقدار حوالي ٠.٥ فولت، بينما

³²⁰ For example, see J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Section 14, pp. 14.66–14.70, New York: McGraw-Hill, 1995; D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, and J. L. Roberts, *Experimental Electrochemistry for Chemists*, 2nd ed., New York: Wiley, 1995, pp. 102–30.

يتغير جهد النحاس (II) فقط بمقدار مئات من الفولت. ونتيجة لذلك، تظهر موجات جيدة الانفصال للعنصرين. يعود هذا التأثير إلى اختلاف ثوابت تكوين مركبات النحاس (II) والحديد (III). فالنحاس (II) لديه ميل قليل لتكوين مركبات مع أيون الفلوريد، بينما الحديد (III) يفعل ذلك. كما أن الفولتمترية قابلة للتحليل أيضًا فيما يخص أنيونات غير عضوية مثل البروميد، اليودات، ثنائي الكرومات، الفانادات، السيلينات، والنترت. بشكل عام، تتأثر الموجات الفولتمترية لهذه المواد بدرجة الحموضة في المحلول، لأن أيون الهيدروجين يشارك في عملية الاختزال الخاصة بها. ونتيجة لذلك، يكون التحمير القوي لدرجة حموضة ثابتة ضروريًا للحصول على بيانات قابلة لإعادة الإنتاج (انظر القسم التالي).

١١.٩.٢ التحليل الفولتمترى العضوي Organic Voltammetric Analysis

تقريبًا منذ بداية استخدامه، تم الاعتماد على الفولتمترية لدراسة وتحديد المركبات العضوية، حيث تم تخصيص العديد من الأوراق البحثية لهذا الموضوع. تتعرض العديد من المجموعات الوظيفية العضوية للاختزال عند الأقطاب العاملة الشائعة، مما يتيح إمكانية تحديد مجموعة واسعة من المركبات العضوية [٣٢١]. يمكن دراسة المجموعات الوظيفية العضوية القابلة للأكسدة بشكل فولتمترى باستخدام أقطاب من البلاتين، الذهب، الكربون، أو أقطاب معدلة متنوعة. ومع ذلك، فإن عدد المجموعات الوظيفية التي يمكن أكسدتها عند أقطاب الزئبق محدود نسبيًا، لأن الزئبق يُؤكسد عند جهود أنودية تتجاوز ١٠.٤ فولت (مقارنة بقطب المقياس المنجلي).

١١.٩.٢.١ المذيبات للتحليل الفولتمترى العضوي Solvents for Organic Voltammetry

غالبًا ما تفرض اعتبارات الذوبانية استخدام مذيبات غير الماء النقي للتحليل الفولتمترى العضوي. تم استخدام خلطات مائية تحتوي على كميات متفاوتة من مذيبات قابلة للامتزاج مثل الجلايكولات، الديوكسان، الأسيتونتريل، الكحولات، سيلوسولف، أو حمض الخليك. كما تم دراسة وسط خالي من الماء مثل حمض الخليك، الفوراميد، ديبثيلامين، والجليكول الإيثيلي. غالبًا ما تكون الإلكتروليتات الداعمة عبارة عن أملاح الليثيوم أو أملاح النتر ألكيل الأمونيوم [٣٢٢]. ولمزيد من المعلومات حول تطبيقات الفولتمترية، يمكن الرجوع إلى مصادر أخرى.

١١.٩.٣ طرق الإزالة (Stripping Methods)

في طرق الإزالة الأنودية، يُترسب المادة التحليلية عن طريق الاختزال ثم تُحلل بواسطة الأكسدة باستخدام طبقة أو قطرة زئبق صغيرة الحجم. أما في طرق الإزالة الكاثودية، فيتم التحليل الكهربائي للمادة التحليلية إلى حجم صغير من الزئبق بواسطة الأكسدة، ثم تُزال عن طريق الاختزال. تشمل طرق الإزالة مجموعة متنوعة من الإجراءات الكهروكيميائية التي تتشارك في خطوة أولية مشتركة. في جميع هذه الطرق، يُترسب التحليل أولاً على قطب العمل، عادةً من محلول ممزوج. بعد فترة زمنية محسوبة بدقة، يتوقف التحليل الكهربائي، ويتوقف التحريك، ويُحدد تركيز

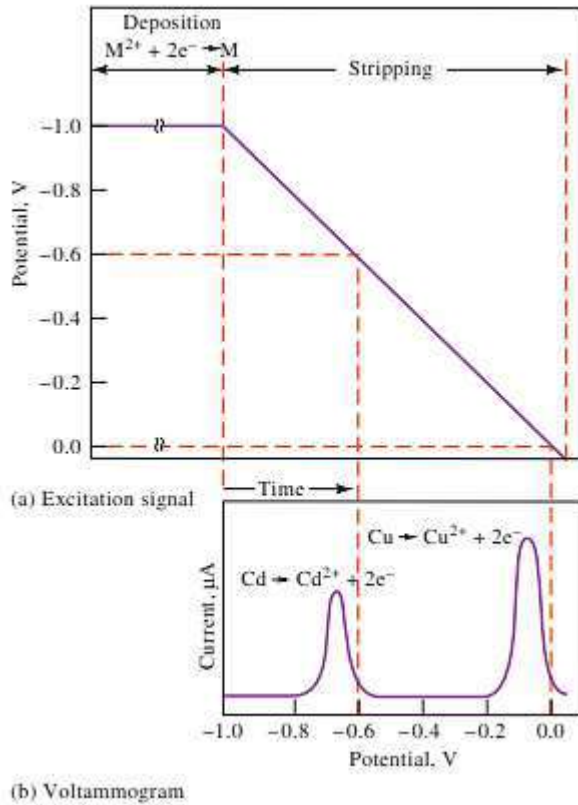
³²¹ For a detailed discussion of organic electrochemistry, see A. J. Bard, M. Stratmann, and H. J. Schäfer, eds., *Encyclopedia of Electrochemistry*, Vol. 8, Organic Electrochemistry, New York: Wiley, 2002; H. Lund and O. Hammerich, eds., *Organic Electrochemistry*, 4th ed., New York: Marcel Dekker, 2001.

³²² D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 7th ed., Section 25G, p. 680, Boston, MA: Cengage Learning, 2018.

المادة المترسبة باستخدام أحد الطرق الفولتومترية التي وُصفت في القسم السابق. خلال هذه المرحلة الثانية من التحليل، يُعاد إذابة المادة أو تُزال من قطب العمل؛ ولذلك سُميت هذه الطرق بطرق الإزالة.

في طرق الإزالة الأنودية، يتصرف قطب العمل كقطب كاثود أثناء خطوة الترسيب وكقطب أنود أثناء خطوة الإزالة، بحيث يتم أكسدة المادة المترسبة مرة أخرى إلى شكلها الأصلي. أما في طريقة الإزالة الكاثودية، فيتصرف قطب العمل كأنود أثناء خطوة الترسيب وككاثود أثناء الإزالة. تعتبر خطوة الترسيب بمثابة تركيز كهروكيميائي مسبق للمادة، أي أن تركيز المادة على سطح قطب العمل يكون أكبر بكثير مما هو في المحلول الكلي. ونتيجة لخطوة التركيز المسبق، تعطي طرق الإزالة أدنى حدود للكشف من بين جميع الإجراءات الفولتومترية. على سبيل المثال، يمكن لطرق الإزالة الأنودية باستخدام الفولتметрия النبضية أن تصل إلى حدود كشف بمقدار نانومول للأنواع المهمة بيئيًا، مثل Pb^{2+} ، Ca^{2+} ، و Tl^{+} .

يوضح الشكل a^{٣٦} برنامج إثارة الجهد الذي يُتبع في طريقة الإزالة الأنودية لتحديد الكاديوم والنحاس في محلول مائي يحتوي على أيونيهما. غالبًا ما يُستخدم أسلوب المسح الخطي لإكمال التحليل. في البداية، يُطبق جهد كاثودي ثابت حوالي -١ فولت على قطب العمل، مما يؤدي إلى تقليل وترسيب كاثيونات الكاديوم والنحاس كمعادن. يُحافظ على الجهد عند هذا المستوى لعدة دقائق حتى يتراكم كمية ملحوظة من المعدنين على القطب. ثم يُوقف التحريك لمدة حوالي ٣٠ ثانية أثناء الحفاظ على الجهد عند -٢١ فولت. بعد ذلك، يُنقص جهد القطب تدريجيًا إلى قيم أقل سلبية، مع تسجيل التيار في الخلية كوظيفة للزمن أو الجهد.



(b) Voltammogram

يوضح الشكل b^{٣٦} الموجة الفولتومترية النبضية التفريقية الناتجة. عند جهد أكثر سلبية بقليل من ٠,٦ فولت، يبدأ الكاديوم في الأكسدة، مما يسبب زيادة حادة في التيار. مع استهلاك الكاديوم المترسب، يتذبذب التيار ثم ينخفض إلى مستواه الأصلي. ثم يُلاحظ قمة ثانية لأكسدة النحاس عندما ينخفض الجهد إلى حوالي ٠,١ فولت. تكون ارتفاعات القمتين متناسبة مع كميات المعدن المترسبة. وتُعد طرق الإزالة مهمة جدًا في العمل على تتبع الملوثات، لأن خطوة التركيز المسبق تسمح بتحديد كميات ضئيلة من المادة التحليلية بدقة معقولة. وهكذا، يصبح تحليل المحاليل في نطاق تراكيز من 10^{-6} إلى 10^{-9} م ممكنًا باستخدام طرق بسيطة وسريعة.

الشكل (٣٦): (أ) إشارة إثارة لتحديد نزع الكاديوم والنحاس.

(ب) مخطط فولتاموغرام نزع

المراجع العربية (كتب ومحاضرات)

المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني (١٤٢٩هـ). طرق التحليل الكهروكيميائي (٢١٣ كيم) - الجزء النظري. المملكة العربية السعودية.

جميل الضباب (٢٠١٣م). طرائق وتقنيات حديثة في التحليل الكيميائي الآلي. كلية العلوم، الجامعة المستنصرية.

محمد مجدي واصل. أسس الكيمياء التحليلية. القاهرة: دار الفجر للنشر والتوزيع.

سكوج، دوجلاس أ.، وويست، دونالد م. (١٩٨٦م). أسس الكيمياء التحليلية. (ترجمة: زهير متى قصير، إدمون ميخائيل، عبد اللطيف عبد الرزاق). جامعة البصرة، العراق.

البكاء، علي رسول محمود. طرائق التحليل الكيميائي الآلي (محاضرات). جامعة طرابلس، جنزور.

كرم، فائق فتح الله، وعلي، فراس فاضل. الترسيب والقياس الكولومي (محاضرات). كلية العلوم، جامعة القادسية.

الغامدي، أحمد بن حامد. طرق التحليل الكهروكيميائية (٣٥٣ كيم) (محاضرات).

الزامل، إبراهيم. الكيمياء التحليلية/ التحليل الآلي.

الشبكة العنكبوتية. الطرق القياسية المستخدمة في التحاليل الكيميائية لمياه الشرب: طرق الحساب والكيمويات والأجهزة.

المراجع الأجنبية (Foreign References)

Books & Textbooks:

Skoog, D. A., & West, D. M. (2016). Principles of Instrumental Analysis (7th ed.). Holf Rinehart & Winston (Ref: Pure Appl. Chem., 88, 265).

Fifield, F. W., & Kealey, D. (2000). Principles and Practice of Analytical Chemistry (5th ed.). Blackwell Science Ltd.

Harvey, D. (2000). Modern Analytical Chemistry. McGraw-Hill.

Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2013). Fundamentals of Analytical Chemistry.

Jeffery, G. H., et al. (1989). Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis.

Harris, D. C. (2010). Quantitative Chemical Analysis.

Ewing, G. W. (1975). Instrumental Methods of Chemical Analysis (4th ed.). New York: McGraw-Hill.

Fritz, J. S., & Schenk, G. H. (1979). Quantitative Chemistry (4th ed.). Boston: Allyn & Bacon.

Standard Methods & Environmental Analysis:

USEPA (1983). Methods for Chemical Analysis of Water and Wastewater. Cincinnati, Ohio (Method 160.2).

APHA (1995). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Maryland: United Book Press (Method 254-D).

Journal Articles & Advanced Series:

Doménech-Carbó, A., et al. (2000). Electroanalysis, 12, 120.

Doménech-Carbó, A., et al. (2000). Analytica Chimica Acta, 407, 275.

Bond, A. M., et al. (1997). Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 1735.

Bárcena Soto, M., et al. (2002). Journal of Electroanalytical Chemistry, 528, 18.

Mrozek, M. F., & Weaver, M. J. (2000). Journal of the American Chemical Society, 122, 150.

Birke, R. L., et al. (1991). Surface Enhanced Raman Spectroscopy. In: Varma & Selmán (Eds), Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes. New York: John Wiley, p 211.

Kahlert, H., et al. (1998). Journal of Physical Chemistry B, 102, 8757.

De Levie, R. (1967). Electrochemical response of porous and rough electrodes. In: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering (Vol 6). New York: Wiley Interscience, p 329.

CHAPTER (12)



المجهرية الكهروكيميائية الماسحة

**SCANNING
ELECTROCHEMICAL
MICROSCOPY- (SECM)**

الفصل الثاني عشر (12) CHAPTER

المجهرية الكهروكيميائية الماسحة

SCANNING ELECTROCHEMICAL MICROSCOPY- (SECM)



١٢.١ مقدمة ومبادئ (Introduction and Principles)

يُكرّس هذا الفصل لمناقشة موجزة لمختلف تقنيات وتطبيقات المجهرية الكهروكيميائية الماسحة (Scanning SECM - Electrochemical Microscopy)^(٣٢٣). تُعدّ SECM إحدى تقنيات المجهرية المسبارية الماسحة (SPM - Scanning Probe Microscopies)^(٣٢٤) التي يتم فيها الحصول على صور ثلاثية الأبعاد للأسطح عن طريق مسح طرف قطب مجهري فائق الصغر (tip UME - Ultramicroelectrode) صغير عبر سطح (يُسمى عادةً "الركيزة - the Substrate") وتسجيل استجابة مناسبة. لفهم تشغيل واستجابة SECM، من الضروري مراجعة سلوك القطب المجهري الفائق الصغر (UME) الصغير جداً في خلية كهروكيميائية. ننظر إلى قرص UME مغمور في محلول يحتوي على إلكتروليت (Electrolyte) ونوع نشط كهروكيميائياً (Electroactive Species)، Ox، بالإضافة إلى قطب مضاد وقطب مرجعي. عندما يتم تطبيق جهد (Potential)، سلمي بما يكفي لـ الجهد الشكلي (Formal Potential) لزوج الأكسدة والاختزال (Ox/Red)، على UME، يحدث اختزال (Reduction) لـ Ox عند UME بمعدل يتم التحكم فيه بواسطة الانتشار (Diffusion-controlled rate)، ويمر تيار كاثودي (Cathodic Current) عبر UME. يتناقص التيار مع تكون طبقة انتشار (Diffusion Layer) من Ox حول القطب ويصل بسرعة إلى قيمة حالة مستقرة (Steady-)

³²³ A. J. Bard, M. V. Mirkin, Eds., *Scanning Electrochemical Microscopy*, Marcel Dekker: New York, 2001.

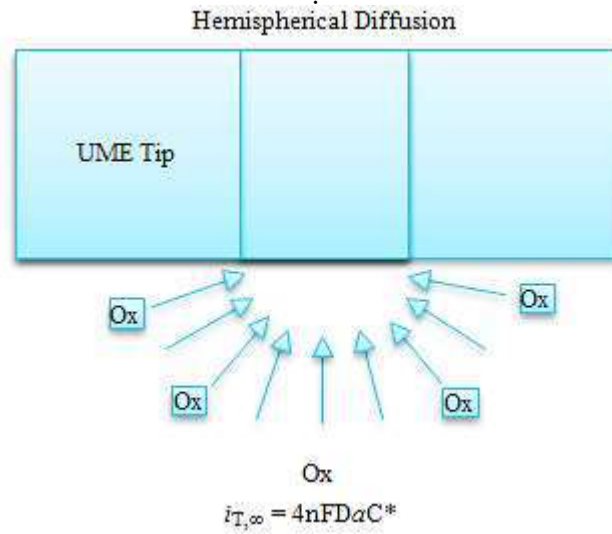
³²⁴ D. Bonnell, Ed., *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, Theory, Techniques, and Applications*, Wiley-VCH: New York, 2001.

(state Value)، i_T, ∞ ، تعتمد على تركيز Ox ، C^* ، ومعامل انتشاره (Diffusion Coefficient)، D ، وتُعطى بالصيغة (٣٢٥):

$$i_{T, \infty} = 4nFDaC^* \quad (1)$$

حيث n هو عدد الإلكترونات المشاركة في تفاعل القطب، F هو ثابت فاراداي (Faraday Constant)، و a هو نصف قطر UME (Radius).

ينتج تيار الحالة المستقرة (Steady-state Current) عن التدفق الثابت (Constant Flux) لـ Ox إلى سطح القطب مدفوعاً بـ طبقة انتشار (Diffusion Layer) متوسعة، وشبه كروية أساساً، حول القطب (الشكل ١). أما في SECM، فإن اضطراب تيار الطرف (Perturbation of the Tip Current) عندما يتم تقريب الطرف (Tip) إلى مسافة لا تزيد عن بضعة أقطار للطرف من السطح، هو ما يشكل استجابة SECM (SECM Response).



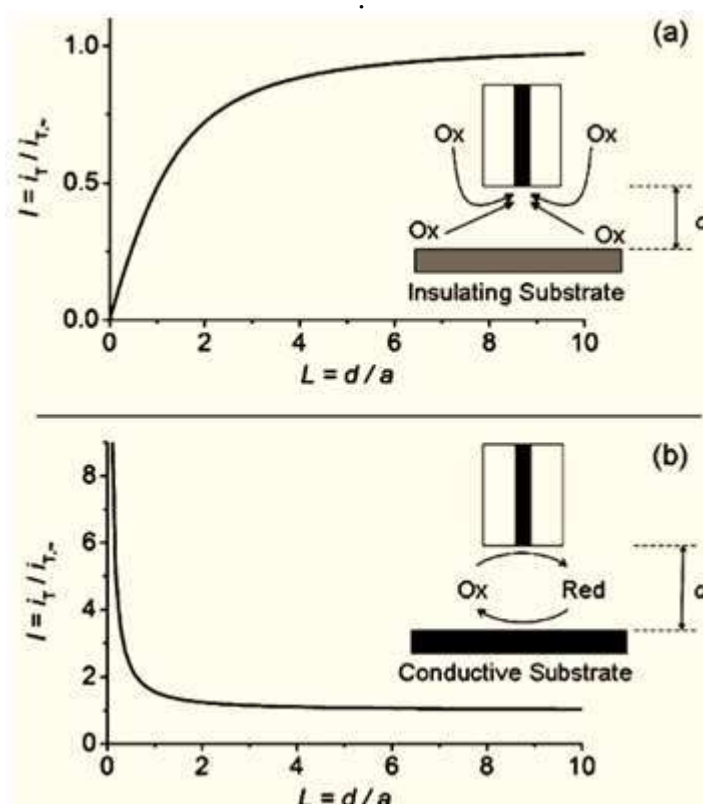
الشكل (١): الانتشار نصف الكروي في الحالة المستقرة عند قرص فائق الميكروإلكترود (UME).

١٢.١.١ تأثير الركيزة (Substrate Effect)

لننظر أولاً عندما يتم تقريب الطرف من ركيزة عازلة (Insulating Substrate) (الشكل ١٢). سيكون تيار الحالة المستقرة (Steady-state Current) الذي يتدفق عبر الطرف، i_T ، أصغر الآن من $i_{T, \infty}$ ، لأن الركيزة العازلة (Insulating Substrate) تعيق جزئياً انتشار Ox (Diffusion) إلى الطرف. من الواضح أنه كلما اقترب الطرف من السطح العازل، كلما كان i_T أصغر، ومع اقتراب مسافة الفصل بين الطرف والركيزة، d ، من الصفر ($d \rightarrow 0$)، يقترب i_T من الصفر ($i_T \rightarrow 0$). يُطلق على هذا التأثير اسم "التغذية الراجعة السلبية (Negative Feedback)". ومع ذلك، عندما يكون الطرف قريباً من ركيزة موصلة (Conductive Substrate) يمكن

³²⁵ A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2001, p. 174.

عندها أكسدة Red مرة أخرى إلى Ox، يحدث تدفق لـ Ox من الركيزة إلى الطرف، بالإضافة إلى بعض التدفق لـ Ox إلى الطرف من المحلول الرئيسي (الشكل ٢ب). هذا يؤدي إلى $i_{T,\infty} < i_T$. يتسبب تدفق Ox هذا من الركيزة إلى الطرف في زيادة (Increase) في i_T مع نقصان d؛ يُطلق على هذا اسم "التغذية الراجعة الإيجابية (Positive Feedback)".



الشكل (٢): منحنيات نهج SECM على ركائز عازلة (أ) وموصلة (ب). لوحظت تغذية راجعة سلبية على ركيزة عازلة، بينما لوحظت تغذية راجعة إيجابية على ركيزة موصلة.

وبالتالي، يتم تحديد حجم i_T مقارنة بـ $i_{T,\infty}$ من خلال طبيعة الركيزة (Nature of the Substrate) ومن خلال مسافة التباعد بين الطرف والركيزة (Tip-substrate Spacing). يمكن أن يكون الوضع العام الفعلي أكثر تعقيداً من هاتين الحالتين المحددتين الموصوفتين أعلاه، على سبيل المثال، عندما يتم التحكم في معدل تفاعل $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + e^-$ على الركيزة بواسطة معدل حركية نقل الإلكترون غير المتجانسة (Heterogeneous Electron-transfer Kinetics) بدلاً من معدل نقل الكتلة (Mass Transfer) (الانتشار) لـ Red إلى الركيزة. بالإضافة إلى وضع التغذية الراجعة بقياس التيار (Amperometric Feedback Mode) الموصوف أعلاه، من الممكن أيضاً استخدام أوضاع تشغيل أخرى لقياس التيار (Other Amperometric Operation Modes). وعلى سبيل المثال، في وضع توليد الركيزة/تجميع الطرف (Substrate Generation/Tip Collection - SG/TC)، يُستخدم i_T لمراقبة تدفق (Flux) الأنواع النشطة كهروكيميائياً من الركيزة. والعكس صحيح بالنسبة لوضع توليد الطرف/تجميع الركيزة (TG/SC - Tip Generation/Substrate Collection). وهي مفيدة

في دراسات التفاعلات المتجانسة (Homogeneous Reactions) التي تحدث في الفجوة بين الطرف والركيزة (Tip-substrate Gap) ، وكذلك في تقييم الأنشطة الحفزية (Catalytic Activities) للمواد المختلفة للتفاعلات المفيدة، مثل اختزال الأكسجين (Oxygen Reduction) وأكسدة الهيدروجين (Hydrogen Oxidation) .

بالإضافة إلى طرق قياس التيار (Amperometric Methods)، فإن التقنيات الأخرى، مثل الطريقة البوتنسيومترية (Potentiometric Method)، قابلة للتطبيق أيضاً في SECM وسيتم مناقشتها لاحقاً، وسنتطرق أيضاً لتحديث التقنيات المناسبة لتحضير أطراف SECM لقياس التيار (Amperometric Tips) ومجسات قياس الجهد (Potentiometric Probes). ويمكن أيضاً استخدام SECM كجهاز تصوير (Imaging Device) ، وأداة كهروكيميائية (Electrochemical Tool) لدراسة تفاعلية سطح الأفلام الرقيقة (Surface Reactivity of Thin Films)، وأداة تصنيع عالية الدقة (High-resolution Fabrication Tool) . أخيراً، يمكن تكيف SECM لاختبار نشاط النقل (Transport Activity) للأنظمة البيولوجية مثل الخلايا المفردة (Single Cells)، ونقل الأيونات عبر القنوات، ونشاط الإنزيم (Enzyme Activity).

١٢.٢ الأجهزة (Instrumentation)

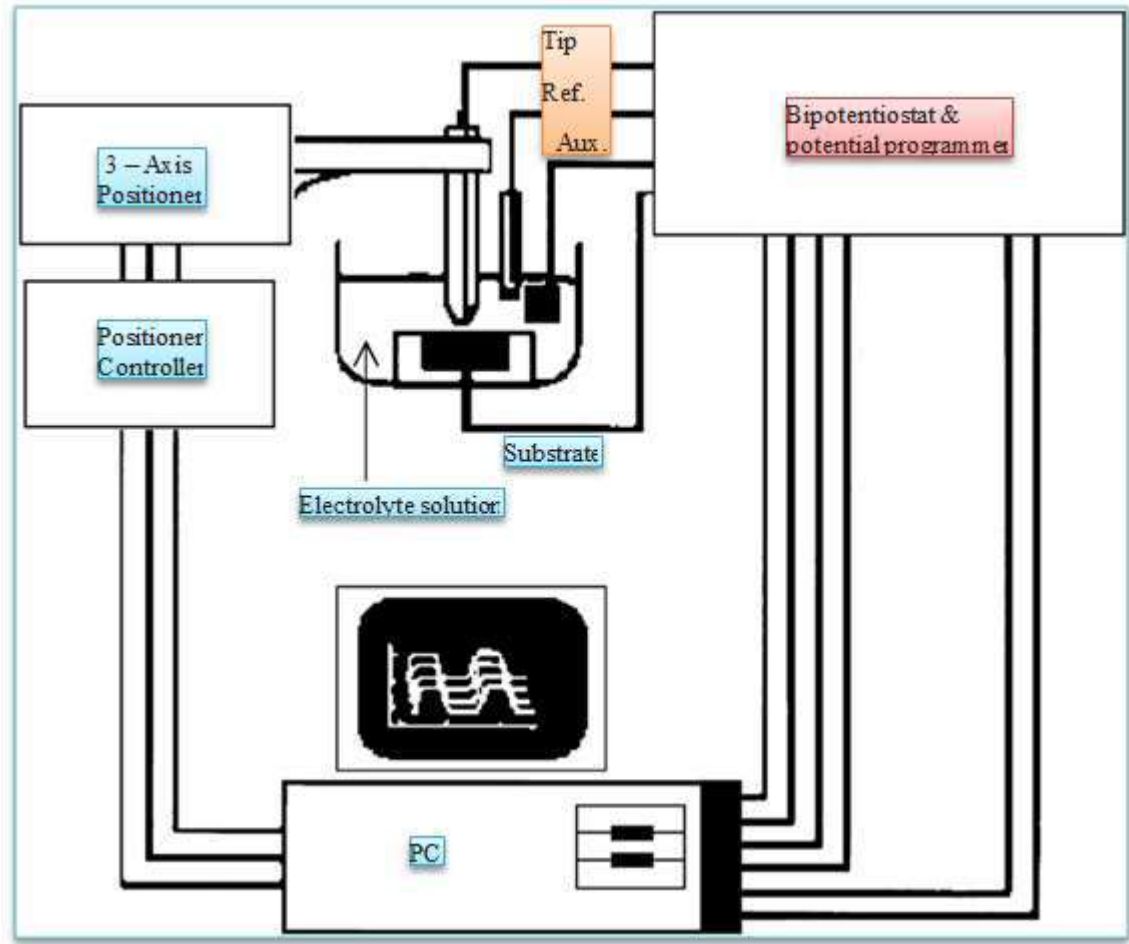
بهذا الفصل نركز بشكل أساسي على الجوانب التجريبية (Experimental Aspects) التي تتم مواجهتها في التصوير (Imaging) وتحديد موضع الطرف (Tip Positioning) باستخدام SECM. يمكن للقراء المهتمين بتصميم جهاز SECM الرجوع إلى ذلك الفصل. نعتزم أيضاً تضمين وصف محدث للتقنيات المدمجة المطورة حديثاً حتى يتمكن الباحثون الأفراد المهتمون من تقدير تصميم التقنيات ذات الصلة بـ SECM لتطبيقاتهم المحددة.

١٢.٢.١ جهاز SECM الأساسي (Apparatus SECM Basic)

يوضح الشكل ٣ رسماً لجهاز SECM. وأحد الجوانب المهمة لـ SECM هو نظام تحديد المواقع (Positioning System)، والذي يتضمن عناصر تحديد الموضع (Positioning Elements)، ومراحل الترجمة (Translation Stages)، ووحدات التحكم في المحركات (Motor Controllers). لا يقل أهمية عن ذلك نظام اكتساب البيانات (Data Acquisition System)، والذي يبدأ باستخدام مقياس جهد ثنائي (Bipotentiostat) لتضخيم إشارة الطرف (Tip Signal). بعد التضخيم، يتم اكتساب الإشارة بواسطة محول تناظري إلى رقمي (ADC - Analog-to-Digital Converter) وتخزينها على جهاز كمبيوتر يُستخدم أيضاً لإرسال إشارات التحكم (من خلال وحدات الواجهة - Interface Modules) لمقياس الجهد الثنائي ووحدات التحكم في عناصر تحديد الموضع ومحركات الترجمة (Translation Motors). يلزم وجود برنامج كمبيوتر (Computer Software) للتحكم في نظام تحديد المواقع واكتساب البيانات وكذلك لعرض وتحليل بيانات SECM.

الملحقات المهمة الأخرى لـ SECM هي نظام تثبيت المجس (Probe Mount System) والخلايا الكهروكيميائية (Electrochemical Cells)، والتي سيتم وصفها في أقسام فردية للتجارب المختلفة. إذا تم إجراء

تجربة SECM للمجال القريب (Near-field) ($d < 100 \text{ nm}$)، يلزم وجود نظام عزل الاهتزازات (Vibration Isolation System).



الشكل (٣): رسم تخطيطي لأداة SECM.

يشتمل النموذج ٩٠٠ (Model 900) على الخلية ومحدد موضع المجس (Probe Positioner)، بالإضافة إلى جهاز كمبيوتر، ووحدة تحكم في المحركات، ومقياس جهد ثنائي. يتم إنجاز المسح الجانبي للمجس (Lateral Probe Scans) الذي يصل حجمه إلى ٢.٥ cm بواسطة محركي "إنشورم" (Inchworm) (أو محركات خطوية (Step Motors) للنموذج B٩٠٠) يقودان مراحل ترجمة (Translator Stages) ذات محامل أسطوانية متقاطعة (Crossed-roller-bearing). يتم توفير الحركة الرأسية (Vertical Motion) عن طريق تثبيت المجس مباشرة على عمود محرك "إنشورم" الثالث أو كتلة بيزوكهربائية ثلاثية المحاور (3-axes Piezoelectric Block) (لنموذج B٩٠٠)، والتي يتم تركيبها على مرحلة المحور (Z (z-stage) التي يقودها المحرك الثالث. يمكن استخدام الكتلة البيزوكهربائية ثلاثية المحاور من أجل التحديد الدقيق للموضع والمسح (Fine Positioning and Scan)، مما يلغي تأثير خطوة التثبيت على حركة عمود محرك "إنشورم"، وبالتالي يوفر حركة سلسلة.

الخلية الكهروكيميائية ثابتة (Stationary) ومثبتة على منصة إمالة قابلة للتعديل (Adjustable Tilting Platform) للتعويض عن ميل الركيزة (Substrate Tilt). يتم استخدام التحكم في المحرك ذي الحلقة المفتوحة (Open-loop Motor Control)، وتصحيح معايرة البرامج (Software Calibration) تأثيرات معدل المسح والمحور والاتجاه على حركة المجس.

نظام اكتساب البيانات (Data Acquisition System) ومقياس الجهد الثنائي (Bipotentiostat) لسلسلة SECM series-900 CH يعتمدان على المعالج الدقيق (Microprocessor) ويتواصلان مع وحدة تحكم الكمبيوتر الشخصي (PC Controller) عبر رابط بيانات تسلسلي (Serial Data Link). مقياس الجهد الثنائي مناسب للفولتامترية التحليلية (Analytical Voltammetry) ولديه حساسية قياس تيار في نطاق البيكو أمبير (range pA). توفر مرشحات ببسيل من الرتبة الثانية القابلة للتعديل (Adjustable Second-order Bessel Filters) تقليلًا للضوضاء وتمنع تداخل الإشارات (Aliasing) بواسطة المحول التناظري الرقمي (ADC)، الذي يتمتع بدقة لا تقل عن ٢٠ بتاً.

يعمل برنامج SECM من سلسلة series-900 Model على نظام تشغيل Windows ويوفر جميع عناصر التحكم اللازمة لتحديد موضع المجس في الأبعاد الثلاثة وتعيين المعاملات للتقنيات الكهروكيميائية المختلفة. يدعم البرنامج أيضاً مجموعة واسعة من التجارب الكهروكيميائية، وشاشات العرض البيانية (Graphical Displays)، ومعالجة البيانات (Data Processing). أثناء مسح المجس (Probe Scanning)، يمكن تسجيل إشارات قياس التيار (Amperometric) أو قياس الجهد (Potentiometric). تشمل ميزات البرنامج الأخرى إجراء منحنى اقتراب المجس (Probe Approach Curve Routine) الذي يوقف المجس تلقائياً عندما يصل التيار إلى مستوى محدد، ويقوم تلقائياً بإبطاء سرعة الاقتراب مع اقتراب المجس من سطح الركيزة، مما يساعد على منع تحطم الطرف (Prevent Crashing the Tip).

يتم تشغيل تصوير SECM (SECM Imaging) عادةً في وضع الارتفاع الثابت (Constant Height Mode). يكون إخراج الرسومات أثناء التصوير وبعد المسح عن طريق مخططات التدرج الرمادي (Gray-scale Plots) أو مخططات مرمزة بالألوان (Color-coded Plots). يجب إجراء المزيد من معالجة البيانات والرسومات خارج البرنامج الرئيسي باستخدام حزم البرامج المتاحة تجارياً (Commercially Available Software Packages). تتوفر أيضاً أنظمة تحديد المواقع ذات الحلقة المغلقة (Closed-loop) أو القائمة على قوة القص (Shear Force-based Positioning Systems) كما هو موضح أدناه في أجهزة CH Instruments أو Heka.

١٢.٢.٢ دمج SECM مع تقنيات أخرى (with other SECM Combining techniques)

يزيد دمج SECM مع تقنيات أخرى، مثل المجهرية القوة الذرية (Atomic Force - AFM) Microscopy)، والمجهرية الضوئية الماسحة للمجال القريب (Near-field Scanning - NSOM) (Optical Microscopy)، والتألق الكيميائي المتولد كهروكيميائياً (Electrogenerated - ECL) (Chemiluminescence)، من صعوبة التجربة (Difficulty of the Experiment) بشكل كبير ويمثل

مشاكل صعبة في تحضير الطرف (Tip Preparation). ومع ذلك، فإن الحصول على معلومات من تقنيتين مختلفتين أو أكثر في نفس الوقت وفي نفس الموقع يمكن أن يزيد بشكل كبير من قوة (Power of) SECM (على سبيل المثال، من خلال توفير بيانات طبوغرافية (Topographical) أو بصرية (Optical) مستقلة أثناء مسح SECM).

١٢.٢.٢.١ دمج SECM/AFM

تسمح قياسات AFM التي يتم إجراؤها أثناء تجربة SECM بتحديد مستقل لمسافة الصفر ($d=0$) (إذا لم يكن الطرف غائراً) وتساعد في تحديد موضع الطرف (Positioning of the Tip). علاوة على ذلك، يفتح هذا المزيج من التقنيات الطريق لإجراء تجارب تُدرس فيها التغيرات في الطبوغرافيا (Changes in Topography) بواسطة AFM أثناء توليد مادة متفاعلة كهروكيميائياً عند الطرف. تم بالفعل الإبلاغ عن العديد من الدراسات المماثلة. على سبيل المثال، استخدم لودفيج وزملاؤه (Ludwig and coworkers) ^(٣٦) عنصراً بيزوكهربائياً (Piezoelectric Element) متصلاً بعمود الطرف للإزاحة الاهتزازية (Dithering) وقاسوا التعديل من خلال ملاحظة التغيرات في نمط حيود فريسnel (Fresnel Diffraction Pattern) الذي تم إنشاؤه بواسطة شعاع ليزر مضيء (Illuminating Laser Beam) مركز على الجزء السفلي من القطب على صمام ثنائي ضوئي مقسم (Split Photodiode). يبقى المجس ثابتاً (Stationary) للحفاظ على محاذاة الليزر والصمام الثنائي الضوئي، بينما يتم مسح الركيزة (Substrate) لإنشاء الصور.

في التجربة الأولية، كان المجس عبارة عن قسم بطول ١.٥ cm من شعيرة زجاجية مسحوبة (Pulled Glass Capillary) تحتوي على قطب قرص بلاتيني قطره 25µm. يعد القسم المسحوب الطويل ضرورياً لإنتاج المرونة (Flexibility) المطلوبة للتذبذب. كان سعة التعديل (Modulation Amplitude) في هذه التجربة حوالي 1-2µm ، وهو أكبر بعدة مرات من ذلك المستخدم عادةً في NSOM. يمكن أن تنتج ساعات التعديل الكبيرة (Large Modulation Amplitudes) نطاقاً كبيراً نسبياً لوضع القص (Shear Mode) بحيث تكون مسافة الطرف-الركيزة، d ، في نطاق الميكرومتر (range µm) عند ملاحظة تخميد قوة القص (Shear Force Damping). يمكن أن يكون الاضطراب الكبير للمحلول (Significant Perturbation of the Solution) بالقرب من الطرف شاقاً، خاصة إذا كان الطرف مغموراً بشكل كبير في المحلول.

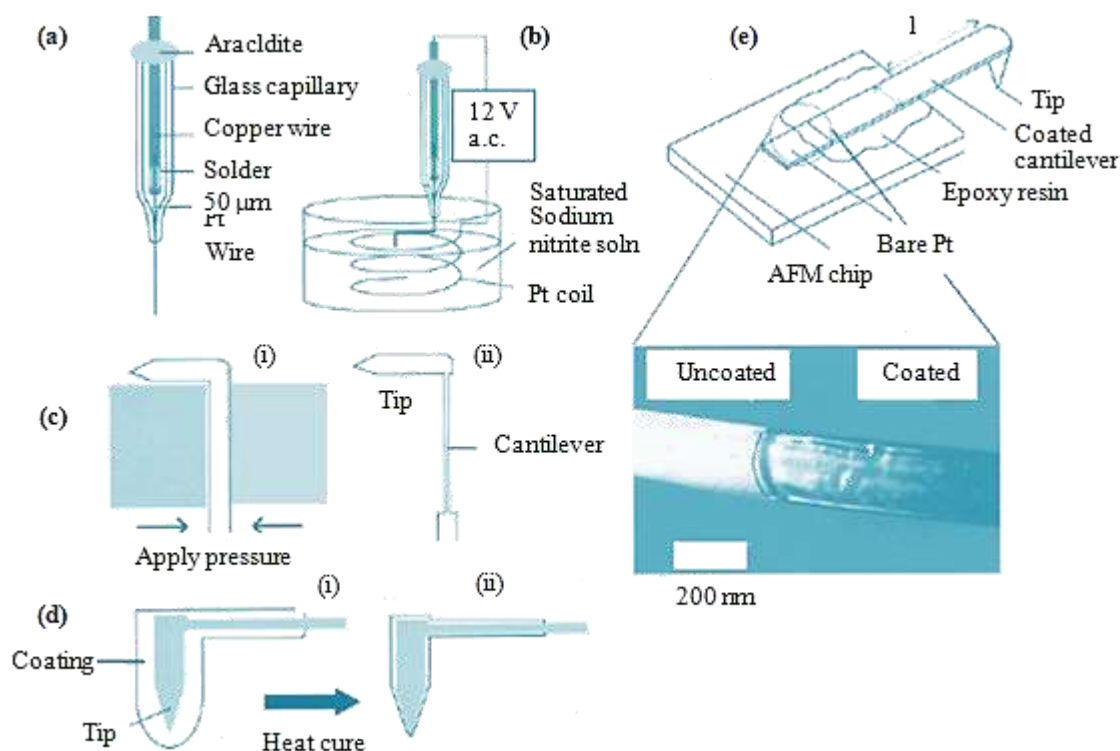
وتتطلب نظرية SECM (SECM theory) الحالية بعض التعديلات، حيث لم يعد نقل الكتلة (Mass Transfer) نقياً يعتمد على الانتشار (Diffusional) فحسب. والبديل الآخر هو استخدام AFM يعتمد على نتوء (Cantilever-based AFM) وتعديل النتوء/الطرف ليعمل كطرف SECM. النتوء التقليدي (وليس AFM بمجس موصل) غير موصل (Nonconductive) ويجب تغطيته بالمعادن (Metallized) لإنشاء مسار موصل إلى الطرف (على سبيل المثال، عن طريق تبخير (Evaporating) أو ترذيذ (Sputtering) فيلم رقيق (٣٠٠ °A من Pt ثم يتم عزل السطح الموصل بأكمله باستثناء نهاية الطرف عن المحلول الملامس). تم استخدام

³²⁶ M. Ludwig, C. Kranz, W. Schuhmann, H. E. Gaub, Rev. Sci. Instrum. 66, 2857 (1995).

مثل هذا الترتيب لدراسة بلورة بروميد البوتاسيوم (KBr) أثناء الذوبان (Dissolution) ^(٣٢٧). على الرغم من أن تصوير AFM لم يتأثر بشكل كبير بالتغطية المعدنية، إلا أن أداء SECM للطرف كان ضعيفاً بسبب الصعوبات في توفير عزل جيد للطرف (Good Tip Insulation) وتكوين الطرف (Tip Configuration) بشكل متزامن.

يتمثل نهج مختلف في بناء طرف SECM خاص من نوع النتوء (Special Cantilever-type SECM)

(Tip) ^(٣٢٨). تم ثني سلك بلاتين بقطر $50 \mu\text{m}$ ونقشه كهروكيميائياً، ثم تسطيحه وعزله بطلاء كهربائي (Electrophoretic Paint). بعد ذلك تم تثبيته بـ الإيبوكسي (Epoxyed) على شريحة AFM تجارية بناءً على الإجراءات الموضحة في الشكل ٤ (١٦).



الشكل (٤): الإجراءات المتبعة في بناء طرف SECM/AFM: (أ) سلك بلاتيني مجهرى مُدخل في حامل؛ (ب) نقش كهروكيميائي لنقطة دقيقة؛ (ج) ضغط لتشكيل مُكوّن النتوء؛ (د) عزل القطب والنتوء بطلاء كهربائي يليه تسخين لكشف الطرف النهائي؛ و (هـ) تثبيت على شريحة AFM تجارية. (مقتبس من المرجع (١٦)).

وقد استخدم نهج آخر من تقنيات التصنيع الدقيق (Micromachining Techniques) (مثل شعاع الأيونات المركز (Focused Ion Beam - FIB) والنقش - Etching) لتعديل نتوء AFM سيليكوني حاد مطلي بالذهب ومعزول بـ نيتريد السيليكون (Silicon Nitride) ليصبح طرفاً مزدوجاً لـ SECM/AFM، مع حلقة UME (UME Ring) تحيط بـ مجس AFM (AFM Probe) (١٦ب). تم حماية حامل النتوء بشكل إضافي بـ ورنيش

³²⁷ J. V. Macpherson, P. R. Unwin, A. C. Hillier, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc. **118**, 6445 (1996).

³²⁸ (a) J. V. Macpherson, P. R. Unwin, Anal. Chem. **72**, 276 (2000). (b) C. Kranz, G. Friedbacher, B. Mikaikoff, A. Lugstein, J. Smoliner, E. Bertagnoli, Anal. Chem. **73**, 2491 (2001).

عازل (Insulating Varnish) لمنع خدش طبقة نيتريد السيليكون. يمكن بعد ذلك استخدام هذه النتوءات المعدلة لتحل محل نتوء AFM التقليدي المستخدم في AFM تجاري وتسمح بإجراء قياسات AFM و SECM.

يتمثل نهج بديل في استخدام شوكة رنانة (Tuning Fork) متصلة بطرف SECM معزول (329, 330). يمكن بعد ذلك استخدام SPM القائم على الشوكة الرنانة (Tuning Fork-based SPM) والمدمج مع التقنيات الكهروكيميائية لكل من التصوير الطبوغرافي (Topographic Imaging) وقياسات SECM. تكمن إحدى القضايا الرئيسية في تطبيق SECM/AFM في القدرة على الحصول على منحنيات اقتراب كمية جيدة (Good Quantitative Approach Curves) لكل من العوازل والموصلات تتفق مع المعالجة النظرية (Theoretical Treatment).

١٢.٢.٢.٢ دمج SECM/NSOM (SECM/NSOM)

المجهرية الضوئية الماسحة للمجال القريب (Near-field Scanning Optical Microscopy - NSOM) هي تقنية المجهرية المسبارية الماسحة (SPM) للحصول على صور بصرية عالية الدقة (High-resolution Optical Images) وإجراء قياسات مطيافية (Spectroscopic Measurements). وباستخدام مجس ألياف بصرية (Fiber Optic Probe) تم سحبه ليصبح طرفاً صغيراً جداً (نصف قطر الانحناء $> 100 \text{ nm}$) ومسحه على طول سطح العينة في نظام المجال القريب (Near-field Regime)، يمكن للمرء الحصول على صور تكون دقتها محكومة بـ قطر الطرف ووضعه (Tip Diameter and Placement) بدلاً من حدود الحيود المعتادة (Usual Diffraction Limits) التي تحكم المجهر البصري التقليدي (331).

يُطلى طرف NSOM النموذجي بـ الألومنيوم (Aluminum) لتقليل فقدان الضوء عند المرور من مصدر الليزر إلى الطرف. لكي يكون طرف NSOM مفيداً أيضاً في تجارب SECM، يجب أن يكون الطلاء المعدني خاملاً كهروكيميائياً (Electrochemically Inert)، مثل الذهب (Au) أو البلاتين (Pt)، ويجب إضافة طبقة عازلة (Insulating Layer) (عادةً عن طريق ترسيب الطلاء الكهربائي - Electrophoretic Paint) بحيث يتعرض فقط الحلقة المعدنية الموصلة (Conducting Metal Ring) في النهاية للمحلول. يمثل صنع أطراف NSOM ذات طبقة معدنية خالية من الثقوب (Pinhole Free)، والتي تعزز الانعكاس الداخلي الكلي (Total Internal Reflection)، وطبقة عازلة خالية من الثقوب، مما ينتج هندسة حلقة، تحدياً كبيراً.

³²⁹ (a) P. L. James, P. J. Moyer, L. F. Garfias-Mesias, W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.* **145**, L64 (1998). (b) M. Buchler, S. C. Kelley, W. H. Smyrl, *Electrochem. Solid-State Lett.* **3**, 35 (2000).

³³⁰ F.-R. F. Fan, A. J. Bard, Unpublished experiments.

³³¹ (a) M. A. Paesler, P. J. Moyer, *Near-Field Optics: Theory, Instrumentation and Applications*, Wiley: New York, 1996. (b) E. Betzig, J. K. Trautman, *Science* **257**, 189 (1992).

يمكن تقييم جودة طرف SECM/NSOM عن طريق خفض الطرف من الهواء إلى محلول الاختبار وتسجيل التيار مع غمر الطرف بعمق أكبر في المحلول (^{٣٣٢}).

كانت هناك عدة تقارير عن استخدام NSOM تجاري مع طرف تنجستن (tip W) مطلي بالورنيش لتجارب SECM والكيمياء الكهربائية الضوئية (Photoelectrochemical Experiments) (^{٣٣٣}). ومع ذلك، لم يتم عرض منحنيات اقتراب SECM لهذه الأطراف. في الآونة الأخيرة، أظهر لي وزملاؤه (Lee and coworkers) (^{٣٣٤}) التقنية المدمجة SECM/NSOM القائمة على الشوكة الرنانة (Tuning Fork-based) للحصول على صور طبوغرافية وكهروكيميائية وبصرية في وقت واحد لقطب صفيحة متشابكة (Interdigitated Array Electrode). على الرغم من أن الدقة لا تزال في حدود الميكرومتر (μm)، إلا أنه مع بناء طرف أصغر، يجب أن تكون الدقة المكانية (Spatial Resolution) المحسنة ممكنة، مما يؤدي إلى دمج NSOM مع SECM والطبوغرافيا المتزامنة (Simultaneous Topography).

١٢.٢.٢.٣ دمج SECM/ECL (SECM/ECL)

يتمثل نهج بديل للحصول على صور بصرية (Optical Images) باستخدام SECM في توليد الضوء (Light Generation) عن طريق عملية التلألؤ الكيميائي المتولد كهروكيميائياً (Electrogenerated - ECL Chemiluminescence) عند الطرف.

ويمكن تحقيق توليد الضوء (Light Generation) عند أقطاب UME المجهرية الفائقة من أجل المجهرية الماسحة (Scanning Microscope) إما عن طريق نهج إفناء الأيون الجذري (Radical Ion Annihilation Approach) (في المذيبات غير البروتونية) (^{٣٣٥}) أو عن طريق مسار المتفاعل المشترك (Coreactant Route) (قابل للتطبيق أيضاً في المحاليل المائية).

يوضح الشكل ٥ مخططاً نموذجياً يوضح المفاهيم الأساسية لتوليد ECL. حيث يتم توليد ECL عند الطرف أثناء مسحه في مستوى XY فوق العينة المراد تصويرها ويتم تجميعه بواسطة كاشف (Detector)، على سبيل المثال، أنبوب المضاعف الضوئي (Photomultiplier Tube - PMT) أسفل العينة. يتم الحصول على صورة عن طريق رسم استجابة الكاشف كدالة لموضع XY.

اعتمدت التجارب الأولى التي استخدمت هذه التقنية (^{٣٣٦}) (كان نصف قطر الأقطاب $10-1\ \mu\text{m}$) على القياسات بقيم d مماثلة ولم تُظهر قدرات عالية الدقة. ومع ذلك، فإن الدقة القابلة للتحقيق (Resolution Obtainable) بواسطة هذه التقنية، مثل تقنيات المجس الماسح (Scanning Probe Techniques) المختلفة، تعتمد على نصف قطر UME والمسافة (Distance)، كما تم توضيحه في تجارب لاحقة (^{٣٣٧}).

³³² Y. Lee, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **74**, 3626 (2002)

³³³ G. Shi, L. F. Garfias-Mesias, W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 3011 (1998). (b) P. L. James, N. Casillas, W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 3853 (1996)

³³⁴ Y. Lee, Z. Ding, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **74**, 3634 (2002).

³³⁵ R. G. Maus, E. M. McDonald, R. M. Wightman, *Anal. Chem.* **71**, 4944 (1999)

³³⁶ F.-R. F. Fan, D. Cliffl, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **70**, 2941 (1998).

³³⁷ Y. Zu, Z. Ding, J. Zhou, Y. Lee, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **73**, 2153 (2001)

طور ماوس وزملاؤه (Maus and coworker) (٣٣٨) تقنية مثيرة للاهتمام عن طريق تقليل حجم مصدر ضوء ECL ولكن مع الاستمرار في توليد شدة ECL قوية بما فيه الكفاية ($\leq 1.8 \text{ pW}$) للتصوير ECL عالي الدقة، بالاعتماد على النبضات المتناوبة عالية التردد (High-frequency Alternating Pulses) على قطب ألياف الكربون المخروطية (Conical Carbon Fiber Electrode) في البنزونيتريل (Benzonitrile - BN) الذي يحتوي على ٢٥ mM من ٩,١٠-ثنائي فينيل أنثراسين (DPA - ٩,١٠-diphenylanthracene) و ١٠ mM من TBAPF. تم تطبيق جهود الموجة المربعة (Square Wave Potentials) التي تنتج كاتيون الجذري (Radical Cation) لـ DPA وأنيون الجذري (Radical Anion) لـ BN على القطب بترددات مختلفة. عند الترددات المنخفضة (Low Frequencies) (مثل ٢٠٠ Hz)، حدث ECL على طول المنطقة غير المعزولة بأكملها. مع زيادة التردد (Frequency Increased)، تزداد شدة ECL. عند الترددات الأعلى، تتضاءل منطقة المخروط التي تصدر انبعاث ECL. عند أعلى تردد (٢٠ kHz)، يتم دعم ECL فقط في قمة المخروط (Apex of the Cone).

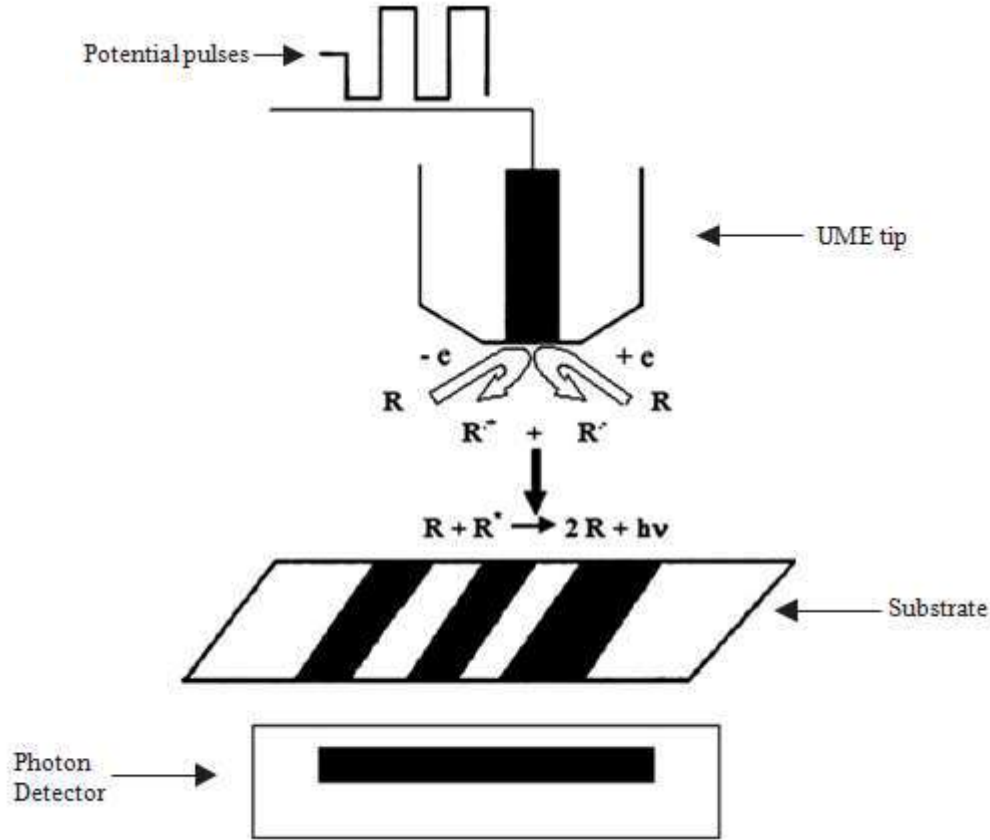
بناءً على هذه الظاهرة، يمكن استخدام قطب ألياف الكربون المخروطية العارية (Bare Cone-shaped Carbon Fiber Electrode) كمصدر ضوء صغير. يمكن تحقيق مصادر ضوء ECL بحجم دون الميكرومتر (Submicrometer ECL Light Sources) بدقة مماثلة دون الميكرومتر باستخدام هذا النوع من التقنيات. النتائج التي تم الحصول عليها حتى الآن باستخدام مصدر ضوء طرف قائم على ECL واعدة تماماً، لا سيما للتصوير البصري للعينات المغمورة في المحلول. ومع ذلك، لكي يتم تطبيقه على نطاق واسع مثل NSOM القائم على الليزر والمستخدم في التصوير البصري، يجب تحسين الدقة (Resolution)، والاستقرار (Stability)، وشدة ECL (ECL Intensity)، وسرعة التشغيل (Operation Speed). بغض النظر عن هذه المشكلات، يمكن لتقنية SECM/ECL أن تختبر توليد ECL المقيد بمجالات صغيرة (Small Domains) (مثل الجزيئات البيولوجية) بدقة مكانية عالية.

١٢.٣ الطرق وأوضاع التشغيل (Methods and Operational Modes)

١٢.٣.١ الطرق القائمة على قياس التيار (Amperometric Methods)

تعتمد طرق SECM القائمة على قياس التيار (SECM Amperometric Methods) على قياس تيارات الأقطاب (Electrode Currents) (الطرف iT والركيزة iS، على التوالي) كدالة لمعاملات مختلفة، بما في ذلك المسافة بين الطرف والركيزة (d) وجهود الطرف (ET) أو الركيزة (ES). وبغض النظر عن النظام الذي تتم دراسته (مثل قطب كهربائي، سطح خامل، محفز، أو كائن حي)، فإن طرف المجس (Probe Tip) هو مكون ضروري لإجراء أي تجربة SECM. في جميع الحالات، يكون الطرف القائم على قياس التيار (Amperometric Tip) عبارة عن قطب مجهري فائق الصغر (UME) يمكن وضعه بالقرب من سطح آخر. هناك وضعان لتشغيل قياس التيار: وضع التغذية الراجعة (Feedback) ووضع التوليد/التجميع (Generation/Collection Modes).

³³⁸ R. G. Maus, R. M. Wightman, *Anal. Chem.* 73, 3993 (2001).

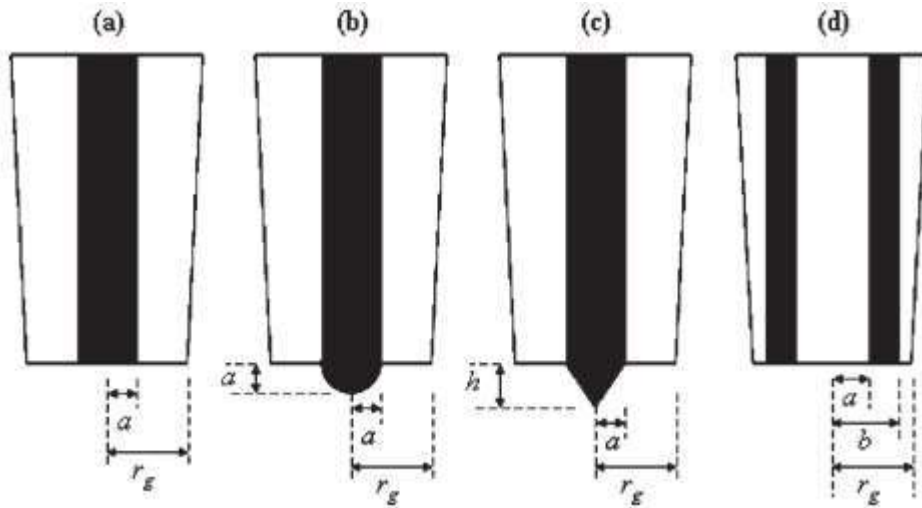


الشكل (٥): مخطط تخطيطي لتوليد ECL عند طرف SECM للتصوير الضوئي.

١٢.٣.١.١ تصنيع وتوصيف الأطراف القائمة على قياس التيار (Fabrication and

(Characterization of Amperometric Tips

أطراف SECM القائمة على قياس التيار هي أقطاب مجهرية فائقة الصغر (UME) حيث تم شحذ أغمد العزل (Insulating Sheaths) إلى حجم طرف يقل عن ١٠ أضعاف نصف القطر الفعال (a) لـ UME. نظراً لأن طرف UME يحتاج إلى الاقتراب من سطح الركيزة إلى مسافة مُعَايَرَة $L = 0.2 \cdot a$ لملاحظة تغير كبير في استجابته، فإن شحذ غمد العزل (Sharpening of the Insulating Sheath) ضروري لمنع حافة غمد العزل من إعاقة الاقتراب في حالة وجود ميل طفيف للمجس (و/أو الركيزة). نظراً لسهولة تصنيعه نسبياً، فإن القرص المطعم (Inlaid Disk) هو طرف SECM الأكثر استخداماً. ومع ذلك، تُستخدم أيضاً هندسات أطراف أخرى، مثل أنصاف الأشكال الكروية (Hemispheres)، والمخاريط (Cones)، والحلقات (Rings) (الشكل ٦)، لبعض التطبيقات الأقل انتشاراً ولكنها محددة.



الشكل (٦): مخطط هندسي لأطراف مشتركة: القرص (أ) ونصف الكرة (ب) والمخروطي (ج) والحلقي (د).

يمكن تحضير أطراف من مواد متنوعة مثل البلاتين (Pt)، والذهب (Au)، والكربون (Carbon) باستخدام طرق الختم الحراري والسحب التقليدية (Conventional Heat Sealing and Pulling Methods)، وبخلاف هذه التقنيات، هناك إجراءات أخرى يمكن استخدامها لتحضير أطراف SECM على شكل قرص. إحدى الطرق المستخدمة على نطاق واسع تتضمن طلاء الألياف الموصلة (Conductive Fibers) (المعادن، الكربون) بطبقات بوليمرية عازلة (Insulating Polymer Layers) ^(٣٣٩). يُعد الترسيب الكهربائي (Electrophoretic Deposition) لدهانات البوليمر (مثل حمض البولي أكرليك - PAAH) الأنودي (Anodic) أو الكاثودي (Cathodic) إجراءً حظي باستخدام واسع لتحضير أطراف UME قرصية (أو نصف كروية مسطحة) من الكربون والبلاتين ^(٣٤٠).

يُغمر ليف القطب في محلول مائي من مونومر الطلاء، متحد المركز مع القطب المضاد ذي الملف الحلزوني من البلاتين (Pt Helix-coil Counterelectrode). يتم تطبيق انحياز طرف موجب أو سالب (Positive or Negative Tip Bias) (٧-٢ V) لمدة ٣٠-٦٠ sec مقابل القطب المضاد لظهور O₂ أو H₂ مع تحمض (Acidification) متزامن أو قلوية (Alkalinization) لسطح القطب، على التوالي. تترسب الدهانات الأنودية (Anodic Paints) عندما يصبح سطح القطب محمضاً (Acidified)، بينما تترسب الدهانات الكاثودية (Cathodic Paints) على الأسطح القلوية (Alkalinized Surfaces)، مكونة طبقة بوليمرية سميكة (٢٠٠-٣٠٠ nm) تغطي السطح النشط كهروكيميائياً بالكامل. بعد معالجة (Curing) الطبقة عند ١٤٠-١٨٠ °C، تصبح مستقرة في معظم الأوساط المائية، على الرغم من أنها غير مستقرة في معظم المذيبات العضوية. أثناء المعالجة (Curing)، تنكمش الطبقة لكشف الطرف النهائي للقطب وتشكل فتحة مستديرة الشكل (Round-shaped Aperture) وتترك قرص UME غائراً قليلاً (Slightly Recessed). قد يتكرر الإجراء لضمان

³³⁹ J. J. Watkins, J. Chen, H. S. White, H. D. Abruña, E. Maisonhaute, C. Amatore, Anal. Chem. 75, 3962 (2003).

³⁴⁰ S. Chen, A. Kucernak, Electrochem. Commun. 4, 80 (2002).

العزل الكامل للجدران الجانبية. في بعض الأحيان، قد يكون التلميع (Polishing) ضرورياً. تم استخدام هذه التقنية بنجاح لتصنيع أطراف من البلاتين (Pt) والكربون (Carbon) بأقطار أقل من 100 nm. تم نحت (Etched Down) ألياف هذه المواد إلى البعد المطلوب إما عن طريق الطرق الكهروكيميائية أو الحرارية. هذه الأطراف مناسبة فقط للأوساط المائية (Aqueous Media).

تُستخدم الأطراف الكروية وشبه الكروية (Spherical and Hemispherical Tips) (الشكل ٦ب) بشكل أقل تكراراً. يرتبط استخدام الأطراف شبه الكروية في الغالب بالحالات التي تكون فيها أقطاب UME الزئبقية (UMEs Hg) مطلوبة لتوسيع نافذة جهد الطرف إلى قيم أكثر سلبية عن طريق زيادة الجهد الزائد لتطور H_2 (Hydrogen Evolution Overpotential) ^(٣٤١). تم إجراء تصنيع محكوم لأطراف Hg شبه الكروية عن طريق تثبيت قطرة Hg صغيرة على قرص UME من Pt أو Ir بواسطة الترسيب الكهربائي لـ Hg (Hg Electrodeposition of) من محاليل $HgNO_3$ ^(٣٤٢)، أو عن طريق ملاصقة طرف UME دوار بـ حوض Hg (Hg Pool) Hg.

الأطراف المخروطية الشكل المحدودة (Finite Conical-shaped Tips) (الشكل ٦ج) هي الهندسة المفضلة الأخرى لـ مجسات SECM القائمة على قياس التيار (Amperometric Probes SECM). في الواقع، فإن هندسة الطرف المثلى (Optimal Tip Geometry) هي المخروط (Cone) ذو قيمة H صغيرة ($a/h=H$)، لأنه من الممكن الوصول إلى مسافة الطرف-الركيزة $L=0$ دون مشاكل عدم محاذاة في اقتراب الطرف. الإجراء الأكثر شيوعاً لتصنيع الأطراف المخروطية هو نقش ألياف معدنية أو كربونية (Etching Metal or Carbon) (Fibers) إلى نقطة حادة وطلائها بـ طبقة عازلة (Insulating Layer)، مثل الطلاء الكهربائي (Electrophoretic Paint) الموصوف سابقاً ^(٣٤٣)، باستثناء القمة المدببة (Very Apex). باستخدام هذا الإجراء، يمكن الحصول على سماكات غمد عزل صغيرة جداً (Very Small Insulating Sheath) (Thicknesses) (قيمة RG منخفضة، حيث $a/rg=RG$ ؛ و rg هو نصف القطر الخارجي لغمد العزل). يتضمن تعديل حديث الختم الحراري للألياف المنقوشة (Heat Sealing of Etched Fibers) في الشعيرات الزجاجية (Glass Capillaries) ^(٣٤٤) لصنع أطراف مخروطية بقيم RG تصل إلى ٥.

حظيت أطراف UME الحلقية (UME Ring) (الشكل ٦د) بالاهتمام مؤخراً فقط بسبب الاهتمام المتزايد بدمج SECM مع تقنيات أخرى مثل AFM والمجهرية البصرية (Optical Microscopy). يتضمن تصنيع أطراف UME الحلقية عدة خطوات:

١. يُطلى شريط أسطوانى (Cylindrical Bar) بطبقة من معدن القطب، على سبيل المثال، عن طريق

التبخير الفراغي (Vacuum Evaporation) أو التريز (Sputtering).

٢. يتم عزله بشكل أكبر بـ فيلم بوليمري (Polymer Film)، كما هو موضح سابقاً.

³⁴¹ J. Mauzeroll, M. Buda, A. J. Bard, F. Prieto, M. Rueda, *Langmuir* **18**, 9453 (2002)

³⁴² J. Golas, Z. Galus, J. Osteryoung, *Anal. Chem.* **59**, 389 (1987)

³⁴³ A. G. Güell, I. Díez-Pérez, P. Gorostiza, F. Sanz, *Anal. Chem.* **76**, 5218 (2004).

³⁴⁴ C. G. Zoski, B. Liu, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **76**, 3646 (2004).

تم تصنيع أطراف حلقيّة (Ring Tips) ذات لب من الألياف البصرية (Optic Fiber Core) وأطراف حلقيّة-قرصية مزدوجة (Dual Ring-disk Tips) باتباع هذا الإجراء^(٣٤٥). تم أيضاً تصنيع أطراف حلقيّة ذات قلب مفتوح (Open-core Ring Tips)، أو أطراف حلقيّة ماصة دقيقة (Micropipette Ring Tips)، مؤخراً بهذا الإجراء^(٣٤٦). تم تصنيع أطراف SECM/AFM مزدوجة ذات حلقة UME (UME Ring) تحيط بـ مجس AFM سيليكوني حاد (Probe AFM Sharp Silicon) بواسطة تقنيات الطباعة الحجرية المجهرية بمساعدة شعاع الأيونات المركز (assisted Microlithographic Techniques-FIB) (٣٤٦ب).

الاختبار الأول والأكثر أهمية للأداء الكهروكيميائي لـ UME هو تقييم سلوكه الفولتاممترى (Voltammetric Behavior)، أو الفولتامترية الدورية (Cyclic Voltammogram - CV). بالنسبة لجميع الهندسات الموصوفة، تحدد أقطاب UME تيارات حديّة مستقرة يتم التحكم فيها بالانتشار (Stable Diffusion - controlled Limiting Currents) تعتمد قيمها على المعاملات الهندسية (Geometric Parameters) للأقطاب. سيولد UME جيد الأداء في نظام كهروكيميائي مدروس جيداً (مثل محلول فيروسين ميثانول - CV (Ferrocenemethanol) على شكل حرف S (CV S-shaped)، مع تيار حديّ للانتشار (Diffusion Limiting Current) مستقر ومحدد بوضوح، وسعة طبقة مزدوجة صغيرة (Small Double-layer Capacitance). لكي يكون UME جيد الأداء مناسباً كطرف SECM، يتم تقييمه بشكل أكبر من خلال ما يسمى منحنى اقتراب SECM (Approach Curve SECM)، كما هو موضح في القسم التالي.

١٢.٣.١.٢ أوضاع التغذية الراجعة - منحنيات الاقتراب (Feedback Modes—Approach Curves)

قد يكون السؤال الأول الذي يُطرح هو: ما هو سبب إجراء منحنى الاقتراب (Approach Curve)؟ الجانب الفني للإجابة هو: (أ) لتقييم الخصائص الهندسية (Geometric Characteristics) لطرف UME المستخدم في SECM، و (ب) لمعرفة مدى قرب وضع الطرف بالنسبة لسطح الركيزة لإجراء تجارب لاحقة. بغض النظر عن السبب، فإن الإجراء هو نفسه ويوصف بالتفصيل أدناه.

يسمح منحنى اقتراب SECM (أي، تيار الطرف كدالة للمسافة) بالحصول على قيمة دقيقة جداً لمسافة الطرف-الركيزة (Tip-substrate Distance) عندما يتم التحكم في تفاعلات القطب بواسطة الانتشار (Diffusion Controlled). هذه القدرة هي نتيجة التأثير القوي (Strong Effect) الذي يُحدثه السطح القريب من UME (أقل من ٥ أنصاف أقطار) على التيار المتحكم فيه بالانتشار (Diffusion-controlled Current).

³⁴⁵ P. Liljeroth, C. Johans, C. J. Slevin, B. M. Quinn, K. Kontturi, *Electrochem. Commun.* **4**, 67 (2002)

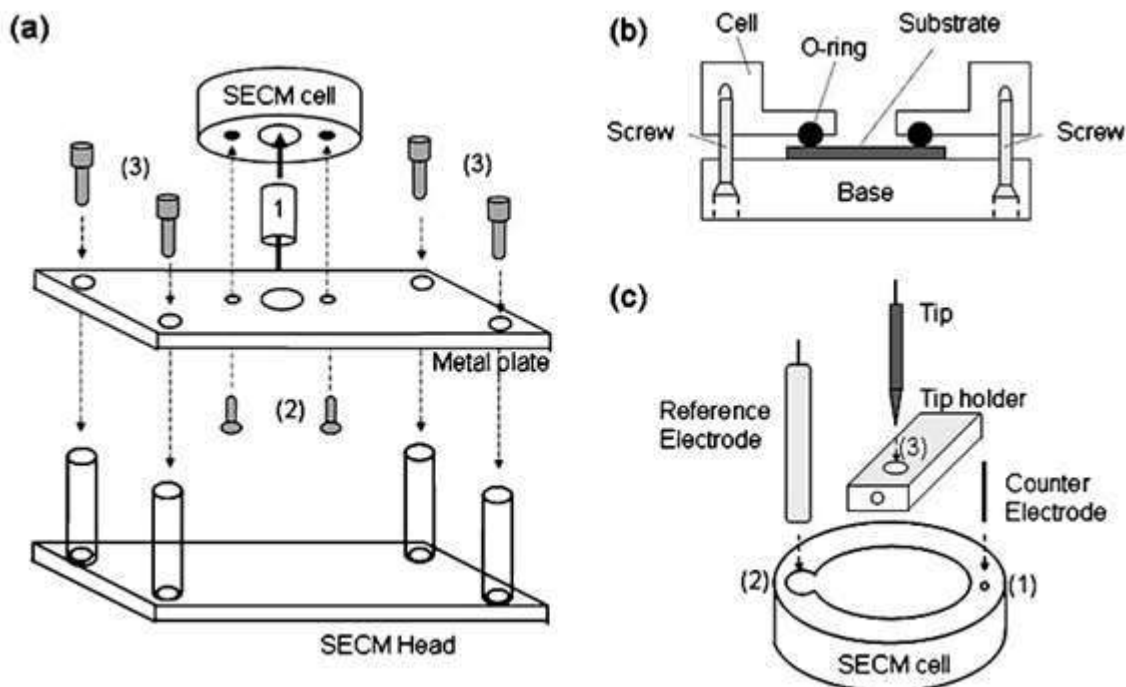
³⁴⁶ (a) D. A. Walsh, J. L. Fernández, A. J. Bard, C. G. Zoski, *manuscript in preparation*. (b) D. A. Walsh, J. Fernandez, J. Mauzeroll, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **77**, 5182 (2005).

تمت معالجة تأثيرات التغذية الراجعة الإيجابية والسلبية (Positive and Negative Feedback Effects) نظرياً، ومن الممكن ربط منحنيات الاقتراب التجريبية (Experimental Approach Curves) بالمعادلات التحليلية (Analytical Equations) لتحديد موضع الطرف بدقة شديدة بالنسبة لسطح الركيزة. علاوة على ذلك، توفر منحنيات الاقتراب المسجلة فوق ركيزة موصلة (Conducting Substrate) قياساً إضافياً للنصف القطر الفعال (Effective Radius) لطرف UME، بينما توفر تلك المسجلة فوق العوازل (Insulators) معلومات حول RG الفعال (RG Effective) للطرف. وبالتالي، يعد هذا النوع من التجارب مفيداً جداً لتوصيف أطراف SECM. ومن الناحية التجريبية، يمكن تسجيل منحنيات الاقتراب في تهيئة خلية، مثل تلك الموضحة في الشكل ١٧. يتم وضع قطب ركيزة بلاتيني (Pt) نظيف ومصقول (بقطر ٣ mm)، والمشار إليه بالرقم "١" في الشكل ١٧، في فتحة خلية تفلون (Teflon Cell). إذا لم يكن الختم بين الخلية وقطب الركيزة محكماً بدرجة كافية، يمكن استخدام كمية صغيرة من شريط تفلون (Teflon Tape) لضمان ملائمة محكمة. يتم تثبيت (Screwed) خلية التفلون باللوحة المعدنية لـ SECM (الشكل ٧)، والتي يتم تثبيتها بعد ذلك على رأس SECM (SECM Head) بحيث تكون الخلية فوق حامل الطرف (Tip Holder) (الشكل ١٧).

تُملأ خلية التفلون بمحلول يحتوي على نظام أكسدة واختزال معروف (Well-known Redox System)، مثل ١ mM فيروسين ميثانول (Ferrocenemethanol) في ٠.١ M محلول KCl. يجب فحص قاعدة الخلية للتأكد من أن قطب الركيزة مثبت بإحكام وأن المحلول لا يتسرب. ومن المحتمل جداً أن يكون للعينة الحقيقية هندسة مختلفة (Different Geometry)، مثل صفائح مسطحة (Flat Sheets)، والتي تحتاج إلى أن تكون موجودة في حجرة الركيزة (Substrate Compartment). في هذه الحالة، يتم استخدام تهيئة خلية مثل الموضحة في الشكل ٧. يتم تثبيت الركيزة بواسطة قاعدة بمسامير من قاع الخلية، باستخدام حلقة مطاطية على شكل O-ring (O) من تفلون (Teflon) أو FETFE لمنع تسرب الإلكتروليت. ويتم وضع القطب المضاد (Counter - Auxiliary) والقطب المرجعي (Reference Electrodes) في الفتحات المخصصة لكل منهما (الشكل ٧ج)، ويوضع UME في حامل الطرف (Tip Holder) (الشكل ٧ج).

يتم توصيل الوصلات الكهربائية (Electrical Leads) بالركيزة، والقطب المضاد، والقطب المرجعي، وأقطاب طرف UME.

يجب وضع الطرف يدوياً على بعد حوالي ٢ mm فوق سطح الركيزة وإما فوق غمد العزل (Insulating Sheath) للركيزة أو فوق قرص قطب البلاتين (Pt Disk Electrode). يتم تثبيت جهد الطرف (Potential of the Tip) عند قيمة يحدث عندها تفاعل الوسيط (Mediator Reaction) تحت ظروف يتم التحكم فيها بواسطة الانتشار (Diffusion-controlled Condition)، على سبيل المثال، ٠.٤ V مقابل AgCl/Ag لأكسدة الفيروسين ميثانول. يتم الحصول على تيار حدي في حالة مستقرة (Steady-state Limiting Current).



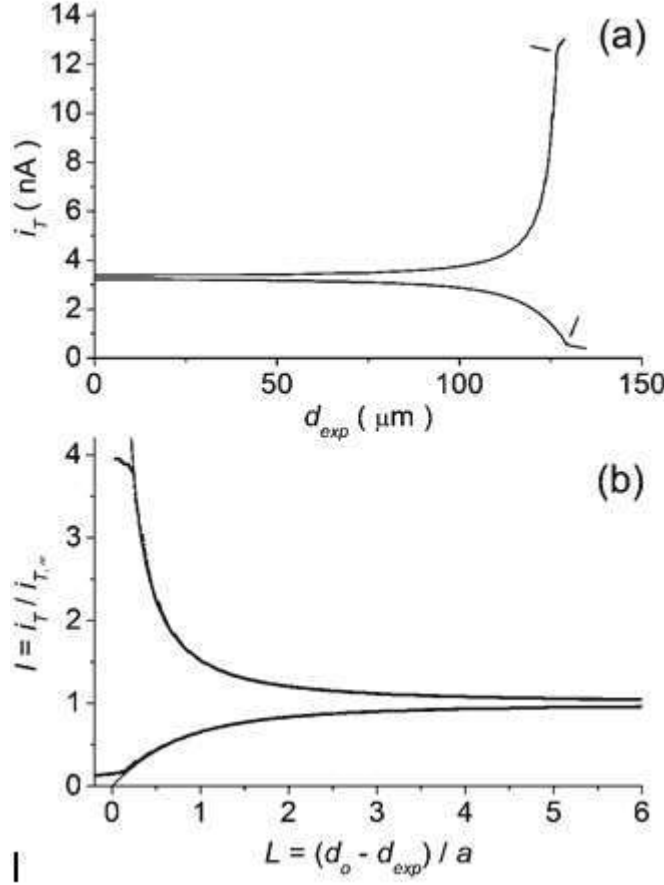
الشكل (٧): (أ) مخطط لتجميع خلية SECM: إدخال قطب الركيزة في خلية (1) SECM؛ وربط الخلية على اللوحة المعدنية لـ (2) SECM؛ وربط اللوحة المعدنية على إعداد رأس SECM. (ب) خلية SECM للركائز المسطحة. (ج) مخطط لإعداد القطب.

عادةً، ستقوم ركيزة موصلية كبيرة (Large Conductive Substrate) عند جهد الدائرة المفتوحة (Open Circuit Potential) بإعادة توليد الوسيط من خلال عملية تسمى التغذية الراجعة المدفوعة بجهد الركيزة (Substrate Potential Driven Feedback) ^(٣٤٧). ومع ذلك، من الممارسات الجيدة تطبيق انحياز جهد (Potential Bias) (على سبيل المثال، $V = 0$ مقابل $AgCl/Ag$) لاختزال الفيروسينيوم (Ferrocenium) المتولد في الطرف لإجراء إعادة توليد وسيط الركيزة (Substrate Mediator Regeneration) بشكل أكثر فعالية. بالطبع، لا يمكن انحياز (Biased) الركائز غير الموصلة. وبعد ذلك يتم تقريب الطرف من الركيزة بطريقة سريعة وآمنة (Fast and Safe Manner). إحدى الطرق الجيدة لتحقيق ذلك هي باستخدام معدل مسح متغير (Variable Scan Rate)؛ أي البدء بحوالي $50 \mu m sec^{-1}$ ثم التناقص إلى حوالي $1 \mu m sec^{-1}$ عندما يبدأ تيار الطرف في التغير بسبب تأثير التغذية الراجعة لـ SECM (Feedback Effect SECM).

نقطة التوقف الآمنة هي عندما يتغير i_T بحوالي ٢٥% من قيمة i_T (حيث $i_T/i_T = I$ ، $i_T = \infty$ ، $i_T = 0.75$ أو 1.25 للتغذية الراجعة السلبية أو الإيجابية، على التوالي)، مما يعطي مسافة طرف-ركيزة $L \approx 1-2$. إذا كان من الضروري الاقتراب أكثر، يمكن سحب الطرف بمسافة $L = 10$ من هذه النقطة وتقريبه مرة أخرى بمعدل مسح بطيء، حوالي $1 \mu m sec^{-1}$.

³⁴⁷ J. V. Macpherson, C. J. Slevin, P. R. Unwin, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 92, 3799 (1996)

يوضح الشكل ٨. أ منحنيات اقتراب التغذية الراجعة التجريبية (Typical Experimental Feedback Approach Curves) (iT مقابل dexp) لطرف بقطر 25µm تم تقريبه من حوالي 130µm من الركيزة.



الشكل (٨): (أ) منحنيات النهج التجريبي لطرف بلاتيني بقطر ٢٥ ميكرومتر، مُحصل في محلول ١ ملي مولار من فيروسين ميثانول - ٠.١ مولار من كلوريد البوتاسيوم على سطح تفلون (المنحنى السفلي) وعلى قطب بلاتيني بقطر ٣ مم (المنحنى العلوي) عند ٠ فولت مقابل الفضة/كلوريد الفضة. تم استقطاب الطرف عند ٠.٤ فولت مقابل الفضة/كلوريد الفضة. معدل المسح: ٣ ميكرومتر/ثانية - ١. تشير الأسهم إلى نقطة اصطدام الطرف بالركيزة. (ب) أفضل ملائمة لمنحنيات النهج التجريبي (النقاط) باستخدام المعادلتين ١٢.٣.١ (الخط المتصل السفلي) و ١٢.٣.٢ (الخط المتصل العلوي) مع معلمات $i_{T,\infty} = 3.29$ nA، $RG = 3.04$ في كلا الملاءمتين و $d_o = 131.0$ و $d_o = 129.3$ ميكرومتر للمنحنيين العلوي والسفلي، على التوالي.

يجب أن يزداد التيار المتوقع لطرف جيد إلى ثلاثة أضعاف على الأقل قيمة المسافة اللانهائية ($I < 3$) للركائز الموصلة، أو ينخفض إلى أقل من ٢٥% ($I > 0.25$) للأسطح العازلة، قبل أن يضرب غمد الزجاج (Glass Sheath) الخاص بـ UME الركيزة. يتجلى هذا الحدث في تغير مفاجئ في ميل منحنى التيار مقابل المسافة (Sudden Change in the Slope of the Current vs. Distance Curve)، كما هو محدد بالسهم في منحنيات الاقتراب في الشكل ٨.

إذا تم قياس منحنى الاقتراب فقط لأغراض توصيف الطرف (Tip Characterization Purposes)، فهذه هي نهاية التجربة ويمكن سحب الطرف بأمان وإزالته من الخلية. تُعرف جودة وخصائص الطرف الهندسية (Quality) بعد ملائمة منحنيات الاقتراب (Fitting the Approach Curves). إذا تم إجراء منحنى الاقتراب لتحديد موضع الطرف على مسافة معروفة من الركيزة، فيجب إيقاف الطرف في خطوة سابقة قبل اصطدام الركيزة. يمكن تحديد المسافة الدقيقة بين الطرف والركيزة (Exact Tip-substrate Distance)، المقابلة لنقطة نهاية منحنى الاقتراب، بعد ملائمة المنحنى المقاس بالمعادلات النظرية.

يشمل التقدم الأخير في الوصف النظري لـ SECM توليد خوارزميات أكثر كفاءة (More Efficient Algorithms) والإبلاغ عن تعبيرات تحليلية تقريبية (Approximate Analytical Expressions) (٣٤٨).

تظهر التقريبات التحليلية لمنحنيات الاقتراب التي تم الحصول عليها عن طريق معالجة البيانات المحاكاة في المعادلتين (١) و (٢) للتغذية الراجعة السلبية (Negative Feedback) والإيجابية (Positive Feedback)، على التوالي. تعتمد معاملات (Coefficients) هذه المعادلات على قيمة RG للطرف (Value RG Tip) وهي مقدمة في الجدول ١ (٣٤٩). تجدر الإشارة إلى أن RG له تأثير قوي (Strong Effect) على منحنى اقتراب التغذية الراجعة السلبية (Negative-feedback Approach Curve)، مما يجعل هذا الاعتماد أداة جيدة لتقدير هذا المعامل. يكون تأثير RG أقل وضوحاً بكثير (Much Less Pronounced) في منحنيات اقتراب التغذية الراجعة الإيجابية.

لربط هذه المعادلات بالمنحنى التجريبي، من الضروري تطبيع (Normalize) المتغيرات التجريبية وفقاً للمعادلتين (٣) و (٤). المعامل غير المعروف هو d_0 ، وهي المسافة بين النقطة الأولى (Distance Between the First Point) لمنحنى الاقتراب التجريبي وسطح الركيزة، والتي تكون قريبة جداً من النقطة الأخيرة لمنحنى الاقتراب.

المعادلات التحليلية التقريبية لمنحنيات الاقتراب

$$I = \frac{I}{[k_1 + \frac{k_2}{L} + k_3 \exp(\frac{k_4}{L})]} \quad (1)$$

$$I = k_1 + \frac{k_2}{L} + k_3 \exp(\frac{k_4}{L}) \quad (2)$$

$$i_T \rightarrow I = i_T / i_{T,\infty} \quad (3)$$

$$d_{exp} \rightarrow L = \frac{d}{a} = \frac{d_0 - d_{exp}}{a} \quad (4)$$

³⁴⁸ J. Galceran, J. Cecilia, E. Companys, J. Salvador, J. Puy, J. Phys. Chem. B **104**, 7993 (2000)

³⁴⁹ J. L. Amphlet, G. Denuault, J. Phys. Chem. B **102**, 9946 (1998).

حيث:

- I : التيار المُطَبَّع (التيار الفعلي عند المسافة d مقسوماً على تيار الحالة المستقرة اللانهائية).
- iT : تيار الطرف المقاس.
- ∞, iT : تيار الطرف عند مسافة لا نهائية (الحالة المستقرة).
- L : المسافة المُطَبَّعة.
- d : المسافة الفعلية بين الطرف والركيزة.
- a : نصف قطر القطب الفعال.
- d_{exp} : المسافة التي قطعها المجس (المسافة التجريبية).
- d : مسافة الطرف-الركيزة عند النقطة الأولى من منحنى الاقتراب التجريبي.
- k_1, k_2, k_3, k_4 : المعاملات المعتمدة على RG .

الجدول (١): اعتماد المعاملات k_1, k_2, k_3, k_4 على قيمة RG للطرف لمعادلتي (١) و (٢)

k4	k3	k2	k1	RG
				(تغذية راجعة سلبية) المعادلة ١٢.٣.١
-2.49554	0.61385	1.85113	0.37377	15.2
-2.37294	0.58819	1.60185	0.40472	10.2
-2.28548	0.56874	1.46081	0.42676	8.13
-2.07873	0.51241	1.17706	0.48678	5.09
-1.89455	0.39569	0.86083	0.60478	3.04
-2.03267	0.23866	0.60983	0.76179	2.03
-3.23064	0.09743	0.42761	0.90404	1.51
				(تغذية راجعة إيجابية) المعادلة ٢
-1.41332	0.26015	0.76651	0.72627	10.2
-1.62091	0.26651	0.75128	0.72035	5.1
-1.42897	0.36509	0.67476	0.63349	1.51

يمكن تقدير ∞, iT من قيمة الحالة المستقرة (Steady-state Value) المقاسة عندما يكون الطرف بعيداً عن الركيزة. ومع ذلك، في المعادلات النظرية، يتم تطبيق iT ، في الواقع، بالنسبة لـ ∞, iT لـ UME ذي RG لانهائي (UME RG Infinite). نظراً لأن التيار الحَدِّي (Limiting Current) يتأثر بقيمة RG عندما تكون أقل من ١٠، فإن ∞, iT بالتالي يحتوي على بعض عدم اليقين (Uncertainty) ويتم التعامل معه كمعامل متغير أثناء الملاءمة (Fitting). على سبيل المثال، يوضح الشكل ٨ب أفضل الملاءمات لمنحنيات الاقتراب التجريبية الموضحة في الشكل ٨أ. لقد تم نشر استراتيجيات مختلفة لقياس منحنيات الاقتراب، ومعالجتها النظرية، وطرق تقدير أبعاد الطرف عند استخدام أطراف ذات هندسات أخرى، مثل الأطراف شبه الكروية (Hemispherical) (30°)،

والمخروطية (Conical) ، والحلقية أو القرصية الحلقية (Ring or Ring-disk Shaped Tips) (٣٥١). والخاصية المشتركة لهذه الأطراف هي أن تأثير التغذية الراجعة (Feedback Effect) في مثل هذه الحالات يكون أقل وضوحاً بكثير (Much Less Pronounced) من تأثيره على الأطراف القرصية (Disk-shaped Tips).

على سبيل المثال، يوضح الشكل ٩ تأثير قيمة H (H Value) على منحنيات اقتراب الطرف المخروطي. إذا كانت قيمة H صغيرة بما فيه الكفاية ($H \geq 0.5$)، يظل التيار (Current) عند الطرف المخروطي حساساً جداً (Very Sensitive) للمسافة d. على سبيل المثال، من المتوقع حدوث انخفاض إلى $I = 0.5$ أو زيادة إلى $I = 3.2$ لمنحنيات اقتراب التغذية الراجعة السلبية (Negative Feedback) والإيجابية (Positive Feedback)، على التوالي، عند سطح الركيزة لطرف بقيمة $H = 0.5$. وبالتالي، يمكن للطرف المخروطي ذي قيمة H صغيرة أن يقترب بشدة (Closely Approach) من سطح الركيزة ويعطي تغذية راجعة جوهرية (Substantial Feedback).

١٢.٣.١.٣ وضع التوليد/التجميع (Mode G/C)

تشكل أوضاع التوليد/التجميع (Modes G/C - Generation/Collection) إجراءً مختلفاً لـ SECM يوسع قابلية تطبيق (Applicability) التقنية لتشمل مجموعة واسعة من المواقف. في هذه الأوضاع، يعمل المجمع (Collector) (سواء كان الطرف أو الركيزة) كـ مستشعر أمبيري (Amperometric Sensor) يجمع النواتج (Products) التي يتم إنتاجها على سطح المولد (Generator) (Surface) (سواء كانت الركيزة أو الطرف، على التوالي). وبالتالي، يتم التحكم في جهد المجمع (Collector Potential) ليتفاعل كهروكيميائياً مع الأنواع التي ينتجها المولد. تشمل استجابات المجمع النموذجية (Typical Collector Responses) المستخدمة في تجارب G/C ما يلي:

١. منحنيات الفولتامترية (Voltammetric Curves)، حيث يتم مسح جهد المجمع.

٢. تيار حديّ مُتحكَّم فيه بالانتشار مقابل منحنيات الزمن (Diffusion-controlled Limiting)

(Current vs. Time Curves)

على عكس وضع التغذية الراجعة حيث يتم مراقبة الاستجابات في الحالة المستقرة (Steady-state Responses)، في تجارب G/C، يعد الاعتماد على التيار-الزمن (Current-time Dependence) مجموعة مهمة من البيانات المراد تقييمها. يكون النطاق الزمني (Timescale) لمعظم تجارب G/C العابرة (Transient) أوسع بكثير (Much Wider)، وقد يصل إلى ١٠٠ sec. علاوة على ذلك، مع زيادة مسافات الطرف-الركيزة، لا يكون الاقتران والتشوه النموذجي للاستجابات العابرة كبيراً.

تعد هذه الطرق مفيدة جداً في المواقف التي يتم فيها تعطيل (Perturbed) عملية دورة الوسيط (Mediator-) (cycling Process) التي تنتج تأثير التغذية الراجعة بطريقة ما، أو لا يمكن اكتشافها ببساطة. علاوة على ذلك، يمكن استخدامها لقياس كفاءة التجميع (CE - Collection Efficiency) لنواتج التفاعل، على غرار هندسات القطبين الأخرى، مثل القطب الدوار ذي الحلقة القرصية (Rotating Ring-disk Electrode) وصفائف

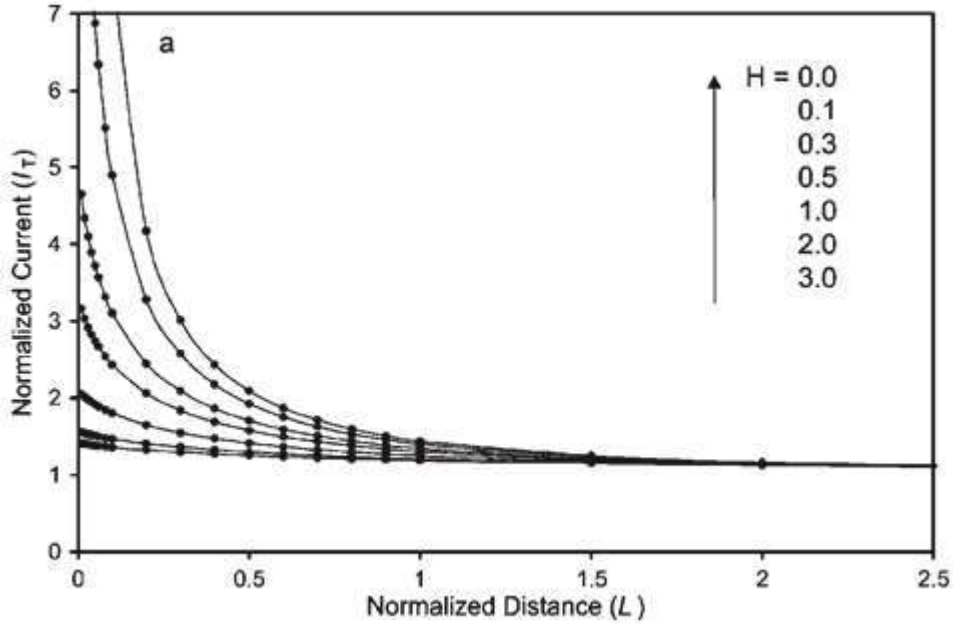
³⁵¹ P. Liljeroth, C. Johans, C. J. Slevin, B. M. Quinn, K. Kontturi, Anal. Chem. 74, 1972 (2002)

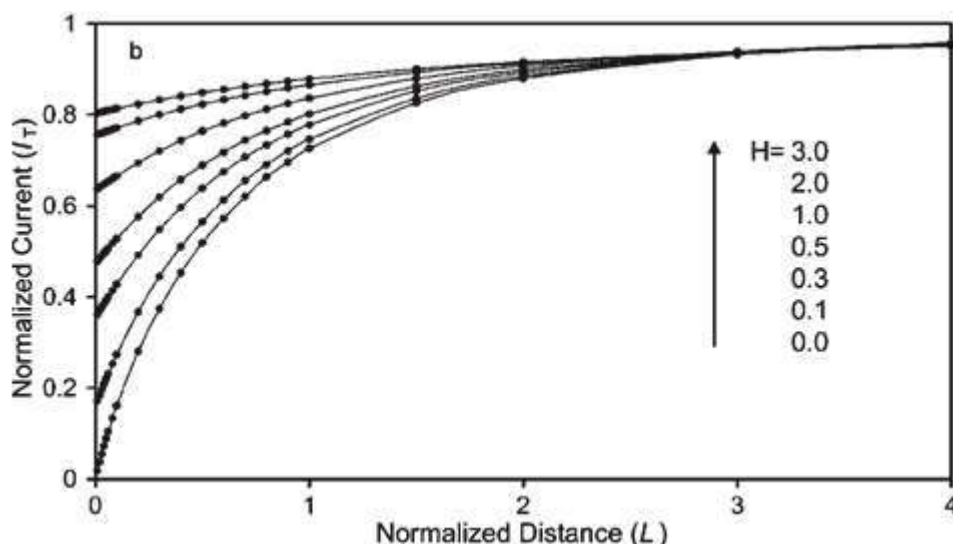
الشريط المجهرى (Microband Arrays). ومع ذلك، بالنسبة لظروف هندسية مماثلة، فإن الدقة المكانية والزمانية (Spatial and Temporal Resolutions) لوضع التغذية الراجعة تتفوق (Superior) على تلك الخاصة بطرق G/C. علاوة على ذلك، فإن طرق G/C ليست مفيدة للتحديد الدقيق لموضع الطرف (Precise Positioning of the Tip)، لأن الاستجابة المقاسة ليست حساسة جداً لمسافة الطرف-الركيزة (Tip-substrate Distance).

بصرف النظر عن هذه القيود، فإن قدرات أوضاع G/C على إحداث وتقييم العمليات (Induce and Evaluate Processes) في نطاقات الميكرو أو حتى النانومتر (Micro or even Nanometer Domains) تجعلها جذابة للغاية للدراسات الموضوعية. والأهم من ذلك، يمكن إجراء تجارب G/C عند فواصل كبيرة (Significant Separations) (تصل إلى $L \approx 20$)، وهي ميزة رئيسية في الدراسات التي تتضمن تفاعلية الأسطح (Reactivity of Surfaces) (على سبيل المثال، تصوير التفاعلية) ذات الهندسة الطبوغرافية الهامة (Significant Topographical Geometry).

(أ) وضع توليد الركيزة/تجميع الطرف (Mode SG/TC)

عندما يكون المجمع (Collector) هو الطرف، يسمى وضع التشغيل وضع SG/TC (Substrate Generation/Tip Collection Mode)؛ يظهر المخطط التخطيطي له في الشكل ١٠. في هذه الحالة، يمكن أن تكون الركيزة أي نوع من السطح قادر على توليد تدفق (Able to Generate a Flux) للأنواع المراد اكتشافها عند الطرف، مثل قطب كهربائي يولد الهيدروجين (Electrode Generating Hydrogen)، أو محفزات غير متجانسة تنتج H_2O_2 (H_2O_2 Heterogeneous Catalysts Producing)، أو خلية حية تضخ مستقلبات (Living Cell Pumping Out Metabolites) من عوامل الإجهاد.





الشكل (٩): منحنيات النهج النظري للأطراف المخروطية عند (أ) ركيزتين موصلتين و(ب) ركيزتين عازلتين لقيم مختلفة H و $RG = 2$ ويلاحظ أن المنحنيات عند $H = 0$ تمثل قرص UME.

في تجربة SG/TC، يتم إجراء الخريطة المكانية والزمانية (Spatial and Temporal Mapping) لملاحق تركيز الأنواع (Concentration Profiles of Species) القادمة من (أو المستهلكة في) العملية المدروسة. يمكن استخدام النظريات الكلاسيكية للانتشار الخطي أو شبه الكروي (Classical Theories for Linear or Hemispherical Diffusion) التي تربط التركيز مقابل الزمن والإحداثيات المكانية لحساب المعاملات الحركية (Kinetic Parameters) للعمليات الكيميائية والكهروكيميائية، بالإضافة إلى معاملات نقل الكتلة (Mass-transport Coefficients).

عندما تكون الركيزة سطحاً كبيراً (Large Surface)، يُلاحظ الانتشار الخطي (Linear Diffusion) للأنواع المتولدة (أو المستهلكة) من الركيزة، ولا تصل طبقة الانتشار (Diffusion Layer) إلى حالة مستقرة (Steady-state Situation) (الشكل ١٠ أ). إذا كانت الركيزة عبارة عن قرص UME (قطر $> 30 \mu m$)، فمن المتوقع حدوث انتشار شبه كروي (Hemispherical Diffusion) للأنواع المتولدة، مما يوفر ملف تركيز في حالة شبه مستقرة (Quasi-steady-state Concentration Profile) (الشكل ١٠ ب). تُعد هذه الحالة الأخيرة مفيدة جداً لتصوير النشاط الكهروكيميائي (Electrochemical Activity Imaging) للبقع الموصلة الصغيرة (Small Conductive Spots) (٣٥٢).

تشمل الأنظمة التي تُدرس بشكل متكرر بواسطة SG/TC الأسطح المنمطة إنزيمياً (Enzymatically Patterned Surfaces). على سبيل المثال، يمكن دراسة نشاط إنزيم بيروكسيداز الفجل المثبت (Immobilized Horseradish Peroxidase) لاختزال H_2O_2 إلى ماء باستخدام فيروسين ميثانول

(Ferrocenemethanol) في المحلول كـ واهب إلكترون (Electron-donor) عن طريق الكشف الأمبيري (Amperometric Detection) لكاتيونات فيروسين الميثانول. علاوة على ذلك، يمكن دراسة أكسدة الجلوكوز (Oxidation of Glucose) بواسطة الأكسجين على إنزيم أوكسيداز الجلوكوز المثبت (Immobilized Glucose Oxidase) عن طريق تجميع الطرف لـ H_2O_2 (الأكسدة)، وهو ناتج اختزال الأكسجين.

يمكن استخدام الطرف كـ مستشعر أمبيري للأكسجين (Amperometric Oxygen Sensor) (عن طريق اختزال O_2 إلى H_2O أو H_2O_2) لرسم خرائط ملامح تركيز O_2 (Concentration Profiles O_2) (٣٥٣). بهذه الطريقة، من الممكن مراقبة تنفس الكائنات الحية (Respiration of Living Organisms) (٣٥٤)، والنشاط التحفيزي (Catalytic Activity) لاختزال الأكسجين للمحفزات الكهربائية والضوئية (٣٥٥). تم دراسة نقل الأيونات والجزيئات (Transport of Ions and Molecules) عبر مسام الفيلم (Film Pores) بشكل شامل بواسطة هذه التقنية (انظر الفصل ٩ في المرجع (١) للحصول على مراجعة أكثر اكتمالاً) تمهيداً للدراسات المستقبلية لـ عمليات النقل عبر المسام المفردة (Single-pore Transport Processes) في أغشية الخلايا. وعلى هذا المنوال، تم الإبلاغ مؤخراً عن دراسات SG/TC لنشاط النقل (Transport Activity) للخلايا المدعومة بطريقة عيانية (Macroscopic Fashion) (٤٨).

ربما تكون المضاعفات الرئيسية لهذا النوع من التجارب هي أنه لا يمكن الحفاظ على ملف تركيز الانتشار (Diffusion Concentration Profile) دون اضطراب (Unperturbed) خلال الإطار الزمني الكامل للقياس، والذي قد يزيد عن دقيقة. حتى عند استخدام طاولاة عزل اهتزازات فعالة (Efficient Vibration Isolation Table)، من الصعب جداً منع عمليات الحمل الطبيعي (Natural Convective Processes).

هناك تفصيل آخر يجب أخذه في الاعتبار لتفسير نتائج SG/TC وهو تأثير (Effect) الطرف الأمبيري على ملف تركيز الركيزة (Concentration Profile of the Substrate)، والذي يكون أكثر أهمية للمسافات الصغيرة بين الطرف والركيزة (٣٥٦).

إن كفاءة التجميع (Collection Efficiency - CE)، المعرفة على أنها $CE_{SG/TC} = i_T/i_S$ ، وهي صالحة فقط عندما تكون الركيزة قطباً كهربائياً (Electrode)، هي معلّمة (Parameter) ذات فائدة محدودة لأنها تعتمد على أبعاد الركيزة (Dimension of the Substrate) وعموماً تكون قيمتها صغيرة جداً. في الواقع، فإن النسبة $(J = |i_T/i_{T,S,\infty}|)$ أكثر فائدة بكثير، حيث $i_{T,S,\infty}$ هو تيار الطرف عندما يقود تفاعل الركيزة في المحلول الكلي.

عندما يتم استخدام SG/TC بالاقتران مع وضع التغذية الراجعة، تسمح الاستجابة العابرة (Transient Response) لـ J بحساب ثوابت معدل التفاعل (Reaction Rate Constants) للتفاعلات الكيميائية المقترنة بالتفاعلات الكهروكيميائية (٣٥٧). نسبة مفيدة أخرى هي $(c = i_{T,SG/TC}/i_{T,feedback})$ المحسوبة عند مسافات صغيرة

³⁵³ M. Carano, K. B. Holt, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **75**, 5071 (2003)

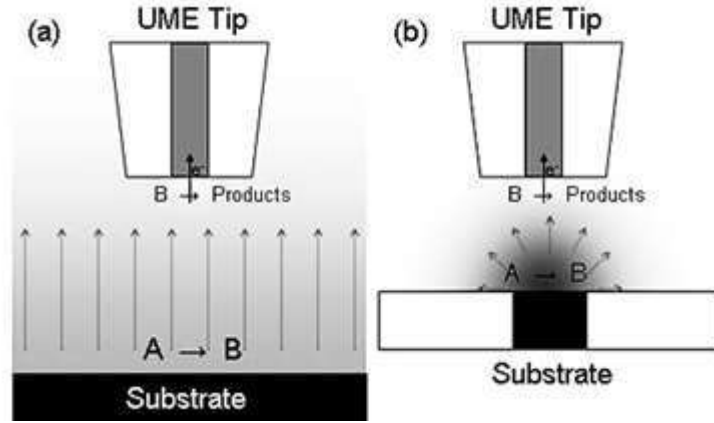
³⁵⁴ H. Shiku, T. Shiraishi, S. Aoyagi, Y. Utsumi, M. Matsudaira, H. Abe, H. Hoshi, S. Kasai, H. Ohya, T. Matsue, *Anal. Chim. Acta* **522**, 51 (2004).

³⁵⁵ M. Fonseca, A. L. Barker, S. Ahmed, T. J. Kemp, P. R. Unwin, *Chem. Commun.* **8**, 1002 (2003)

³⁵⁶ R. C. Engstrom, R. M. Wightman, E. W. Kristensen, *Anal. Chem.* **60**, 652 (1988)

³⁵⁷ R. D. Martin, P. R. Unwin, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94**, 753 (1998)

بين الطرف والركيزة، والتي تسمح بتحديد النسبة بين معاملات الانتشار (Diffusion Coefficients) للنواتج والمتفاعلات ($c = D_{\text{product}}/D_{\text{reactant}}$).



الشكل (١٠): مخطط لطريقة تشغيل SG/TC المستخدمة لدراسة التفاعل $A \rightarrow B$ عند الركيزة، وذلك بالكشف الأمبيروميترى لـ B عند الطرف. (أ) الركيزة سطح كبير (انتشار خطي). (ب) الركيزة انتشار نصف كروي (UME). يشير اللون الرمادي الداكن إلى تركيز أعلى من B.

(ب) وضع توليد الطرف/تجميع الركيزة (Mode TG/SC) في وضع TG/SC، تكون الركيزة هي المجمع (Collector) بينما يُستخدم الطرف لتوليد أنواع كيميائية موضعياً (Locally Generate Species) (A)، كما هو موضح في الشكل ١١ أ. وبالتالي، يتم استقطاب (Polarized) الركيزة لتحفيز التفاعل الكهروكيميائي لنوع (A)، الذي لا يتواجد مبدئياً في المحلول. يتم وضع الطرف بالقرب الشديد (Close Proximity) من الركيزة ويتم التحكم فيه لتوليد A، الذي سينتشر ويصل إلى سطح الركيزة ليقوم بإجراء التفاعل الكهروكيميائي المطلوب ($A + ne^- \rightarrow B$). يتم مراقبة تيار فاراداي للركيزة (Faradaic Substrate Current) كدالة للزمن، ومسافة الطرف-الركيزة، وجهد الركيزة.

ومن المهم فهم دلالة تيار الركيزة الخلفي (Background Substrate Current - B*i*S) وتيار فاراداي للركيزة (Faradaic Substrate Current - F*i*S).

- التيار الخلفي (B*i*S): هو تيار الركيزة المُقاس عندما لا يعمل الطرف (Tip is not Working) (أي لا يولد أي نوع). نظرياً، يجب أن يكون هذا التيار صفراً (Null) لأنه لا يحدث تفاعل في المحلول. في الواقع، يمكن أن يكون التيار الخلفي كبيراً جداً وغير مستقر (So Large and Unstable) لدرجة تجعل إجراء أي قياس مستحيلاً.

○ أصل التيار الخلفي: غير مؤكد. من المحتمل أنه ينشأ من تفاعل الأنواع النذرة (Trace

Species) في المحلول (مثل الأكسجين) أو من تحولات السطح (Surface

Transformations (مثل التوليد الكهربائي للأكسيد). يتناسب هذا التيار مع مساحة سطح

الركيزة (**Substrate Surface Area**) وتفاعليتها (**Reactivity**).

○ قاعدة عامة: يجب إجراء أي تجربة TG/SC على أصغر مساحة ممكنة للركيزة (**Smallest**)

Possible Substrate Area (Long Quiescent)، ويجب أن يسبقها وقت هدوء طويل (**Long Quiescent**)

Time (يصل إلى 5min) حتى يصل التيار الخلفي للركيزة إلى قيمة مستقرة (**Stable**)

Value). يجب قياس التيار الخلفي في تجربة فارغة (**Blank Experiment**) (الطرف

مُغلق).

• تيار فاراداي ($i_{S,F}$): هو التيار الناتج حصرياً عن تفاعل الأنواع التي يولدها الطرف (**Reaction of the**)

(Tip-generated Species). يمكن حسابه من تيار الركيزة المُقاس أثناء تشغيل الطرف (i_S) مطروحاً منه التيار الخلفي:

$$i_{S,F} = i_S - i_{S,B}$$

عند المسافات $L < 2$ ، في غياب تحول كيميائي (**Chemical Transformation**) في الفجوة بين

الطرف والركيزة، وعندما يعمل التفاعل المدروس تحت تحكم نقل الكتلة (**Mass-transfer Control**)،

تصل جميع المتفاعلات التي يولدها الطرف (**Tip-generated Reactants**) إلى الركيزة وتخضع للتفاعل

الكهروكيميائي^(٣٥٨). وبالتالي، تكون كفاءة التجميع (**CE**)، المعرفة على أنها ($CE_{TG/SC} = i_{S,F}/i_T$)،

قريبة من ١ (**Close to 1**). هذا يعني نظرياً أن $i_{S,F}$ سيكون مساوياً لـ i_T في أفضل الأحوال. لاحظ أن i_T لن

يكون أبداً أعلى من بضعة nA، بينما قد يصل $i_{S,B}$ (و i_S) إلى عشرات الميكرو أمبير (μA). وبالتالي، فإن

الجانب السلبي الرئيسي (**Main Drawback**) لهذه الطريقة هو النسبة المنخفضة جداً للإشارة إلى الخلفية

(**Very Low Signal-to-background Ratio**).

تم استخدام هذا الوضع بشكل حصري تقريباً بالاشتراك مع تجارب التغذية الراجعة (**Feedback Experiments**)

لدراسة التفاعلات الكيميائية المتجانسة المقترنة (**Coupled Homogeneous Chemical Reactions**) التي

تلي نقل الإلكترون (**Electron-transfer**) في فجوة الطرف-الركيزة^(٣٥٩). تتأثر CE بأي تفاعل جانبي (**Side**)

Reaction) في الفجوة (الشكل ١١ب)، مما يجعلها معلمة مفيدة (**Useful Parameter**) لمراقبة وحساب

معدلات التفاعل الكيميائي (**Chemical Reaction Rates**).

مؤخراً فقط تم تطبيق هذا الوضع لدراسة التفاعلات الكهروكيميائية باستخدام متغير التيار الثابت (**Constant-**)

current Variant) من الشكل ١١.١٢^(٣٦٠). تم استخدام هذه الطريقة لدراسة الاختزال الكهربائي (**Electro-**)

reduction) للأكسجين المذاب على مواد متنوعة. يولد الطرف بيئة دقيقة (**Microenvironment**) من محلول

مشبع بـ O_2 في منطقة موضعية قريبة من الركيزة، مما يسمح بإنشاء منحنى IS مقابل ES لاختزال الأكسجين

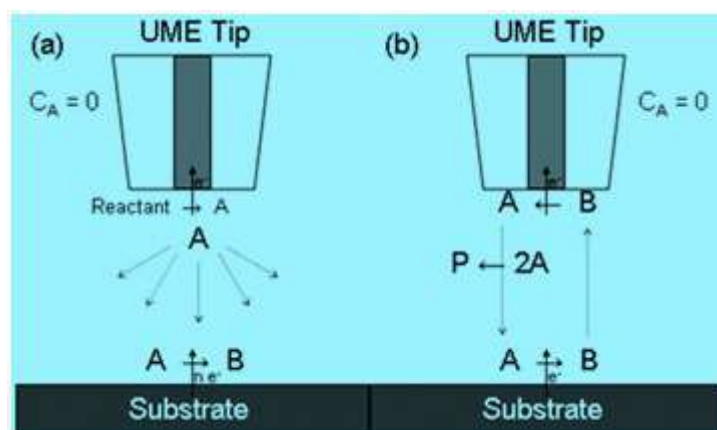
(**curve ES .vs IS Oxygen-reduction**) (منحنى الاستقطاب) لتلك المنطقة المحددة. من خلال استهداف

³⁵⁸ J. L. Fernández, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **76**, 2281 (2004)

³⁵⁹ F. Zhou, P. R. Unwin, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **96**, 4917 (1992).

³⁶⁰ J. L. Fernández, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **75**, 2967 (2003)

نطاقات ركيزة مختلفة (Different Substrate Domains) (مثل بقع من مواد مختلفة، مثل Pt و Au المدعومة على سطح موصل غير نشط مشترك) وقياس منحنيات الاستقطاب (Polarization Curves) عليها، من الممكن مقارنة نشاط كل من هذه المواد (Activity of Each of These Materials) في تجربة واحدة (٥٤). يمكن استغلال قدرة التصوير (Imaging Capability) لهذا الوضع لتصوير النشاط على صفائف كبيرة من بقع المحفزات (Large Arrays of Catalyst Spots)، لأن هذا الوضع أقل اعتماداً على مسافة الطرف-الركيزة (Less Dependent on the Tip-substrate Distance).



الشكل (١١): (أ) مخطط لوضع تشغيل TG/SC المطبق لدراسة التفاعل $A \rightarrow B$ عند الركيزة عن طريق توليد كهربائي لـ A عند الطرف عن طريق التحكم إما في إمكاناته أو تياره. (ب) مخطط لوضع TG/SC مقترناً بوضع التغذية الراجعة، المطبق لدراسة حركية التفاعل الكيميائي $2A \rightarrow P$ في فجوة الطرف والركيزة.

١٢.٣.٢ الطرق الجهدية (Potentiometric Method)

١٢.٣.٢.١ مقدمة (Introduction)

يتناول هذا القسم تصنيع مجسات الجهد (Potentiometric Probes) واستخدامها في دراسات SECM. يمكن لمجسات الجهد (Potentiometric Probes) الكشف عن العديد من الأنواع غير النشطة كهروكيميائياً (Non-electroactive Species) التي لا يمكن الوصول إليها بالتقنيات القائمة على قياس التيار (Amperometric Techniques). تتميز هذه المجسات بانتقائية عالية (Highly Selective) وقد وجدت تطبيقاً واسع النطاق في الكيمياء السريرية (Clinical Chemistry)، والدراسات البيئية (Environmental Studies)، وصناعة الأغذية (Food Industry).

تم تقديم مراجعة عامة لتصنيع مجسات الجهد في وقت سابق، وقد أظهرت العديد من المنشورات فائدة مجسات الجهد في دراسات SECM (٣٦١). سيوفر هذا القسم للقارئ لمحة عن تقنيات تصنيع مجسات الجهد (Potentiometric Probe Fabrication Techniques) المأخوذة من الأدبيات. سيتضمن القسم أيضاً مناقشة المفاهيم الأساسية

³⁶¹ G. Denault, G. Nagy, K. Tóth, in "Scanning Electrochemical Microscopy", A. J. Bard, M. V. Mirkin, Eds., Marcel Dekker, Inc.: New York, 2001, pp. 397–444

(Basic Concepts)، وخطوات التصنيع (Fabrication Steps)، والمعدات الضرورية (Necessary Equipment)، وتوصيف ماصات دقيقة انتقائية للأيونات (Ion-selective Micropipettes) المطبقة في دراسات SECM.

يعتمد الكشف الجهدى (Potentiometric Detection) على الكشف عن جهد غشائي (Membrane Potential) عبر غشاء قطب المجس. تقيس مجسات الجهد جهداً غشائياً يعتمد خطياً على لوغاريتم نشاط (Logarithm of the Activity) الأيون الأساسى (Primary Ion). تجريبياً، يكون الإعداد النموذجي هو: مرجع خارجي || العينة | الغشاء | المحلول الداخلي | مرجع داخلي | القطب الانتقائي للأيون (Ion-Selective Electrode)

تستخدم الأغشية (Membranes) المستخدمة في الأقطاب الانتقائية للأيونات (Ion-selective Electrodes) للفصل بين اثنين من الإلكتروليتات المختلفة (Different Electrolytes) وهي ليست قابلة للاختراق بالتساوي لجميع أنواع الأيونات. عند الواجهة بين الإلكتروليتين، تساهم أحداث مختلفة في الجهد الغشائي المقاس (Measured Membrane Potential).

١. أولاً، ينشأ جهد انتشار (Diffusion Potential) من الاختلافات في الحركة (Mobility) وتركيز (Concentration) الأيونات المتلامسة عند الواجهة، كما يظهر في الموصلات السائلة (Liquid Junctions).

٢. ثانياً، ينشأ جهد دونان (Donnan Potential) عندما يمنع الغشاء تماماً انتشار (Diffusion) نوع واحد على الأقل من المحلول إلى الآخر.

٣. ثالثاً، يجب أيضاً مراعاة توازنات التبادل (Exchange Equilibria) بين الإلكتروليت وواجهة الغشاء لوصف مناسب للجهد الغشائي (Membrane Potential) للأقطاب الانتقائية للأيونات ذات أغشية الإلكتروليتات الصلبة أو السائلة (Solid or Liquid Electrolyte Membranes).

عندما لا يتدفق تيار، يكون جهد الخلية المقاس (Measured Cell Potential - E_{cell}) هو مجموع جميع مساهمات الجهد في الخلية بحيث:

$$E_{cell} = E_{IS} - E_R + E_j \quad (5)$$

حيث E_{IS} هو جهد مجسات الانتقاء الأيوني (Ion-selective Probes)، و E_R هو جهد القطب المرجعي (Reference Electrode)، و E_j هو جهد الموصل السائل (Liquid Junction Potential) بين محلول العينة والمحلول الداخلي للقطب المرجعي. غالباً ما يتم التخلص من جهد الموصل هذا عن طريق اختيار إلكتروليت داعم (Supporting Electrolyte) يتطابق بشكل وثيق مع ذلك المستخدم في القطب المرجعي. يصف جهد الخلية الناتج (Resulting Cell Potential - E_{cell}) العلاقة بين الجهد الغشائي الانتقائي للأيون (Ion-selective Membrane Potential) ونشاط الأيون الأساسى (Primary Ion Activity). عندما يكون جهد انتشار الغشاء (Membrane Diffusion Potential) صفراً، يتم تعريف الجهد الغشائي بواسطة معادلة نيرنست (Nernst Equation):

$$E_{cell} = constant \pm 2.303 \frac{RT}{z_j F [\log(a_i)]} \quad (6)$$

حيث **Const** هو ثابت (**Constant**) يشمل الحدود المستقلة عن النشاط للأيون الأساسي، **R** هو ثابت الغازات (**Gas Constant**)، **T** هي درجة الحرارة المطلقة (**Absolute Temperature**)، **z_j** هي شحنة الأيون الأساسي (**Charge of the Primary Ion**)، **F** هو ثابت فاراداي (**Faraday Constant**)، و **a_i** هو نشاط الأيون الأساسي (**Activity of the Primary Ion**) في العينة. لذلك، يجب أن تُظهر مجسات الجهد المحددة ميلاً نيرنستياً (**Nernstian Slope**) يبلغ حوالي 59 mV/z_j/decade (عند ٢٥°C). للحصول على علاقة تعتمد على تركيز الأيون الأساسي (**Concentration of the Primary Ion**)، يجب أن يكون معامل نشاط الأيون الأساسي (**Activity Coefficient of the Primary Ion**) معروفاً أو يجب إجراء التجربة تحت ظروف مخففة (**Dilute Conditions**).

يجب أن يكون المستشعر التحليلي المثالي (**Ideal Analytical Sensor**) قادراً على الكشف بشكل نوعي (**Specifically**) وكمي (**Quantitatively**) عن أيون واحد. هذا يعني أن الجهد الغشائي (**Membrane Potential**) سيتأثر بأيون واحد معين فقط في المحلول. نادراً ما تكون مجسات الجهد (**Potentiometric Probes**) نوعية لأيون معين، وهي عادة ما تكون انتقائية (**Selective**) لسلسلة من الأيونات. ستستجيب استجابتها بشكل انتقائي لنوع معين من الأيونات ولكنها ستتأثر بوجود أيونات أخرى، مما يؤدي إلى تداخلات (**Interferences**). وفي حالة محلول يحتوي على نوعين فقط من الأيونات، حيث يتداخل الأيون (**j**) مع استجابة الجهد للأيون الأساسي (**i**)، يمكن تقريب جهد الخلية المقاس بمعادلة نيكولسكي-آيزنمان (**Nikolsky-Eisenman Equation**):

$$E_{cell} = constant \pm 2.303 \frac{RT}{z_j F [\log(a_i) \sum K_{ij}^{pot} (a_j)^{z_i/z_j}]} \quad (7)$$

حيث K_{ij}^{pot} هو معامل الانتقائية (**Selectivity Coefficient**) الذي يوازن مساهمة الأيون المتداخل (**j**) - (**Interfering Ion**)، و a_j هو نشاط الأيون المتداخل، و z_j هي شحنة الأيون المتداخل. تم الإبلاغ عن اشتقاق هذه المعادلة (٥٦)؛ وقد تم اشتقاقها لـ غشاء مبادل أيوني مضغوط (**Compact Ion-exchanger Membrane**) بتركيز ثابت من المواقع النشطة المكافئة (**Equivalent Active Sites**) حيث حدث انتشار داخلي للجهد (**Internal Diffusion Potential**).

١٢.٣.٢.٢ تصنيع مجس الجهد (Potentiometric Probe Fabrication)

هناك مجموعتان محددتان من الأقطاب الانتقائية للأيونات (**Ion-selective Electrodes**):

١. أقطاب الأغشية الصلبة (**Solid-membrane Electrodes**)

٢. أقطاب الأغشية السائلة (**Liquid-membrane Electrodes**)

في حالة الأغشية الصلبة (Solid Membranes)، يتم تثبيت شبكة من الأيونات (Network of Ions is Immobilized) في حامل بحيث يظل عدد المواقع النشطة (Active Sites) ثابتاً بمرور الوقت. يمكن أن تكون الأغشية متجانسة (Homogenous) (بلورة واحدة، تركيبة بلورية، أو زجاج) أو غير متجانسة (Heterogeneous) (حيث تكون المواقع النشطة مغروسة في مصفوفة بوليمرية - Polymer Matrix). في هذه الحالة، يمكن أن يكون المركب الانتقائي ذا شحنة معاكسة (Opposite Charge) للأيون الأساسي أو عامل معقد (Complexing Agent) لهذا الأيون.

أقطاب الأغشية السائلة (Liquid Membrane Electrodes) هي أجهزة متعددة المكونات (Multicomponent Devices) تكون فيها العوامل النشطة عبارة عن مبادلات أيونية متأينة (Ionized Ion Exchangers) أو حاملات أيونية محايدة كهربائياً (Electroneutral Ion Carriers). عادةً ما تكون أغشية القياس (Measuring Membranes) عبارة عن طور عضوي غير قابل للامتزاج بالماء (Water Immiscible Organic Phase) يحتوي على حاملات أيونية (Ionophores) ويمكنه فصل محلول العينة عن محلول التعبئة الداخلي (Internal Filling Solution). سيتم تقديم بعض الأمثلة على بروتوكولات تصنيع مجسات الجهد التي يمكن تطبيقها على دراسات SECM ولكن يمكن للقارئ المهتم الرجوع إلى أعمال أخرى (٣٦٢).

(أ) أقطاب زجاجية دقيقة انتقائية للأيونات (Ion-selective Glass Microelectrodes)

تتضمن أقطاب الأغشية الزجاجية (Glass-membrane Electrodes) أقطاباً زجاجية انتقائية لأيونات H^+ , Na^+ , K^+ و Ag^+ . يُحصر جهاز القياس النشط في هذه الأقطاب داخل الجدران الداخلية لشعيرية زجاجية مسحوبة. تُكتسب انتقائية الأيونات باختيار التركيبة الزجاجية المناسبة. على سبيل المثال، الزجاج ذو التركيب الوزني $SiO_2(72\%)$ و $Na_2O(22\%)$ و $CaO(6\%)$ يكون أكثر انتقائية لأيونات H^+ ؛ بينما الزجاج ذو التركيب الوزني $SiO_2(71\%)$ و $Al_2O_3(18\%)$ يكون أكثر انتقائية لأيونات Na^+ (٣٦٣). للأقطاب الزجاجية، مثل قطب الرقم الهيدروجيني، استجابة خطية نيرنستية لأيونات H^+ حتى درجة حموضة تتراوح بين ١١-١٢. تُظهر الأقطاب الزجاجية، مثل قطب الأس الهيدروجيني (Electrode pH)، استجابة خطية نيرنستية (Nernstian Linear Response) H^+ حتى pH حوالي ١١-١٢. يمكن استخدام تقنيات مختلفة لإنتاج مجسات pH بحجم الميكرومتر. بشكل عام، تحتاج بصيلة زجاجية رقيقة انتقائية للأيونات (Thin Ion-selective Glass Bulb) إلى دمجها مع ساق أنبوبية شعيرية دقيقة عازلة (Insulating Microcapillary Stem) بحيث يمكن استيعاب محلول التعبئة الداخلي (Internal Filling Solution) والقطب المرجعي من الفضة/كلوريد الفضة (Reference Electrode AgCl/Ag).

لعزل الزجاج الانتقائي للأيونات في نهاية الأنبوبة الشعيرية الدقيقة، يمكن استخدام طريقتين:

³⁶² D. Amman, *Ion-Selective Microelectrodes: Principle, Design & Application*, Springer Verlag: New York, 1986

³⁶³ J. Koryta, *Ion-Selective Electrodes*, Cambridge University Press: Cambridge, 1975

١. يتم عزل ماصة دقيقة انتقائية للأيونات مغلقة (Closed Ion-selective Micropipette) في نهاية ماصة دقيقة عازلة (Insulating Micropipette). يمكن تحقيق ذلك عن طريق سحب ماصة دقيقة انتقائية للأيونات وعزل الساق بمادة عازلة مثل الشيلاك (Shellac) أو طلاء الأظافر (Nail Polish). خيار آخر هو ختم (Seal) ماصة دقيقة انتقائية للأيونات في أنبوبة شعرية دقيقة عازلة مفتوحة الطرف باستخدام وصلة زجاج/زجاج (Glass/Glass Joint) أو شمع الختم (Sealing Wax). يمكن سحب مستشعر pH المختوم بالزجاج/الزجاج (Sensor pH Glass/Glass Sealed) بواسطة صاحب ليزر (Laser Puller) للحصول على مستشعر pH في حدود $2 \mu\text{m}$.
٢. يمكن أيضاً طلاء (Coated) طرف الأنبوبة الشعرية الدقيقة المفتوحة بطبقة رقيقة من الزجاج الانتقائي للأيونات (Ion-selective Glass). يمكن أن ينتج هذا الإجراء أقطاب ذات برميل مفرد ومزدوج (Single and Double Barrel Electrodes).

تكمن الصعوبة في دمج الأغشية الزجاجية (Glass Membranes) في تطبيقات SECM في أن تصنيعها يمثل تحدياً تقنياً (Technically Challenging). على حد علمنا، لم يتم الإبلاغ عن أي مجس قطب زجاجي دقيق في تجارب SECM. نظراً لتطبيق هذه الأقطاب في قياسات pH داخل الخلايا (pH Intracellular Measurements)، يبدو أن حد الكشف (Detection Limit) ووقت الاستجابة (Response Time) مناسبان لقياسات تركيز المادة التحليلية المنخفضة، وتبدو واعدة جداً لتطبيقات SECM.

(ب) أقطاب دقيقة انتقائية للأيونات ذات الغشاء البلوري (Ion-selective Crystalline Membrane) (Microelectrodes)

تشمل أقطاب الأغشية الصلبة (Solid-state Membrane Electrodes) الأقطاب الانتقائية لأيونات H^+ , F^- , Cd^{2+} , CN^- , Cl^- , I^- , Br^- , H_2S , CN^- , thiourea, Pb^{2+} , Cu^{2+} في هذه الفئة، توجد أقطاب هاليدات الفضة (Silver Halide) وكبريتيد الفضة (Silver Sulphide). تم تطبيق الأقطاب الانتقائية للأيونات العيانية المصنوعة من هذه الأنظمة في العديد من المجالات، مثل الطب، والصناعات الغذائية، والدراسات البيئية، ولكن لم يتم بعد استغلال إمكاناتها الكاملة فيما يتعلق بدراسات SECM.

تم الإبلاغ عن استخدام أقطاب قرص الأنثيمون الدقيقة (Antimony Microdisc Electrodes) كـ مجس قياس pH (pH-measuring Probe) في دراسات SECM. تم نشر بروتوكول مفصل (Detailed Protocol) لتصنيع هذه الأطراف^(٣٦٤). باختصار، يتم ملء أنبوبة شعرية ذات جدار سميك (Thick-walled Capillary) (القطر الخارجي ١٠ mm؛ القطر الداخلي ١ mm) بالأنثيمون المصهور (Melted Antimony) باستخدام الشفط (Suction). يتم بعد ذلك سحب الأنبوبة الشعرية المملوءة بالأنثيمون بالتتابع باستخدام تقنيات نفخ الزجاج (Glass Blowing Techniques) أو ملف مقاومة (Resistor Coil) حتى يتم الحصول على قرص دقيق من الأنثيمون (Microdisc Sb) (القطر الخارجي ٢٠-٣٠ μm ؛ القطر الداخلي ٢-٣ μm). يتم بعد ذلك لصق (Glued) ليف

³⁶⁴ B. R. Horrocks, M. V. Mirkin, D. T. Pierce, A. J. Bard, G. Nagy, K. Tóth, *Anal. Chem.* 65, 1213 (1993)

هذا القرص الدقيق ميكانيكياً في نهاية أنبوبة شعرية زجاجية مسحوبة باستخدام إيبوكسي الفضة (Silver-epoxy) مع سلك نحاسي، والذي يعمل كنقطة اتصال.

تم استخدام قطب Ag/Ag^+ الدقيق (Ag/Ag^+ Microelectrode) في دراسات SECM لقياس ملامح تركيز أيونات Ag^+ و Cl^- . لبناء قطب مؤشر دقيق Ag/Ag^+ (Ag/Ag^+ Microindicator Electrode)، يتم لحام سلك فضي بطول 1 cm وقطر 50 μm بسلك توصيل كبير ثم إدخاله في نهاية ماصة باستير (Pasteur Pipette). يتم بعد ذلك دفع راتنج الإيبوكسي سريع التصلب (Quickset Epoxy Resin) بسرعة إلى داخل الأنبوبة الشعرية قدر الإمكان. بمجرد أن يتصلب، يتم شحذ الطرف بالتتابع لتشكيل شكل يشبه قلم الرصاص (Pencil Like Shape). يجب أن يكون نصف قطر العازل (Radius of the Insulator) (الزجاج و/أو راتنج الإيبوكسي) حوالي خمسة أضعاف نصف قطر سلك Ag. ليس لهندسة قطب Ag/Ag^+ الدقيق تأثير مباشر (Direct Influence) على الجهد المقاس (Measured Potential)، ولكنه يسمح باقتراب أكثر (Closer Approach) من الركيزة ويقلل من الحجب (Shielding). يمكن أيضاً تحويل أقطاب Ag/Ag^+ الدقيقة إلى أقطاب $AgCl/Ag$ الدقيقة ($Ag/AgCl$ Microelectrodes) عن طريق الأكسدة الأنودية (Anodizing) الموجزة لقطب Ag الدقيق في 1 mM محلول HCl. يمكن استخدام أقطاب Ag/Ag^+ الدقيقة لاستكشاف ملامح تركيز Ag^+ ، بينما يمكن استخدام أقطاب $AgCl/Ag$ الدقيقة لمراقبة ملامح تركيز Cl^- .

(د) أقطاب دقيقة انتقائية للأيونات ذات الغشاء السائل (Ion-selective Liquid Membrane Microelectrodes)

تشمل أقطاب الأغشية السائلة (Liquid-membrane Electrodes) مبادلات الأيونات الكلاسيكية (Classical Ion-exchange)، وتبادل الأيونات السائلة (Liquid Ion-exchange)، وأقطاب الأغشية السائلة القائمة على حاملات أيونية محايدة كهربائياً (Electroneutral Ionophore-based Liquid Membrane Electrodes).

ذات أهمية خاصة هي الأنظمة التي تكون فيها مركبات تبادل الأيونات (Ion-exchanging Compounds) عبارة عن مركبات حلقة كبيرة مذابة (Dissolved Macrocyclic Compounds) تتمتع بانتقائية قوية (Strong Selectivity) تجاه المعادن القلوية (Alkali Metals). يتجاوز استقرار المعقدات المتكونة (Stability of the Formed Complexes) في المذيبات غير القطبية (Nonpolar Solvents) بكثير ذلك الموجود في الماء، ويسمح بتصنيع ماصات دقيقة خالية من الغشاء (Membrane-free Micropipettes) حيث تكون واجهة غير قطبية/ماء (Nonpolar/Water Interface) هي الغشاء. لسوء الحظ، يؤدي هذا إلى مقاومة أعلى (Higher Resistance) من تلك التي تظهرها الماصات الدقيقة البلورية، ويتطلب إضافة ملح محب للدهون (Lipophilic Salt) إلى المذيب غير القطبي لتقليل مقاومة الماصة.

معظم الماكرو سيكلات (Macrocycles) المستخدمة في تصميم هذه الأقطاب غير مشحونة ولها خصائص مشتركة، مثل تكوين معقدات (Formation of Complexes) مع الأيونات أحادية التكافؤ (Univalent Ions) والقدرة على نقل (Transport) هذه الأيونات عبر الأغشية الدهنية (Lipid Membranes). تحتوي المعقدات على تجويف قطبي (Polar Cavity) يجلس فيه الأيون المتشابك وغلاف خارجي محب للدهون (Outer

Lipophilic Envelop يسمح بذوبان الأيون في المذيب غير القطبي. هناك مجموعة واسعة من الروابط الحلقية الكبيرة (**Macrocyclic Ligands**) القابلة للتطبيق، بما في ذلك الديبيسبتيدات (**Depsipetides**) (فاليوميسين - Valinomycin، إنياتينات A, B, and C - Enniatins A, B, and C)، وماكروتروليدات (**Macrotetrolides**) (نونأكتين - Nonactin، مونأكتين - Monactin، دينأكتين - Dinactin، وتريناكتين - Trinactin)، والبيتيدات الحلقية (**Cyclic Peptides**) (غراميسيدين S - Gramicidin S و تيروسيدين A - Tyrocidin A)، والإثيرات المتعددة الحلقية (**Cyclic Polyethers**) (على سبيل المثال، إيزومرات داي سيكلوهكسيل-١٨-١٤-كراون-٦ - Dicyclohexyl-18-crown-6 isomers، داي سيكلوهكسيل-١٤-١٤-كراون-٤ - Dicyclohexyl-14-crown-4، وداي بنزو-١٤-كراون-٦ - Dibenzo-x-crown-y - y، حيث $y < x$) وكذلك بعض المركبات غير الحلقية (**Acyclic Compounds**) (نيجيريسين - Nigericin و مونينسين - Monensin). الميزة العظيمة لاستخدام هذه الأقطاب الانتقائية للأيونات القائمة على الحياد الكهربائي (**Electroneutral-based**) هي أن بروتوكول تصنيعها (**Fabrication Protocol**) لا يختلف كثيراً من كوكتيل لآخر (**One Cocktail to the Other**).

بشكل عام، يتم تصنيع الماصات الدقيقة الانتقائية للأيونات ذات الغشاء السائل (**Ion-selective Liquid Membrane Micropipettes**) من إجراء مماثل. يتم تنظيف وسحب الأنابيب الشعرية إلى الأبعاد المطلوبة (**Desired Dimensions**). يتم سُلِّيئة (**Silanized**) الجزء الداخلي من الماصة قبل إضافة كوكتيل الانتقاء الأيوني (**Ion-selective Cocktail**). يعد تركيز كاشف السُلِّيئة (**Silanization Reagent**) (**Concentration**) ووقت التفاعل مهمين لأن كارهية الزجاج للماء (**Glass Hydrophobicity**) تمنع المحلول المائي الخارجي من الانجذاب إلى الماصة. يتم تحميل محلول الكوكتيل (**Cocktail Solution**) من الطرف المسحوب للماصة عن طريق الخاصية الشعرية (**Capillary Action**) واستخدام شفط خفيف. يتم ملء المحلول الداخلي (**Internal Filling Solution**) من الخلف، ويتم تأمين القطب المرجعي (**Reference Electrode**) (غالباً ما يكون سلك AgCl/Ag بقطر 100µm) بالماصة باستخدام مطاط السيليكون (**Silicon Rubber**) أو البارافيلم (**Parafilm**). سيتم تقديم بروتوكولين مفصلين للتصنيع أدناه، وقد تم اختيارهما على أساس أنهما استُخدما سابقاً في دراسات SECM الجهدية.

مجس Ca^{+2} الأيوني (60) (Ca^{+2} ionophore sensor):

لتصنيع أطراف SECM الانتقائية لأيونات Ca^{+2} ، يتم سحب أنابيب شعرية من زجاج البورسليكات (**Borosilicate Glass Capillaries**) (القطر الخارجي 1.5mm؛ القطر الداخلي 0.75mm؛ الطول 100mm) باستخدام ساحب ليزر (**Laser Puller**) أو ساحب مقاومة (**Resistor Puller**). يجب أن تحتوي الماصات الدقيقة الناتجة على مخروط مرن (**Flexible Taper**) بطول 1 cm. يؤدي صقل (**Polishing**) الماصات الدقيقة باستخدام آلة شحذ (**Beveller**) مغطاة بجسيمات ألومينا (**Alumina Particles**) بحجم 1µm إلى فتحات ناعمة ونظيفة بأقطار تتراوح من 5 إلى 20µm.

يتم بعد ذلك سَلْبَة (Silanized) الجدار الداخلي للماصة الدقيقة باستخدام هيكساميثيل دايسيلازان (Hexamethyldisilazane) قبل ملئها بمحلول غشاء سائل انتقائي لـ Ca^{+2} (selective Liquid Ca^{+2} Membrane Solution) مثل حامل أيون الكالسيوم (ionophore- Ca^{+2})، ETH. يتم ملء الماصة الدقيقة من الخلف (Back-filled) بمحلول إلكتروليت داخلي يحتوي على $CaCl_2$. يتم أخيراً إدخال القطب المرجعي AgCl/Ag كقطب داخلي.

مجس K^+ الأيوني (K^+ ionophore sensor):

لتصنيع أطراف SECM الانتقائية لأيونات K^+ ، يتم تنظيف أنابيب شعرية من البورسليكات (Borosilicate Capillaries) (القطر الخارجي/القطر الداخلي: 0.58/1.0 mm) في خليط ١:١ (الحجم/الحجم) من حمض الكبريتيك المركز (Concentrated Sulfuric Acid) وبيروكسيد الهيدروجين ٣٠% (Hydrogen Peroxide) طوال الليل، ثم غسلها وتجفيفها عند $50 \pm 10^\circ C$ لمدة ٣٠ min. باستخدام صاحب ماصة قائم على الليزر (Laser-based Pipette Puller)، يتم إنتاج ماصات من نوع مشبك الرقعة (Patch Clamp Type Pipettes) (نصف قطر الفتحة = $0.7 - 2.0 \mu m$). يتم سَلْبَة (Silanized) الجدار الداخلي لكل ماصة بمحلول تريميثيل كلورو سيلان (Trimethylchlorosilane) في التولوين (Toluene) (٥-١٠% v/v). يتم إزالة المحلول من الماصة بعد ٥-٣٠ min، وإفراغه باستخدام مُحَقَنَة (Syringe)، ثم توصيله بمضخة تفريغ (Vacuum Pump) لإزالة أي بخار سَلْبَة متبق. يمكن تمثيل النظام التجريبي بالخلية (Cell) التالية:

Ag/AgTPBCl/10 mM valinomycin + 10 mM ETH 500 (DCE) |

← aqueous sample solution/AgCl/Ag

K^+ selective micropipette

لتصنيع الماصة الدقيقة الانتقائية لـ K^+ ، يتم استخدام محلول ١,٢-ثنائي كلورو إيثان (DCE - ١,٢-dichloroethane) يحتوي على 10mM فالينومييسين (Valinomycin) و 10 mM تترادوديسيل أمونيوم تتراكيس (٤-كلوروفينيل) بورات (Tetradodecylammonium Tetrakis (4- - 500ETH) (chlorophenyl)borate) ك حامل أيون (Ionophore) وإلكتروليت داعم (Supporting Electrolyte)، على التوالي. تم استخدام 500ETH المحب للدهون (Hydrophobic) في الطور العضوي للحصول على نافذة جهد واسعة بما فيه الكفاية (Sufficiently Wide Potential Window) ولتجنب تفاعل تبادل أيوني (Ion-exchange Reaction) بين K^+ في الطور المائي والإلكتروليت الكاتيوني (Cationic Electrolyte) في الطور العضوي.

تُملأ الماصات المُسَلَّيَّة بالمحلول العضوي من خلال الفتحة الأكبر باستخدام مُحَقَنَة صغيرة (10 μL). يتم إدخال سلك فضي بقطر 0.25mm مغطى بـ تتراكيس الفضة (٤-كلوروفينيل) بورات (Silver Tetrakis - AgTPBCl) ((4-chlorophenyl) borate عن طريق اختزال Ag في محلول DCE يحتوي على 10mM تترابويوتيل

أمونيوم تترakis (٤-كلوروفينيل) بورات (Tetrabutylammonium Tetrakis (4-chlorophenyl) borate). ثم يتم إغلاق الجزء العلوي من الماصة بـ البارافيلم (Parafilm).

١٢.٣.٢.٣ متطلبات المعدات (Equipment Requirements)

يتكون تكوين القطب الواحد القياسي لقياسات الجهد من القطب الجهدى (Potentiometric Electrode) المتصل بـ متابع الجهد (Voltage Follower) والقطب المرجعي (Reference Electrode) المتصل بالأرضي الكهربائي (Electrical Ground).

لتحسين مستوى الضوضاء والانجراف (Noise Level and Drift)، يمكن إجراء وضع جهدي تفاضلي (Differential Potentiometric Mode) باستخدام مقياس جهد عالي الحساسية (High-sensitive Potentiometer) في تكوين ثلاثي الأقطاب يتكون من مجس SECM الجهدى (SECM Potentiometric Probe) ومرجعين خارجيين مستقلين (Two Independent External References). على سبيل المثال، تتم مقارنة فرق الجهد (Potential Difference) بين الماصة الدقيقة الجهدية وقطب بلاتيني خامل كبير (Large Electrode Pt Inert) بفرق الجهد بين قطب مرجعي كبير (Large Reference Electrode) من نفس طبيعة الماصة الدقيقة الجهدية وقطب Pt (ΔE_{ref}). يتم توصيل سلك Pt بالأرضي الكهربائي (Electrical Ground) للدائرة الإلكترونية.

تُستخدم مضخمات العمليات ذات المعاوقة الداخلية العالية (High-input Impedance Operational Amplifiers) (تيار انحياز داخلي 150fA) كـ متابعات للجهد (Voltage Followers) لتخزين مدخلات الأقطاب الثلاثة مؤقتاً (الماصة الدقيقة والمرجعين). يجب وضع المتابعات بأقرب ما يمكن (As Close as Possible) من الأقطاب. ثم تتم مقارنة فروق الجهد بمضخم تفاضلي دقيق بوحدة كسب (Precision Unit-gain Differential Amplifier). تكون النتيجة المضخمة ($\Delta E_{out} = \Delta E_{tip} - \Delta E_{ref}$) - Resulting Amplified Output) متناسبة مع نشاط الأيون الأساسي (Primary Ion Activity) في ظل الظروف التجريبية المناسبة. في مثل هذا الجهاز، يعد تصميم الدائرة (Circuit Design) وتوصيل أسلاك العزل المناسب (Proper Insulation Connection Wires) أمراً بالغ الأهمية للحد من تيارات التسرب (Leakage Currents). على هذا النحو، يجب وضع رأس SECM (SECM Head) ودائرة الجهد (Potentiometric Circuit) داخل قفص فاراداي (Faraday Cage).

لإجراء SECM الجهدى، يحتاج المرء إلى دمج فولتميتر عالي المعاوقة (High Impedance Voltmeter) كما هو موضح أعلاه مع جهاز SECM (سواء كان محلي الصنع أو تجاري). لا يزال استخدام وضع قياس التيار (Amperometric Mode SECM) مرغوباً فيه لأنه يمكن استخدامه لتحديد موضع الماصة وتحديد مسافة الطرف-الركيزة (Tip-substrate Distance). سيتم تقديم مناقشة أكثر تفصيلاً بخصوص تحديد موضع مجسات الجهد والحصول على منحنيات الاقتراب في القسم التالي.

١٢.٣.٢.٤ توصيف مجس الجهد (Potentiometric Probe Characterization)
لتوصيف مجسات الجهد، يجب تقييم دالة الاستجابة (Response Function)، ومعامل الانتقائية (Selectivity Coefficient)، ووقت الاستجابة (Response Time)، والانخفاض الأومي (Ohmic Drop).

١. دالة الاستجابة (Response Function)

دالة الاستجابة (Response Function) لمجس الجهد هي منحنى معايرة (Calibration Curve) للجهد الغشائي المقاس مقابل لو غاريتم تركيز (أو نشاط) الأيون الأساسي (Primary Ion). للحصول على قيم التركيز، يجب أن تكون معاملات النشاط (Activity Coefficients) معروفة، والعديد منها مُجْدُول. خيار آخر هو استخدام المحاليل المخففة (عند الإمكان) بحيث يمكن إهمال معاملات النشاط (Activity Coefficients May Be Neglected).

يجب أن يكون الميل المقاس (Measured Slope) لدالة الاستجابة قريباً من 59 mV/decade . عند التراكيز المنخفضة للأيون الأساسي، يمكن أن تصل الاستجابة الجهدية إلى حالة مستقرة (Steady State) قد تكون ناتجة عن الشوائب في الماء أو وجود أيونات متداخلة محتملة (Potentially Interfering Ions). يمكن أيضاً أخذ قيمة الحد الأدنى (Lower Limiting Value) لاستجابة الماصة الدقيقة عند النشاط المنخفض للأيون الأساسي كخلفية (Background) لمنحنيات اقتراب SECM. في ظروف معينة، يمكن إضافة مُخْلَبَات مختلفة (Different Chelators) (EGTA، NTA، HEDTA) لمحاولة الحد من تأثير الأيونات المعدنية المتداخلة. نموذجياً، يمكن استخدام الماصات الدقيقة الانتقائية للأيونات في نطاق تركيز (Concentration Range) من 10^{-1} إلى 10^{-10} M ولها حد كشف (Detection Limit) يبلغ حوالي 10^{-10} M . نظراً لأنها يمكن أن تتجرف بسهولة (Drift Easily)، فمن المهم إجراء منحنى معايرة (Calibration Curve) بعد التجربة ومقارنته بالمنحنى الأولي. يحدث هذا الانجراف نتيجة للتغيرات في التركيب السطحي (Surface Structure) لأقطاب الأغشية الصلبة عند ملامستها للإلكتروليت، ونتيجة لذوبان (Dissolution) مبادل الأيونات في أقطاب الأغشية السائلة.

٢. معامل الانتقائية (Selectivity Coefficient)

يوفر معامل الانتقائية (Selectivity Coefficient) معلومات أساسية تتعلق بتأثير (Impact) الأيونات المتداخلة المختلفة على أداء قطب انتقائي للأيون معين. كلما كان تداخل (Interference) أيون معين مع الأيون الأساسي أضعف (Weaker)، كانت قيمة معامل الانتقائية أقل (Lower). ويفترض تحديد معاملات الانتقائية أن سلوك القطب الانتقائي للأيون يتبع سلوك نيرنستي (Nernstian Behavior). بما أن القطب غالباً ما ينحرف (Deviates) عن السلوك النيرنستي، فإن معامل الانتقائية غالباً ما يكون شبه كمي فقط (-Semi-Only quantitative). يعتمد المعامل على تركيز كل من الأيون الأساسي والأيون المتداخل.

لتحديد معامل الانتقائية، يتم الحصول على رسم بياني (Plot) للجهد الانتقائي للأيون مقابل لو غاريتم تركيز (Logarithm of the Concentration) الأيون الأساسي عند تركيز معين من الأيون المتداخل. يظهر هذا

الرسم البياني بشكل مثالي جزأين خطيين (Two Linear Portions) لأيونين متطابقين الشحنة (Identical Charge). يكون تقاطع (Intercept) هاتين المنطقتين هو معامل الانتقائية. العديد من معاملات الانتقائية مُجذولة ويمكن الاستعاضة بها، ولكن يجب التأكيد على أن هذه المعاملات تحدد تقريباً (Roughly) المنطقة التي يُظهر فيها القطب سلوكاً نيرنستياً (Nernstian Behavior) وهي مؤشر على المكان الذي يمكن استخدامها فيه بشكل موثوق.

٣. وقت الاستجابة (Response Time)

يصف وقت الاستجابة (Response Time) لقطب ما حساسية (Sensitivity) القطب الانتقائي للأيون لتغيرات نشاط الأيون. وقت الاستجابة هو مُعْلَمَة حساسة (Sensitive Parameter) تُعرَّف على أنها الزمن (Time) الذي يستغرقه الإعداد التجريبي للوصول إلى نسبة مئوية مختارة (Chosen Percent) من جهد الخلية النهائي (Final Cell Voltage) بعد تغيير معين في نشاط الأيون الأساسي. هذا التعريف خاص بـ إعداد تجريبي معين (Given Experimental Setup) حيث يختلف وقت استجابة الماصة الدقيقة حسب نوع الماصة الدقيقة (Type of Micropipette) المستخدمة، والظروف التجريبية المحددة، والإلكترونيات، والطريقة المستخدمة لإحداث تغيير نشاط الأيون الأساسي. وفيما يتعلق بأقطاب الأغشية السائلة العيانية، تكون أوقات الاستجابة الشائعة (Common Response Times) في حدود الثواني (Seconds)؛ بينما بالنسبة للماصات الدقيقة الانتقائية للأيونات، تم الإبلاغ عن أوقات استجابة في حدود ١٠ ms (٣٦٥). يعد وقت استجابة القطب ذا أهمية خاصة عند إجراء قياسات القرب الشديد (Close Proximity Measurements).

٤. المقاومة والانخفاض الأومي (Resistance and Ohmic Drop)

تتميز أقطاب الأغشية السائلة الانتقائية للأيونات (Liquid Membrane Ion-selective Electrodes) بمقاومة داخلية عالية (High Internal Resistance) (١٠٨-١٠١١ Ω)، مما يتطلب استخدام فولتميتر عالي المعاوقة (High-impedance Voltmeter). تميل الماصات الدقيقة ذات مبادلات الأيونات (Ion-exchangers) إلى أن تكون معاوقتها في النطاق الأدنى، بينما تلك المصنوعة من حامل محاييد كهربائياً (Electroneutral Carrier) تُظهر عادة معاوقة تبلغ ١٠١١ Ω. تتطلب هذه المقاومات العالية استخدام جهاز جهد عالي المعاوقة (High-impedance Voltage Device) له معاوقة داخلية (Input Impedance) لا تقل عن ١٠١٣ Ω. هذا ضروري لتجنب الأخطاء في انحياز تيار الدخل (Current Input Bias). عملياً، يجب ألا يتجاوز التيار الأقصى (Maximum Current) المار عبر القطب مضروباً في أكبر مقاومة (Largest Resistance) ٠.٥ mV بحيث يتم الحصول على خطأ أقل من ٢% (Error Less Than ٢%). في النشاط المقاس لأيون الأساسي (٥٥، ص. ٤٢٢). أخيراً، لتجنب تلوث (Contamination) الجهد الغشائي بـ الجهود (Potentials) التي تحدث عبر الزجاج، يجب حماية (Shielded) ساق القطب بشكل صحيح.

³⁶⁵ (a) G. Denuault, M. H. Troise-Frank, L. M. Peter, *Faraday Discuss.* **94**, 23 (1992). (b) M. Etienne, A. Schulte, S. Mann, G. Jordan, I. D. Dietzel, W. Schuhmann, *Anal. Chem.* **76**, 3682 (2004).

١٢.٣.٢.٥ قياسات SECM الجهدية (SECM Potentiometric Measurements)

لاستخدام مجسات الجهد (Potentiometric Probes) في SECM، يجب أن يكون من الممكن تقييم مسافة الطرف-الركيزة (Tip-substrate Distance) بدقة. يتم عرض طرق مختلفة لتقييم الاعتماد على المسافة أدناه. ولا يمكن تطبيق (None of these methods can be applied) أي من هذه الطرق بشكل أحادي، حيث أنها قابلة للتطبيق على عدد محدود من الظروف التجريبية أو تتطلب استخدام إعدادات جهاز خاصة جداً (Very Special Instrumental Setups).

١. أقطاب أكاسيد المعادن (Metal Oxide Electrodes)

تتمتع أقطاب أكاسيد المعادن (Metal Oxide Electrodes) بقدرات قياس التيار والجهد (Amperometric and Potentiometric Capabilities). يمكن أولاً تقريب أقطاب SbO_2/Sb من السطح في وضع قياس التيار (Amperometric Mode) باستخدام تفاعل اختزال الأكسجين (ORR - Oxygen Reduction Reaction). ثم يتم تكييف القطب (Electrode is Conditioned) بشكل صحيح لقياسات الجهد عن طريق تكوين طبقة مناسبة من أكسيد الأنثيمون. يمكن بعد ذلك استخدام هذا القطب لمراقبة تغيرات الأس الهيدروجيني (pH Changes) الموضعية إما في وضع التغذية الراجعة (Feedback Mode) أو وضع التوليد/التجميع (Generation/Collection Mode). لا يمكن تطبيق وضع التوضع والكشف المثالي هذا إلا على أقطاب أكاسيد المعادن (Metal Oxide Electrodes) لأنها يمكن أن تستخدم الأكسجين المذاب (Dissolved Oxygen) كزوج اختزال/أكسدة (Redox Couple) للتموضع الأولي.

٢. الطرف ذو البرميل المزدوج (Double Barrel Tip)

يمكن أيضاً تصميم طرف ذي برميل مزدوج (Double Barrel Tip) يحتوي على قطب UME لقياس التيار (Amperometric UME) ومجس جهدي (Potentiometric Probe). للقيام بذلك، عادة ما يتم سحب الأنابيب الشعرية ثيتا (Theta Capillaries) ثم تعديلها بشكل أكبر. يعد تصنيع القطب ذي البرميل المزدوج (Fabrication of a Dual Barrel Electrode) تحدياً تقنياً (Technically Challenging). لتحضير مجس حامل أيون محايد كهربائياً (Electroneutral Ionophore Probe) على أحد جانبي القطب ذي البرميل المزدوج، يجب سليئة (Silanized) إحدى أنابيب الماصة. لمنع سليئة المقصورة الأخرى، يتم ضخ النيتروجين (Nitrogen is Flushed) خلال عملية السليئة. كما أن اختيار مادة قياس التيار (Choice of Amperometric Material) محدود، حيث أن الختم التقليدي بالمقاومة أو اللهب (Conventional Resistance or Flame Sealing) سيختم أيضاً نهاية المجس الجهدي. تم استخدام الغاليوم السائل (Liquid Gallium) ولكنه يمتلك نافذة جهد نشطة محدودة (Limited Active Potential Window) (٣٦٦). يجب أيضاً فصل الطرفين بأصغر مسافة ممكنة حتى لا يحدث خطأ كبير (Significant Error) بين المنطقة الواقعة تحت مجس قياس التيار والمجس الجهدي.

³⁶⁶ C. Wei, A. J. Bard, G. Nagy, K. Tóth, Anal. Chem. 67, 1346 (1995)

٣. قياس مقاومة المحلول (DC - Solution Resistance Measurement)

بالنسبة لمستشعرات هاليدات الفضة الجهدية (Silver Halides Potentiometric Sensors)، يمكن تقييم الفصل بين الطرف والركيزة (Tip-to-substrate Separation) بناءً على تغيرات مقاومة المحلول (Changes of Solution Resistance). يتم تطبيق جهد تيار مستمر ثابت (Potential DC Fixed) بين ماصة دقيقة من AgCl (AgCl Micropipette) وقطب مساعد/مرجعي من AgCl (Auxiliary/Reference Electrode)، ويتم قياس التيار في الحالة المستقرة (Steady-state Current) الذي يمر خلالهما. يتوافق هذا التيار مع تكوين AgCl عند الطرف وذوبان AgCl عند القطب المساعد. يمكن نمذجة هذا النظام بواسطة دائرة إلكترونية مكافئة (Equivalent Electronic Circuit). عندما تقترب ماصة AgCl الدقيقة من الركيزة، تزداد مقاومة المحلول (Solution Resistance Increases) وتظهر استجابة مماثلة لتلك الملاحظة في تجارب التغذية الراجعة الإيجابية لقياس التيار (Amperometric Positive Feedback Experiments). كما هو الحال مع منحنيات اقتراب قياس التيار، يمكن ملائمة (Fitted) منحنيات اقتراب مقاومة المحلول مع نظرية مشتقة (Derived Theory) لاستخراج المسافة الحقيقية بين الطرف والركيزة (True Tip-substrate Distance) ^(٣٦٧).

٤. تقنية معاوقة التيار المتردد (AC Impedance Technique)

تتوفر أيضاً تقنية معاوقة التيار المتردد (AC Impedance Technique) بناءً على التغيرات في مقاومة المحلول (Changes in Solution Resistance) وتم تطبيقها على الأقطاب الدقيقة المطلية بالإنزيم (Enzyme-coated Microelectrodes). في هذه الحالة، يتم تطبيق جهد جيبى (Sinusoidal Potential) بين القطب والقطب المساعد. يتم إرسال التيار الجيبى المقاس (Measured Sinusoidal Current) إلى محلل استجابة التردد (Frequency Response Analyzer) الذي يراقب تغير المعاوقة الحقيقية (Change of the Real Impedance) مع المسافة إلى الركيزة. باستخدام الدوائر المكافئة (Equivalent Circuits)، يمكن الحصول على منحنى اقتراب نظري (Theoretical Approach Curve) وملائمته مع ملامح مقاومة المحلول التجريبية (Experimental Solution Resistance Profiles) مع المسافة.

٥. استخدام تغيير ملامح التركيز (Concentration Profile Changes)

لا يمكن عادة تطبيق التقنيتين ٣ و ٤ على الماصات الدقيقة الحاملة للأيونات المحايدة كهربائياً (Electroneutral Ion Carrier Micropipettes) التي لديها مقاومة قطب كبيرة (Large Electrode Resistance). بالنسبة للأنظمة في ظروف الحالة المستقرة (Steady-state Conditions)، يمكن استخدام التغير في ملف التركيز (Change in Concentration Profile) مع مسافة الطرف-الركيزة لتحديد الفصل بين الطرف والركيزة (Tip-substrate Separation). تتوفر نظرية (Theory) لهذا الغرض.

³⁶⁷ B. R. Horrocks, D. Schmidtke, A. Heller, A. J. Bard, Anal. Chem. 65, 3605 (1993)

٦. استخدام نقل الأيونات المُيسَّر (Facilitated Ion Transfer)

تعد حالة الأقطاب الدقيقة الانتقائية لأيونات K^+ (K^+ Selective Ionophore Microelectrodes) ذات أهمية خاصة حيث يمكن استخدام الخلية:

Ag / AgTPBCl / 10 mM valinomycin

+10 mM ETH 500 (DCE) | ← aqueous sample solution / AgCl / Ag

في دراسات الفولتامترية التقليدية (Conventional Voltammetric) و SECM. وعند واجهة الماء/ثاني كلورو إيثان (Water/DCE Interface - DCE)، يحدث تفاعل نقل أيوني مُيسَّر (Facilitated Ion-transfer Reaction) على النحو التالي:



تكون عمليات نقل الأيونات (Ion-transfer Processes) عند الواجهة الدقيقة بين محلولين إلكتروليتيين غير قابلين للامتزاج (Microinterface Between Two Immiscible Electrolyte - micro-ITIES) (Solutions) عند طرف الماصة قابلة للاستقطاب (Polarizable). يوفر الجهد المطبق (ΔE) بين قطب AgTPBCl/Ag داخل الماصة وقطب AgCl/Ag في الطور المائي القوة الدافعة (Driving Force) لعملية نقل الأيونات. يمكن الحصول على فولتاموغرام (Voltammogram) لنقل K^+ عند الانحياز السالب الكافي (Sufficiently Negative Bias)، يتم الحصول على تيار في الحالة المستقرة (Steady-state Current) ويرتبط بنقل K^+ من الماء إلى المحلول الداخلي DCE للماصة. كما لوحظ في أقطاب UME لقياس التيار، يقتصر التيار الملاحظ في الحالة المستقرة على الانتشار الكروي (Spherical Diffusion) لـ K^+ في الطور المائي الخارجي إلى فم الماصة (Pipette's Mouth). في الظروف التي يتجاوز فيها الفالينومييسين تركيز K^+ بكثير، يتغير التيار في الحالة المستقرة خطياً (Linearly) مع تركيز K^+ ، ويمكن الحصول على منحنيات اقتراب تقليدية (Conventional Approach Curves) للتيار المُطَبَّع مع المسافات المُطَبَّعة.

٧. التحكم اللا كهروكيميائي في المسافة (Nonelectrochemical Distance Control)

يمكن استخدام تحكم لا كهروكيميائي في المسافة (Nonelectrochemical Distance Control) لأطراف SECM والذي يسمح بالاكْتِسَاب المتزامن (Simultaneous Acquisition) للمعلومات الطبوغرافية (Topographic) والكهروكيميائية (Electrochemical Information) ^(٣٦٨). باختصار، يتم توصيل لوحين كهروضغطيين (Two Piezoelectric Plates) بساق أطراف SECM. يهز أحد الألواح الطرف عند الرنين (Resonance)، ويكتشف اللوح الثاني سعة وطور (Amplitude and Phase) تذبذب الطرف (Tip Oscillation). يمكن لهذه التقنية أيضاً تنظيم فصل الطرف عن العينة (Tip to Sample Separation) باستمرار أثناء تجارب التصوير.

³⁶⁸ (a) A. Hengstenberg, C. Kranz, W. Schuhmann, Chem. Eur. J. 6, 1547 (2000). (b) A. Hengstenberg, A. Blöchl, I. D. Dietzel, W. Schuhmann, Angew. Chem. Int. Ed. 40, 905 (2001).

١٢.٣.٢.٦ استنتاجات، قيود، وآفاق (Conclusions, Limitations, and Prospects)

يستخدم وضع SECM الجهدى (SECM Potentiometric Mode) ماصات دقيقة انتقائية للأيونات (Ion-selective Micropipettes). تزيد هذه الأجهزة من نطاق الأنواع القابلة للكشف (Range of Detectable Species) بواسطة SECM ولكنها تمثل تحدياً تقنياً كبيراً (Technically Very Challenging) في التصنيع ويجب معايرتها (Calibrated) قبل وبعد التجارب. إن المتطلبات الإلكترونية (Electronic Requirements) للحصول على بيانات جيدة هي محددة للغاية (Very Specific) ويجب أن تتضمن وسيلة لـ تقييم مسافة الطرف-الركيزة (Tip-substrate Distance) بشكل مناسب. يظل الكشف الجهدى (Potentiometric Detection) غير مستغل بالقدر الكافي (Underexploited) في دراسات SECM ولديه وعد كبير (Great Promise) فيما يتعلق بالتطبيقات البيولوجية (Biological Applications).

١٢.٣.٣ التصوير (Imaging)

في هذا القسم، نوضح تطبيق SECM في التصوير الطبوغرافي والكيميائي (Topographic and Chemical Imaging). تم وصف مبدأ التشغيل ومنهجية (Operational Principle and Methodology) تصوير SECM سيتم عرض مثال واحد لتصوير SECM بارتفاع ثابت (Constant Height) في بيئات السوائل الكلية في الفقرة التي تلي الفقرة التالية. ومن الأهمية الخاصة استخدام SECM لإجراء التصوير الكيميائي (Chemical Imaging)؛ على سبيل المثال، لملاحظة الاختلافات في النشاط الكهروتحفيزي (Differences in Electrochemical Activity) لاختزال الأكسجين أو أكسدة الهيدروجين على مواد مختلفة. ستتم مناقشة هذا بإيجاز شديد، وسيتم تقديم مناقشة أكثر تفصيلاً في الفقرات اللاحقة. سيتم أيضاً وصف تصوير SECM للأنظمة التي تشمل المواقع الإنزيمية (Enzymatic Sites)، وحفر التآكل (Corrosion Pits)، والأنماط الاصطناعية الأخرى (Other Artificial Patterns) في أقسام فردية.

١٢.٣.٣.١ مبدأ ومنهجية تصوير SECM (Principle and Methodology of SECM)

(Imaging)

يتم الحصول على صورة SECM ثلاثية الأبعاد عن طريق مسح الطرف (Scanning the Tip) في المستوى XY (XY Plane) ومراقبة تيار الطرف و/أو الركيزة (Tip and/or Substrate Current) كدالة لموقع الطرف (Tip Location). هذا ما يسمى وضع الارتفاع الثابت (Constant Height Mode). يمكن تحويل صورة التيار (Current Image) التي تم الحصول عليها إلى رسم بياني لارتفاع Z (Z-height Plot)، أي d مقابل موضع XY، عبر منحنى معايرة (i مقابل d) (Plot Calibration (d vs i)). يمكن تقديم صورة التيار بتدرج الرمادي (Grayscale)، حيث تُظهر القيم العالية للتيار بألوان فاتحة والقيم الصغيرة بألوان داكنة، أو برمز لوني (Color Code). كما ذكرنا سابقاً، يتم التحكم في الدقة (Resolution) القابلة للتحقيق بواسطة SECM إلى حد كبير عن طريق حجم الطرف (Tip Size) والمسافة بين الطرف والعينة (Distance between Tip and Sample). مع طرف ذي

قطر صغير جداً (Very Small Diameter Tip) (على سبيل المثال، القطر $> 100 \text{ nm}$)، يصبح مسح الطرف على مقربة شديدة من سطح الركيزة (على سبيل المثال، 100 nm فوق السطح) وقياس التيار صعباً للغاية (Very Difficult) بسبب الاهتزازات الشاردة (Stray Vibrations). يمكن أن تسبب العيوب في سطح العينة (Irregularities in the Sample Surface) اصطدام الطرف (Tip Crash). وبالتالي، للحصول على دقة عالية، يجب إجراء SECM في وضع التيار الثابت (Constant Current Mode) ، كما هو شائع الاستخدام في STM (Scanning Tunneling Microscopy)، حيث يتم ضبط المسافة (Distance is Adjusted) بواسطة حلقة تغذية راجعة (Feedback Loop) إلى البيزو في اتجاه z (-z) (piezo) للحفاظ على iT ثابتاً. هذا أمر مباشر (Straightforward) عندما تكون العينة إما موصلة بالكامل (All Conductive) أو عازلة بالكامل (All Insulating)، حيث يمكن ضبط التغذية الراجعة للبيزو لمواجهة الانخفاض في تيار الطرف (Decrease in Tip Current) إما عن طريق تقريب الطرف (Moving the Tip Closer) (في حالة الموصل) أو إبعاده (Farther Away) (في حالة العازل).

بالنسبة للعينات التي تحتوي على كلا النوعين من المناطق، يجب أن تتوفر طريقة للتعرف على طبيعة الركيزة (Recognizing the Nature of the Substrate) لتصميم حلقة التغذية الراجعة. يتمثل أحد الأساليب في تعديل حركة الطرف (Modulate the Motion of the Tip) العمودية على سطح العينة وتسجيل dz/diT . هذه هي ما تسمى تقنية تعديل موضع الطرف (Tip Position Modulation - TPM) ^(٣٦٩). يمكن أن يؤدي استخدام TPM إلى تحسين حساسية ودقة (Improve the Sensitivity and Resolution) صورة SECM وتوفير طريقة للتمييز (Distinguishing) بين المناطق الموصلة والعازلة (Conductive and Insulating Areas) على سطح الركيزة الذي يتم فحصه.

هناك تقنية أخرى أكثر شمولية وهي تقنية SECM/AFM المدمجة (Combined AFM/SECM Technique) كما هو موضح في القسم ١٢.٢.٢.١ للحصول على صور طبوغرافية و SECM (Topographic and SECM Images) في وقت واحد (Simultaneously) إذا تم تحضير طرف مناسب.

١٢.٣.٣.٢ تصوير الارتفاع الثابت (Constant Height Imaging)

نقدم مثلاً على غشاء بولي كربونات (Polycarbonate Membrane) لتوضيح العوامل الهامة التي تؤثر على دقة (Resolution) صور SECM الطبوغرافية.

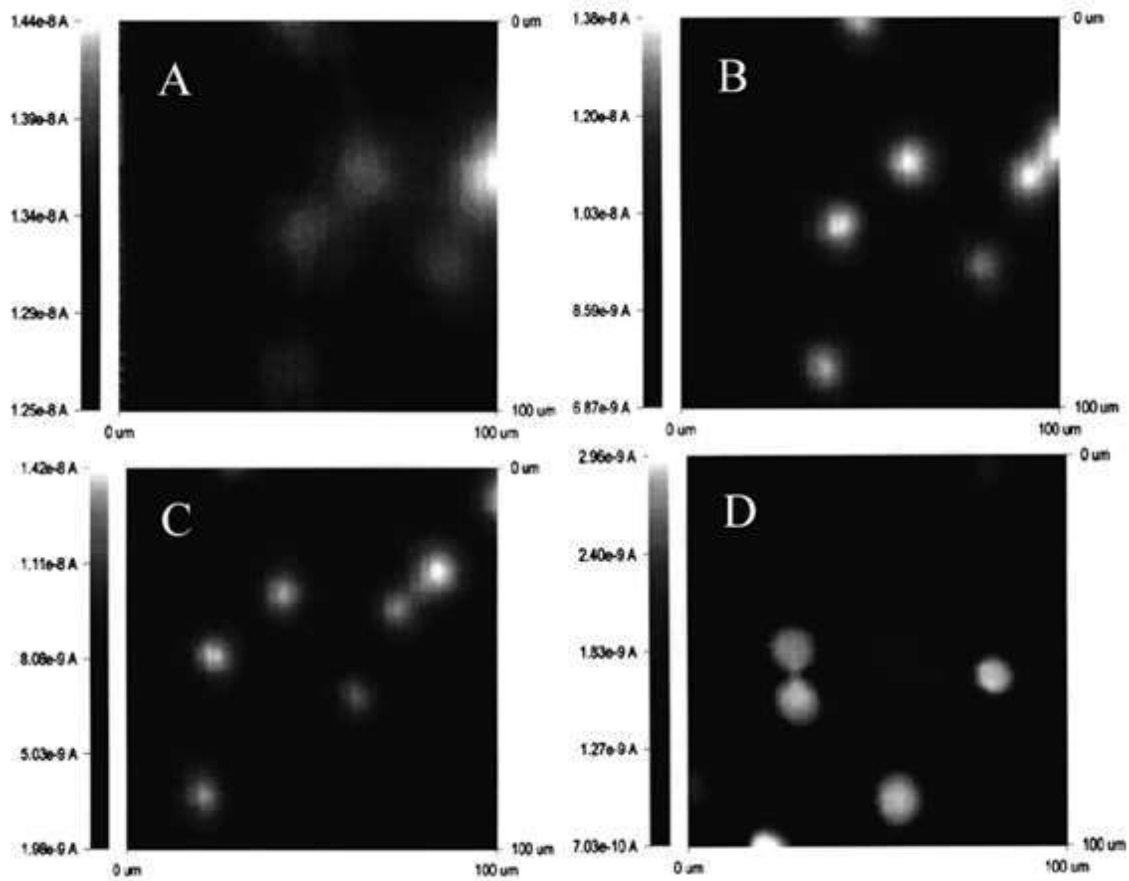
يعرض الشكل ١٢ سلسلة من صور SECM ذات الارتفاع الثابت لـ أغشية ترشيح البوليكربونات

(Polycarbonate Filtration Membranes) التي يبلغ متوسط حجم المسام الاسمي (Nominal

Average Pore Size) لها حوالي $14 \mu\text{m}$. تم التقاط هذه الصور بواسطة أطراف قرص بلاتين (Pt Disk

Tips) مغمورة في محلول $\text{KCl/K}_4\text{Fe(CN)}_6$.

³⁶⁹ D. O. Wipf, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **64**, 1362 (1992)



الشكل (١٢): سلسلة من صور SECM ثابتة الارتفاع لأغشية ترشيح بولي كربونات بمتوسط حجم مسام اسمي يبلغ حوالي ١٤ ميكرومتر. حجم المسح الضوئي لكل صورة هو ١٠٠ ميكرومتر × ١٠٠ ميكرومتر. النُقُطت هذه الصور باستخدام وحدة SECM من سلسلة CH-900 عند أطراف أقرص البلاتين المغمورة في محلول يحتوي على $K_4Fe(CN)_6$ كوسيط أكسدة-اختزال و KCl كإلكتروليت داعم. النُقُطت الصور من A إلى C لطرف بلاتين قطره ١٠ ميكرومتر على مسافات مُعايرة مختلفة، (A) $L = 2.4$ ؛ (B) ١.٠؛ (C) ٠.٢٥. تُظهر الصورة D صورة SECM واحدة لنفس الغشاء، مُلتقطة بطرف أصغر (قطره ٢ ميكرومتر) على مسافة مُعايرة قدرها ١.

كما هو موضح في الإطارات A-C، وهي صور التيار الملتقطة بطرف قرص بلاتين بقطر 10 μm موضوع على مسافات مختلفة، تزداد دقة (Resolution Increases) صور SECM مع نقصان المسافة (Decreasing Distance).

- تظهر تدرجات الرمادي (Gray Scales) للصورة الملتقطة على مسافة مطبوعة (Normalized Distance) قدرها ٢.٤ (الإطار A) منتشرة (Diffuse) وغير موزعة بانتظام، مما يشير إلى تداخل كبير (Significant Overlap) بين حقول انتشار (Diffusion Fields) الوسيط الكهروكيميائي حول المسامات الفردية (Individual Pores).
- يؤدي تقليل d إلى مسافة مطبوعة قدرها ٠.٢٦ (الإطار C) إلى حل المسامات الفردية (Resolves Individual Pores) بشكل شبه كامل، على الرغم من أن حجم المسام الظاهري (Apparent Pore)

(Size) لا يزال أكبر قليلاً من القيمة الاسمية، كما أن تدرج الرمادي للصورة بالقرب من المسامات لا يزال غير موزع بانتظام.

- يعرض الإطار D نفس الغشاء تم تصويره بطرف أصغر (Smaller Tip) (قطر $2\mu\text{m}$) في موقع مختلف عن الإطارات A-C وعلى مسافة مطبوعة قدرها ١. كما يتضح، لم يتم فقط حل المسامات الفردية (Individual Pores Well Resolved) بشكل جيد، ولكن أيضاً حجم المسام الظاهري قريب جداً (Fairly Close) من القيمة الاسمية، كما أن تدرج الرمادي للصورة بالقرب من المسامات موزع بانتظام (More Uniformly Distributed) أكثر من الموضح في الإطارات A-C.

الاستنتاج: لزيادة دقة التصوير الطبوغرافي، يجب استخدام طرف أصغر (Smaller Tip) وتصغير المسافة بين الطرف والركيزة (Decrease Tip-Substrate Distance).

١٢.٣.٣.٣ التصوير الكيميائي (Chemical Imaging)

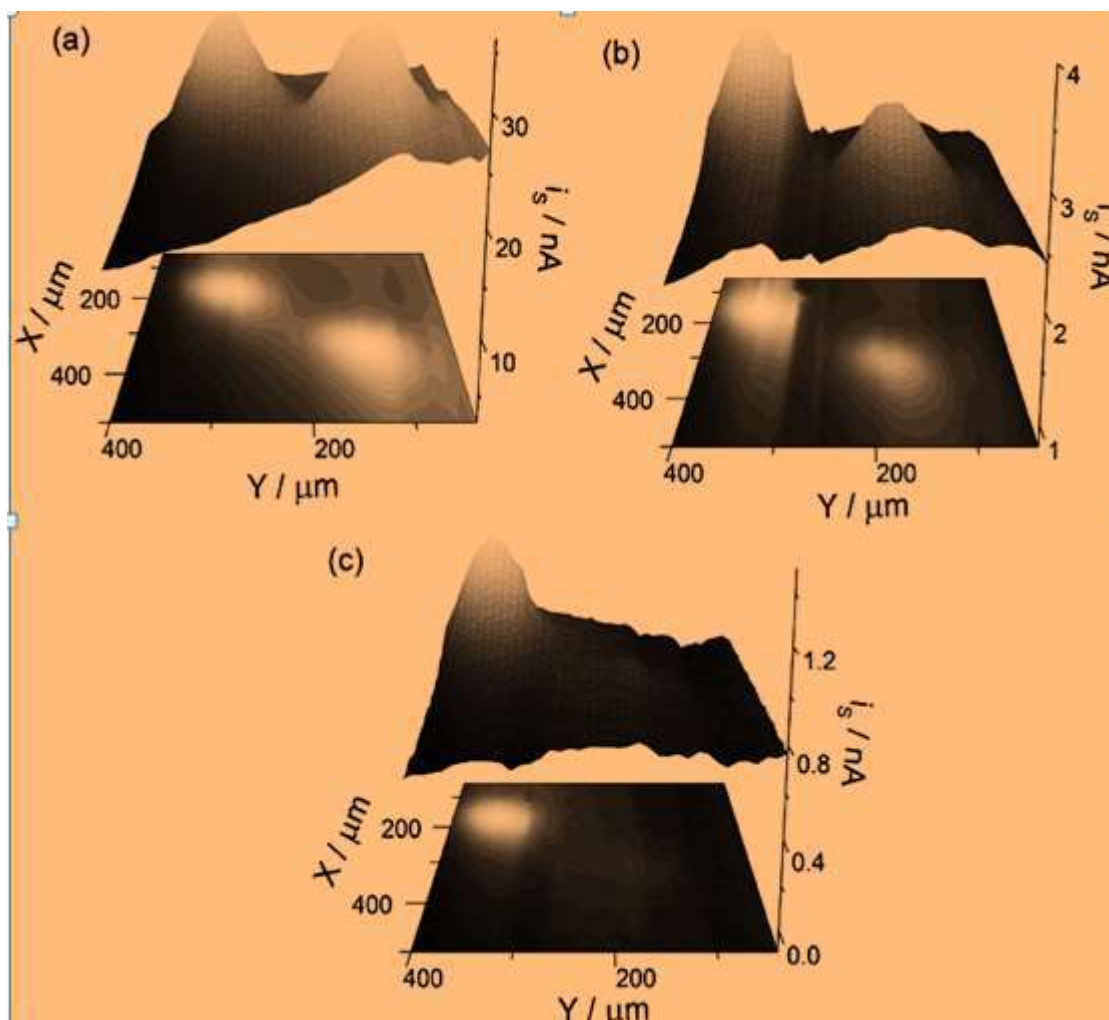
يُعد تصوير معدل التفاعل (Reaction Rate Imaging) ميزة فريدة لـ SECM (Unique to SECM) ويوضح بوضوح قدرته على "التصوير الكيميائي" ("Chemical Imaging" Capability). من خلال الاختيار الصحيح لمكونات المحلول (Proper Choice of Solution Components) للتحكم في تفاعل الطرف والكيمياء الكهربائية (Electrochemistry) عند واجهة الركيزة/المحلول (Substrate/Solution Interface) عن طريق تغيير جهد القطب (Electrode Potential)، يمكن فحص معدلات التفاعل التفاضلية (Differential Reaction Rates) على الأسطح المختلفة. على سبيل المثال، يمكن رؤية موقع المواقع الإنزيمية (Location of Enzyme Sites) في الغشاء أو العضية، حيث يتم تحفيز تفاعل معين. هنا، نختار تفاعلاً آخر مهماً، وهو تفاعل اختزال الأكسجين (Oxygen Reduction - ORR) على مواد مختلفة في H_2SO_4 بتركيز 0.5M ، لإظهار قدرة SECM على التصوير الكيميائي. يعرض الشكل ١٣ العديد من صور الارتفاع الثابت التي تم الحصول عليها بواسطة وضع TG/SC لتفاعل ORR على قرصي بلاتين (Pt) أملس (القطر $127\mu\text{m}$)، الخلف الأيسر) وذهب (Au) أملس (القطر $100\mu\text{m}$)، الأمام الأيمن) مغروسين في الزجاج . .

أثناء التصوير، يتم تثبيت كلا القطبين عند نفس الجهود (Potentials):

- في منطقة الجهود حيث يكون ORR تحت سيطرة الانتشار بالكامل (Diffusion Control) على كلا المعدنين ($ES \geq 0.1\text{V}$ مقابل قطب مرجع الهيدروجين - HRE): لا توجد اختلافات كبيرة (Significant Differences) بين قيم i_s القادمة من كل قرص (انظر الإطار a)، مما يشير إلى عدم وجود فرق كبير في نشاط اختزال الأكسجين على كلا القطبين.
- في النطاق $0.1\text{V} > ES > 0.4\text{V}$: يظهر الفرق في النشاط الكهروتحفيزي (Electrocatalytic Activity) بين Pt (لا يزال نشطاً جداً) و Au (يفقد نشاطاً كبيراً) بوضوح (انظر الإطار b).
- عند جهود أعلى ($ES \leq 0.4\text{V}$): يكون نشاط Au صفرًا أساسياً (Essentially Zero)، بينما يستمر Pt في اختزال الأكسجين (انظر الإطار c).
- عندما تكون ES موجبة لأكثر من 0.8V : يفقد كل من Pt و Au النشاط.

ملحوظة: لقد تباين التيار الخلفي أيضاً بشكل طفيف أثناء المسح واعتمد على جهد الركيزة (Substrate Potential).

توضح هذه النتائج بوضوح قدرة SECM على التصوير الكيميائي (Chemical Imaging Capability of SECM) ويمكن استخدامها لتحديد (Visually Identify) المواد ذات النشاط الكهروتحفيزي المختلف لتفاعل .ORR.



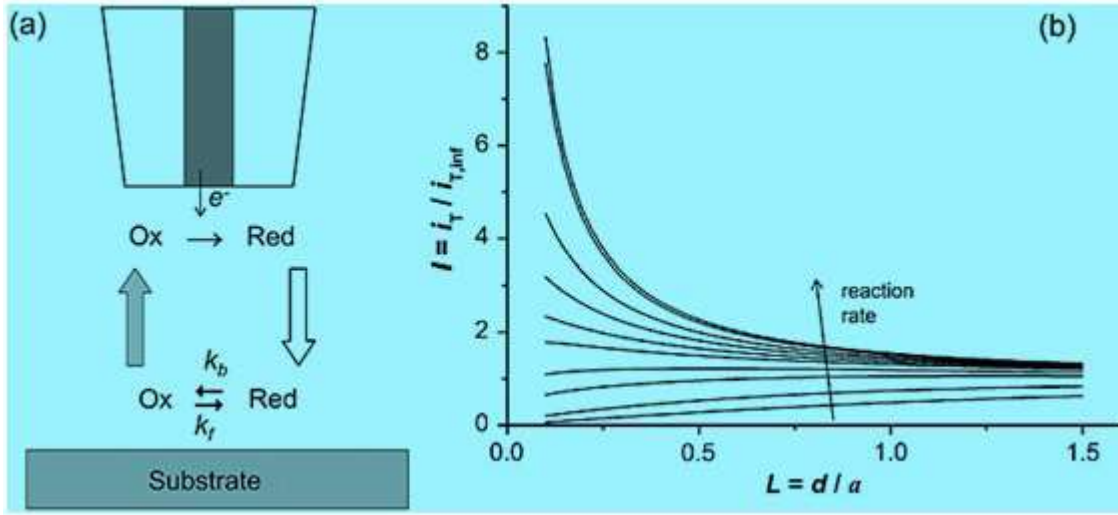
الشكل (١٣): صور ORR في محلول $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ مأخوذة بطريقة TG/SC لأقراص Pt ناعمة (قطرها ١٢٧ ميكرومتر، الجهة الخلفية اليسرى) و Au (قطرها ١٠٠ ميكرومتر، الجهة الأمامية اليمنى) متصلة كهربائياً ومدمجة في زجاج: معدل المسح = ٣٠٠ ميكرومتر/ثانية - ١؛ $d = ٣٠$ ميكرومتر؛ $iT = 15$ نانو أمبير؛ $ES = 0.1$ (أ)، ٠.٢ (ب)، ٠.٤ (ج) فولت مقابل قطب مرجع الهيدروجين (HRE). (مقتبس من المرجع (٥٤)).

١٢.٤ التطبيقات (APPLICATIONS)

١٢.٤.١ الحركية غير المتجانسة (Heterogeneous Kinetics)

تم ايضاح أن منحنيات اقتراب SECM (SECM Approach Curves) تسمح بالحصول على تقدير دقيق للغاية لمسافة الطرف-الركيزة (Tip-substrate Distance) والخصائص الهندسية للطرف (Tip) (Geometric Properties)، سواء باستخدام التغذية الراجعة السلبية (Negative Feedback) أو الإيجابية (Positive Feedback).

في الواقع، كلتا الحالتين هما حالتان حديتان (Limiting Cases) للوضع الذي يكون فيه معدل التفاعل عند الركيزة (Reaction Rate at the Substrate) ذا معدل تفاعل محدود (Finite Reaction Rate). (الشكل ١٤ أ).



الشكل (١٤ أ): مخطط لعملية التغذية الراجعة عندما يعمل تفاعل الركيزة (Red H Ox) تحت التحكم الحركي. يعمل تفاعل القطب الطرفي ($Ox + e^- \rightarrow Red$) تحت التحكم في الانتشار. يعتمد تدفق Ox الذي يغذي الطرف (السهم الرمادي) على قيم k_b و k_f ، وهما ثابتا المعدل الأمامي (الاختزال) والخلفي (الأكسدة) لتفاعل الركيزة. (ب) منحنيات النهج النموذجية التي يتم التحكم فيها حركياً، حيث يزداد معدل التفاعل عند الركيزة من الأسفل إلى الأعلى. الخطوط المتقطعة السفلية والعلوية هي منحنيات تم الحصول عليها على ركائز عازلة (تغذية راجعة سلبية) وموصلة تعمل تحت التحكم في الانتشار (تغذية راجعة إيجابية)، على التوالي.

- إذا كان معدل التفاعل (Reaction Rate) صغيراً جداً، فإن تجديد مُتفاعل الطرف (Regeneration of Tip Reactant) يكون ضئيلاً (Negligible) وتتصرف الركيزة كسطح خامل (Inert Surface)، وبالتالي فإن منحنى الاقتراب يشبه منحنى الانتشار المُعاق (Hindered Diffusion).
- في المقابل، إذا كان تفاعل الركيزة سريعاً بما يكفي (Fast Enough) ليعمل تحت تحكم نقل الكتلة (Mass-transfer Control)، يحدث تغذية راجعة إيجابية كلية (Total Positive Feedback) ويكون منحنى الاقتراب غير حساس (Insensitive) لمعدل التفاعل.

عندما يقترب الطرف من ركيزة ذات معدل تفاعل محدود، قد يبدو منحنى الاقتراب كأحد تلك الموضحة في الشكل ٤ ا ب اعتماداً على قيمة ثابت المعدل (Rate Constant). هذه الحساسية (Sensitivity) لمنحنيات اقتراب SECM لمعدل تفاعل الركيزة، وهي إحدى أكثر الخصائص إثارة للاهتمام في SECM، تجعل هذه التقنية أداة قوية جداً (Very Powerful Tool) للدراسات الحركية (Kinetic Studies) للارتفاعات غير المتجانسة (Heterogeneous Reactions).

حساب ثابت المعدل (Rate Constant Calculation)

يتيح ربط (Correlation) منحنى الاقتراب التجريبي "المتحكم فيه حركياً" ("Kinetic-controlled") بـ نموذج نظري (Theoretical Model) حساب ثابت معدل تفاعل الركيزة. لإجراء هذه العملية، تم تطوير نماذج تتضمن تفاعلات ركيزة شبه عكسية (Quasireversible) وغير عكسية (Irreversible) (مع إهمال التفاعل العكسي) تحكمها معادلة بتلر-فولمر (Butler-Volmer Equation) ذات الخطوة الواحدة بواسطة بارد وزملاؤه (Bard et al) (٣٧٠) باستخدام الطرق العددية (Numerical Methods). تم جدولة القيم المحاكاة لـ I مقابل L لثوابت معدل مختلفة وجهود ركيزة في الجدول ٢. على الرغم من أنها تستغرق وقتاً طويلاً (Time Consuming) وغير دقيقة جداً (Not Very Accurate)، إلا أن إحدى إجراءات ربط هذه النماذج بمنحنيات الاقتراب التجريبية تتم عن طريق المقارنة اليدوية (Manual Comparison) للقيم التجريبية والمحاكاة. تم استخدام هذا الإجراء، على سبيل المثال، لدراسة حركية الزوج $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ودراسات عمليات نقل الإلكترون عبر واجهة السائل/السائل (Liquid/Liquid Interface) (٣٧١).

الإجراء الأكثر شيوعاً لمعالجة منحنيات الاقتراب الحركية هو من خلال استخدام معادلة تحليلية تقريبية (Approximate Analytical Equation) (المعادلات (٨)-(١٣)) (٣٧٢). تم اشتقاق هذه المعادلة من ربط منحنيات العمل (Working Curves) $I-L-n$ المحاكاة لتفاعل نقل إلكترون شبه عكسي عند الركيزة، حيث $k = ka/D$ (حيث D هو معامل الانتشار (Diffusion Coefficient) لمُتفاعل الطرف). المَعْلَمَة k (k Parameter) هي ثابت معدل (Rate Constant) التفاعل شبه العكسي عند الركيزة، والذي يُعطى لتفاعل كهروكيميائي بالمعادلة (٦)، حيث k° هو ثابت المعدل القياسي (Standard Rate Constant) و E° هو الجهد القياسي (Standard Potential). هذه المعادلة صالحة في نطاق المسافات $0.1 \leq L \leq 1.5$ وقيم ثوابت المعدل في الفترة $0.01 \leq n \leq 1000$.

من الشكل ٤ ا ب، يمكن ملاحظة أن منطقة أعلى حساسية (Highest Sensitivity) لهذه المعادلات فيما يتعلق بقيمة k تقع في الفترة $0.1 \leq L \leq 0.5$. وبالتالي، فإن أحد العوامل المهمة لإجراء دراسات حركية موثوقة بواسطة SECM هو جودة الطرف (Quality of the Tip)، والذي يجب أن يكون قادراً على الاقتراب حتى نهاية فترة المسافة هذه.

³⁷⁰ A. J. Bard, M. V. Mirkin, P. R. Unwin, D. O. Wipf, J. Phys. Chem. 96, 1861 (1992)

³⁷¹ P. Liljeroth, B. M. Quinn, K. Kontturi, Langmuir 19, 5121 (2003)

³⁷² C. Wei, A. J. Bard, M. V. Mirkin, J. Phys. Chem. 99, 16033 (1995)

المعادلات التحليلية التقريبية (Approximate Analytical Equations)

العلاقة الأساسية للتيار في الحالة الحركية (I) هي:

$$I = I_S \left(\frac{I_T^{ion}}{I_T^C} \right) + I_T^{ion} \quad (8)$$

حيث:

- I_T^{ion} هو التيار في حالة الركيزة العازلة (Insulator Substrate) (التغذية الراجعة السلبية)، ويُعطى بالمعادلة التالية:

$$I_T^{ion} = \frac{1}{0.15 + \frac{1.5358}{L} + 0.58 \exp(-1.14/L) + 0.0908 \exp\left(\frac{L-6.3}{1.017L}\right)} \quad (9)$$

- I_T^C هو التيار في حالة الركيزة الموصلة (Conductor Substrate) (التغذية الراجعة الإيجابية عند تحكم الانتشار)، ويُعطى بـ:

$$I_T^C = 0.78377 / L + 0.3315 \exp(-1.0672 / L) + 0.68 \quad (10)$$

- I_S هو التيار في حالة الركيزة عند التحكم الحركي، ويُعطى بـ:

$$I_S = \frac{0.78377}{L + 1/K} + \frac{0.68 + 0.3315 \exp\left(-\frac{1.0672}{L}\right)}{1 + F(L, K)} \quad (11)$$

- الدالة $F(L, K)$ هي:

$$F(L, K) = \frac{\left(\frac{11}{KL}\right) + 7.3}{110 - 40L} \quad (12)$$

ثابت المعدل (k) لتفاعل كهروكيميائي شبه عكسي يُعطى بواسطة:

$$K = K^\circ \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF(E-E^\circ)}{RT}\right] \quad (13)$$

حيث α هو معامل انتقال الشحنة (Charge Transfer Coefficient)، n هو عدد الإلكترونات المتبادلة، F هو ثابت فاراداي (Faraday Constant)، R هو ثابت الغازات (Gas Constant)، T هي درجة الحرارة المطلقة (Absolute Temperature)، و $(E - E^\circ)$ هو فرق الجهد (Potential Difference) عن الجهد القياسي.

الجدول (٢): التيار المُطَبَّع في الحالة المستقرة عند الطرف ($I = i_T/i_{T,\infty}$) محسوباً كدالة للمسافة المُطَبَّعة L لتفاعل ركيزة شبه عكسي بقيم مختلفة لـ ثابت المعدل اللا بعدي ($k = k^\circ a/D$) والجهد اللا بعدي للركيزة ($E_1 = nF\eta/RT$).

ملاحظة: علاقات بتلر-فولمر لثوابت المعدل الأمامي (الاختزال) والخلفي (الأكسدة) هي:

$$k_f = k^\circ \exp(-aE_1); k_b = k^\circ \exp(1 - a)E_1$$

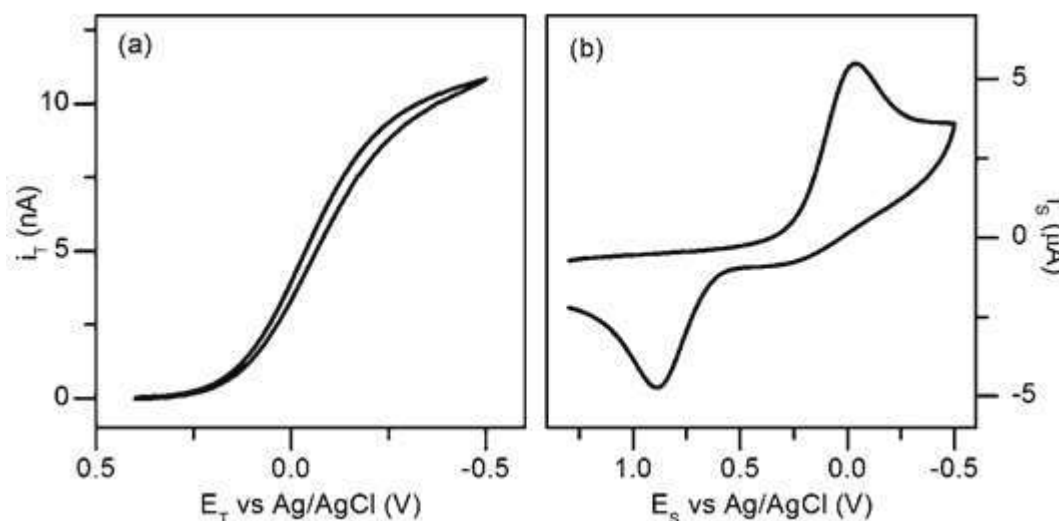
حيث α هو معامل انتقال الشحنة (Transfer Coefficient).

$k = 25$				$k = 5$			$k = 1$		
L	0.0	0.585	2.926	0.0	1.171	4.682	0.0	2.341	7.803
0.1	3.71	4.79	7.66	2.40	3.84	7.38	1.00	2.42	7.39
0.2	2.12	2.74	4.20	1.66	2.62	4.22	0.93	2.05	4.24
0.5	1.16	1.48	2.20	1.07	1.62	2.26	0.84	1.61	2.28
0.8	0.89	1.14	1.68	0.85	1.30	1.74	0.78	1.39	1.76
1.0	0.81	1.03	1.51	0.79	1.18	1.57	0.72	1.31	1.58
1.5	0.70	0.89	1.32	0.69	1.03	1.35	0.68	1.18	1.36
2.0	0.66	0.82	1.21	0.65	0.96	1.24	0.66	1.12	1.25
5.0	0.63	0.78	1.05	0.64	0.90	1.08	0.65	1.01	1.08

$k = 0.5$			$k = 0.1$			$k = 0.05$			$k = 0.001$		
0.0	3.902	9.754	0.0	7.803	11.71	0.0	7.803	13.66	0.0	15.61	21.4
0.68	2.62	7.67	0.21	3.25	6.95	0.17	2.07	7.31	0.11	2.04	7.30
0.72	2.22	4.32	0.24	2.59	4.10	0.19	1.89	4.22	0.14	1.86	4.21
0.69	1.72	2.29	0.49	1.87	2.25	0.43	1.60	2.27	0.36	1.60	2.27
0.68	1.49	1.76	0.60	1.58	1.75	0.57	1.44	1.76	0.50	1.44	1.76
0.67	1.40	1.58	0.61	1.47	1.57	0.60	1.37	1.58	0.55	1.37	1.58
0.67	1.27	1.36	0.66	1.31	1.35	0.66	1.26	1.36	0.67	1.26	1.36
0.66	1.19	1.25	0.70	1.22	1.25	0.73	1.20	1.25	0.78	1.20	1.25
0.66	1.06	1.08	0.74	1.07	1.08	0.79	1.07	1.08	0.92	1.07	1.08

ولا توجد معادلة تحليلية (Analytical Equation) لتفاعل ركيزة شبه عكسي (Quasireversible Substrate Reaction). في الواقع، تمت دراسة التفاعلات شبه العكسية بواسطة نماذج تحليلية تقريبية (Approximate Analytical Models) للحالة التي يعمل فيها تفاعل الطرف (Tip Reaction) تحت التحكم الحركي (Kinetic Control) ويعمل فيها تفاعل الركيزة (Substrate Reaction) تحت تحكم نقل الكتلة.

(Mass Transfer Controlled) (٣٧٣). هذه الحالة ذات تطبيق محدود (Limited Applicability) حيث يجب تحضير القطب الذي تتم دراسته كطرف UME (UME Tip). ومع ذلك، نشر زوسكي وزملاؤه (Zoski et al.) مؤخراً نظرية تقريبية (Approximate Theory) لوصف منحنيات اقتراب SECM للتفاعلات شبه العكسية استناداً إلى نموذج يجمع بين هندسة خلية الطبقة الرقيقة المثالية (Ideal Thin-layer Cell Geometry) عند المسافات القريبة والانتشار الخطي (Linear Diffusion) عند مسافات الطرف-الركيزة الكبيرة. على الرغم من أن هذا النموذج لا يزال تقريبياً، إلا أنه ينتج مجموعة من المعادلات التحليلية (Set of Analytical Equations) المفيدة لمعالجة منحنيات الاقتراب تحت التحكم الحركي (Kinetic Control) مع تفاعل ركيزة شبه عكسي. كما أنه يأخذ في الاعتبار احتمال أن يؤدي التفاعل عند الركيزة إلى تعديل ملف تركيز (Modifies the Concentration Profile) المتفاعل في المحلول، وهو ما يسمى تأثير الحجب (Shielding Effect)، والذي يحدث عندما يكون التفاعل العكسي (Backward Reaction) عند الركيزة كبيراً (Significant).

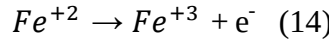


الشكل (١٥): مخططات فولتاموغرافية دورية نموذجية لـ (أ) طرف من ألياف الكربون (قطره ١٠ ميكرومتر) و (ب) قرص ركيزة كربونية زجاجية (قطره ٣ مم) في ركيزة $Fe(NO_3)_3$ منزوعة الهواء بتركيز ١٠ ملي مولار في تركيز ١ مولار من H_2SO_4 . يتوافق تيار الاختزال في حالة الاستقرار وذروة الاختزال الملحوظة على مخططات فولتاموغرافية الطرف والقرص، على التوالي، مع اختزال Fe^{3+} بـ $1e^-$ إلى Fe^{2+} . تأتي الذروة الأنودية الملحوظة على مخطط فولتاموغرافية القرص من أكسدة Fe^{2+} بـ $1e^-$.

مثال على ملائمة المنحنيات الحركية: أكسدة Fe^{2+}

لتوضيح إجراء قياس وملاءمة منحنيات الاقتراب المتحكم فيها حركياً، سيتم وصف دراسة الأكسدة الكهربائية (Electro-oxidation) لأيون Fe^{2+} إلى Fe^{3+} (المعادلة (14))، $E^\circ = 0.55 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ، مقابل (AgCl/Ag) على الكربون الزجاجي (Glassy Carbon)، والذي يعتبر غير عكسي (Irreversible):

³⁷³ W. Miao, Z. Ding, A. J. Bard, J. Phys. Chem. B **106**, 1392 (2002)



الإعداد التجريبي (Experimental Setup)

- **جهاز SECM:** الإعداد متطابق مع الموصوف في القسم ١٢.٣.١.
- **طرف القياس (UME):** ليف كربون (Carbon Fiber Tip) (في هذا المثال، طرف بقطر ١٠ μm) وهو مجس قياس التيار الذي يقود التفاعل $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + e^-$
- **جهد الطرف (ET):** عند $E_T = -0.5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ يكون التفاعل متحكمًا بالانتشار (Diffusion Controlled) على طرف الكربون في 10 mM $Fe(NO_3)_3/1 \text{ M H}_2SO_4$ منزوع الهواء، كما هو موضح في منحنى CV في الشكل ١٢.١٥.
- **الركيزة:** يمكن استخدام قرص كبير من الكربون الزجاجي (Large Glassy Carbon Disk) (على سبيل المثال، قطر 3mm). يظهر منحنى CV النموذجي في هذا المحلول في الشكل ١٢.١٥ ب. في هذا المنحنى، تحدث أكسدة Fe^{+2} (Fe^{+2} Oxidation of) عند $E_S > 0.6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$.
- **نطاق جهود الركيزة (ES) للدراسة:** $0.05 \leq \eta$ أو $0.6 \leq E_S \text{ vs. Ag/AgCl (V)} \leq 1.3$ حيث $\eta = E_S - E^\circ$.
- **الأقطاب المرجعية والمساعدة:** يمكن أن تكون سلك AgCl/Ag و سلك Pt، على التوالي.

إجراء القياس (Measurement Procedure)

١. **التموضع الأولي:** يجب وضع الطرف على مسافة طرف- ركيزة $a = 5$ ($d \cong 25-40 \mu\text{m}$, $L \cong 5-8$ μm) وهي نقطة البداية التي سيتم منها قياس منحنيات الاقتراب الحركية عند جهود مختلفة.
٢. **تموضع الطرف:** يمكن وضع الطرف باستخدام منحنى اقتراب التغذية الراجعة الإيجابية (Positive-feedback Approach Curve) عن طريق تطبيق جهد مصعدي كافٍ على الركيزة ($E_S = 1.4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$).
٣. **قياس المنحنيات الحركية:** عندما يتم وضع الطرف في مكانه الأولي، يمكن قياس منحنيات الاقتراب عند جهود ركيزة مختلفة (Different Substrate Potentials) في النطاق قيد الدراسة. على سبيل المثال، بتطبيق جهد ركيزة قدره ٠.٦ V مقابل AgCl/Ag، يتم تقريب الطرف (Tip is Approached) بسرعة $1 \mu\text{m sec}^{-1}$ ويتوقف عند ملاحظة تغير في الميل (Change in the Slope).
٤. **تكرار القياس:** بعد تخزين البيانات، يتم سحب الطرف (Tip is Withdrawn) المسافة المقترية، ويتم تغيير جهد القطب إلى القيمة التالية (على سبيل المثال، 0.7 V)، ويتم قياس منحنى اقتراب جديد. تتكرر هذه العملية لمسح النطاق الكامل المطلوب لجهود الركيزة.

ملاءمة المنحنيات (Curve Fitting)

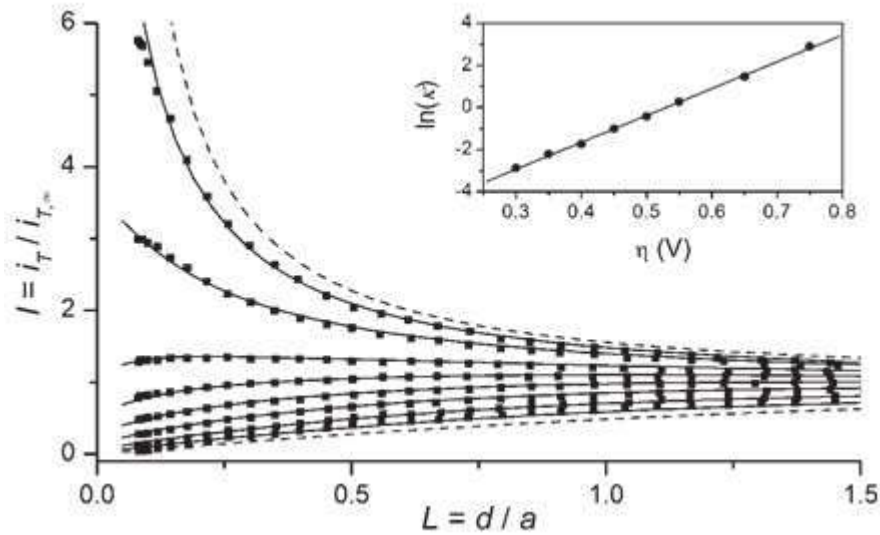
- تتضمن ملاءمة المنحنيات (Fitting of the Curves) بالمعادلة (٨) إيجاد مسافة الإزاحة (d_0 - Offset Distance) وقيمة k في وقت واحد (Simultaneously). ستؤثر قيمة d_0 على تحويل المنحنى التجريبي i_T مقابل d_{exp} إلى المنحنى المُطَبَّع (Normalized Curve) I مقابل L والذي سيتم ربطه بالمعادلة (٨).

استراتيجية الملاءمة: تتمثل إحدى الاستراتيجيات في رسم المعادلة (٨) لقيم مختلفة من k ، ومحاولة تراكب (Overlap) المنحنى التجريبي I مقابل L على أحد هذه المنحنيات عن طريق التغيير اليدوي (Manually Changing) لقيمة d_0 . بمجرد الحصول على تقدير جيد لـ d_0 ، يصبح من الممكن إجراء ملاءمة تحليلية دقيقة (Fine Analytical Fitting) للعثور على قيمة أكثر دقة لـ k .

النتائج واستخلاص المعلمات الحركية

يعرض الشكل ١٦ عائلة من منحنيات الاقتراب المقاسة لتفاعل أكسدة Fe^{+2} إلى Fe^{+3} على الكربون الزجاجي (المعادلة (١٣)) عند جهود مختلفة، مرتبطة بالمعادلة (٨) لقيم مختلفة من k .

وقد تمت دراسة العديد من التفاعلات الكهروكيميائية بهذه الطريقة، مثل اختزال الأكسجين (Oxygen Reduction) (^{374})، وأكسدة الهيدروجين (Hydrogen Oxidation) (^{375})، وتفاعلات نقل الإلكترون عبر واجهات السائل/السائل (Electron-transfer Reactions Across Liquid/Liquid Interfaces) (^{376}) وعلى أغشية أشباه الموصلات الرقيقة (Semiconductor Thin Films)، والتفاعلات المحفزة غير المتجانسة (Heterogeneous Catalyzed Reactions).



الشكل (١٦): منحنيات اقتراب SECM الحركية

منحنيات الاقتراب التجريبية (■) لتفاعل أكسدة Fe^{+2}/Fe^{+3} المقاسة على الكربون الزجاجي (Glassy Carbon).

- تم تثبيت الطرف (Tip) (قرص من ليف الكربون بقطر $RG \cong 10$) عند جهد -0.5 V مقابل $AgCl/Ag$.
- تم تثبيت الركيزة (Substrate) عند جهود مختلفة من $\eta = 0.3$ V إلى $\eta = 0.75$ V (من الأسفل إلى الأعلى). (حيث η هو الاستقطاب الزائد - Overpotential).

³⁷⁴ B. Liu, A. J. Bard, J. Phys. Chem. B **106**, 12801 (2002)

³⁷⁵ J. Zhou, Y. Zu, A. J. Bard, J. Electroanal. Chem. **491**, 22 (2000)

³⁷⁶ Z. Zhang, Y. Yuan, P. Sun, B. Su, J. Guo, Y. Shao, H. H. Girault, J. Phys. Chem. B **106**, 6713 (2002)

- الخطوط الصلبة (Solid Lines) هي أفضل ملائعات (Best Fittings) باستخدام المعادلة ١ لقيم ثابت المعدل (k) المرسومة في الرسم البياني المُدخل كدالة لـ η (٠).
- الخطوط المتقطعة (Dashed Lines) هي منحنيات اقتراب التغذية الراجعة السلبية (Negative Feedback) والإيجابية (Positive Feedback).
- يوضح التوفيق الخطي (Linear Fit) لـ $\ln(k)$ مقابل η (الخط الصلب في الرسم البياني المُدخل) قيمة تقاطع $(k^0 a/D)$ وميل تافل $RT/[(1 - a)nF] = 81 \text{ mV/dec}$.
- تؤدي هذه المعلومات إلى ثابت معدل قياسي $k^0 = 2 \times 10^{-5} \text{ cm sec}^{-1}$ ومعامل انتقال شحنة $a = 0.7$.

المراجع

الكتب وفصول الكتب Books and Chapters

- Amman, D. (1986). *Ion-Selective Microelectrodes: Principle, Design & Application*. New York: Springer Verlag.
- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2nd ed.). New York: John Wiley & Sons, Inc., p. 174.
- Bard, A. J., & Mirkin, M. V. (Eds.). (2001). *Scanning Electrochemical Microscopy*. New York: Marcel Dekker.
- Bonnell, D. (Ed.). (2001). *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications*. New York: Wiley-VCH.
- Denault, G., Nagy, G., & Tóth, K. (2001). "Scanning Electrochemical Microscopy". In: Bard, A. J., & Mirkin, M. V. (Eds.), *Scanning Electrochemical Microscopy*. New York: Marcel Dekker, Inc., pp. 397–444.
- Koryta, J. (1975). *Ion-Selective Electrodes*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Paesler, M. A., & Moyer, P. J. (1996). *Near-Field Optics: Theory, Instrumentation and Applications*. New York: Wiley.

الأبحاث العلمية Peer-Reviewed Journal Articles

- Amphlet, J. L., & Denuault, G. (1998). "Physical chemistry of SECM". *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 9946.
- Bard, A. J., Mirkin, M. V., Unwin, P. R., & Wipf, D. O. (1992). "Scanning electrochemical microscopy: 12. Theory and experiment". *Journal of Physical Chemistry*, 96(4), 1861.
- Betzig, E., & Trautman, J. K. (1992). "Near-field optics: Microscopy, spectroscopy, and surface modification beyond the diffraction limit". *Science*, 257(5067), 189–195.
- Buchler, M., Kelley, S. C., & Smyrl, W. H. (2000). "Localized corrosion of aluminum". *Electrochemistry and Solid-State Letters*, 3(1), 35.
- Carano, M., Holt, K. B., & Bard, A. J. (2003). "Scanning electrochemical microscopy: Part 49". *Analytical Chemistry*, 75(19), 5071–5079.
- Chen, S., & Kucernak, A. (2002). "In situ scanning electrochemical microscopy". *Electrochemistry Communications*, 4(1), 80–85.
- Denuault, G., Troise-Frank, M. H., & Peter, L. M. (1992). "Scanning electrochemical microscopy". *Faraday Discussions*, 94, 23–35.

- Engstrom, R. C., Wightman, R. M., & Kristensen, E. W. (1988). "Diffusional interactions at microelectrode arrays". *Analytical Chemistry*, 60(7), 652–656.
- Etienne, M., Schulte, A., Mann, S., Jordan, G., Dietzel, I. D., & Schuhmann, W. (2004). "Constant-distance mode SECM". *Analytical Chemistry*, 76(13), 3682–3690.
- Fan, F.-R. F., Cliffl, D., & Bard, A. J. (1998). "Scanning electrochemical microscopy: 31". *Analytical Chemistry*, 70(14), 2941–2948.
- Fernández, J. L., & Bard, A. J. (2003). "Scanning electrochemical microscopy: 47". *Analytical Chemistry*, 75(13), 2967–2974.
- Fernández, J. L., & Bard, A. J. (2004). "Scanning electrochemical microscopy: 50". *Analytical Chemistry*, 76(8), 2281–2289.
- Fonseca, S. M., Barker, A. L., Ahmed, S., Kemp, T. J., & Unwin, P. R. (2003). "Direct observation of lateral diffusion". *Chemical Communications*, (8), 1002–1003.
- Galceran, J., Cecília, J., Companys, E., Salvador, J., & Puy, J. (2000). "Analytical expressions for SECM". *Journal of Physical Chemistry B*, 104(33), 7993–8000.
- Golas, J., Galus, Z., & Osteryoung, J. (1987). "Stationary electrodes with microdisk surfaces". *Analytical Chemistry*, 59(3), 389–392.
- Güell, A. G., Díez-Pérez, I., Gorostiza, P., & Sanz, F. (2004). "Combined AFM-SECM". *Analytical Chemistry*, 76(17), 5218–5222.
- Hengstenberg, A., Blochl, A., Dietzel, I. D., & Schuhmann, W. (2001). "Spatially resolved measurement of enzyme activity". *Angewandte Chemie International Edition*, 40(5), 905–908.
- Hengstenberg, A., Kranz, C., & Schuhmann, W. (2000). "Scanning electrochemical microscopy". *Chemistry – A European Journal*, 6(9), 1547–1554.
- Horrocks, B. R., Mirkin, M. V., Pierce, D. T., Bard, A. J., Nagy, G., & Tóth, K. (1993). "Scanning electrochemical microscopy: 19". *Analytical Chemistry*, 65(9), 1213–1224.
- Horrocks, B. R., Schmidtke, D., Heller, A., & Bard, A. J. (1993). "Scanning electrochemical microscopy: 24". *Analytical Chemistry*, 65(24), 3605–3614.
- James, P. L., Casillas, N., & Smyrl, W. H. (1996). "Simultaneous SECM and AFM". *Journal of the Electrochemical Society*, 143(12), 3853.
- James, P. L., Moyer, P. J., Garfias-Mesias, L. F., & Smyrl, W. H. (1998). "Near-field optical microscopy". *Journal of the Electrochemical Society*, 145(2), L64.
- Kranz, C., Friedbacher, G., Mikaikoff, B., Lugstein, A., Smoliner, J., & Bertagnolli, E. (2001). "Integrated SECM-AFM probes". *Analytical Chemistry*, 73(11), 2491–2500.
- Lee, Y., & Bard, A. J. (2002). "Scanning electrochemical microscopy: 44". *Analytical Chemistry*, 74(15), 3626–3633.
- Lee, Y., Ding, Z., & Bard, A. J. (2002). "Scanning electrochemical microscopy: 45". *Analytical Chemistry*, 74(15), 3634–3643.
- Liljeroth, P., Johans, C., Slevin, C. J., Quinn, B. M., & Kontturi, K. (2002). "Scanning electrochemical microscopy". *Electrochemistry Communications*, 4(1), 67–71.
- Liljeroth, P., Johans, C., Slevin, C. J., Quinn, B. M., & Kontturi, K. (2002). "Micropipette probes for SECM". *Analytical Chemistry*, 74(9), 1972–1978.
- Liljeroth, P., Quinn, B. M., & Kontturi, K. (2003). "Liquid-liquid interface study". *Langmuir*, 19(12), 5121–5127.
- Liu, B., & Bard, A. J. (2002). "Scanning electrochemical microscopy: 48". *Journal of Physical Chemistry B*, 106(49), 12801–12806.

- Ludwig, M., Kranz, C., Schuhmann, W., & Gaub, H. E. (1995). "Topography and cytotoxicity of cells". *Review of Scientific Instruments*, 66(4), 2857–2860.
- Macpherson, J. V., Slevin, C. J., & Unwin, P. R. (1996). "Probing liquid-liquid interfaces". *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 92(20), 3799–3806.
- Macpherson, J. V., & Unwin, P. R. (2000). "Combined AFM-SECM". *Analytical Chemistry*, 72(2), 276–285.
- Macpherson, J. V., Unwin, P. R., Hillier, A. C., & Bard, A. J. (1996). "Scanning electrochemical microscopy: 33". *Journal of the American Chemical Society*, 118(27), 6445–6452.
- Martin, R. D., & Unwin, P. R. (1998). "Measurement of fast kinetics". *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 94(6), 753–759.
- Maus, R. G., McDonald, E. M., & Wightman, R. M. (1999). "Imaging with SECM". *Analytical Chemistry*, 71(21), 4944–4950.
- Maus, R. G., & Wightman, R. M. (2001). "Scanning electrochemical microscopy". *Analytical Chemistry*, 73(17), 3993–4000.
- Mauzeroll, J., Buda, M., Bard, A. J., Prieto, F., & Rueda, M. (2002). "Scanning electrochemical microscopy: 46". *Langmuir*, 18(24), 9453–9461.
- Miao, W., Ding, Z., & Bard, A. J. (2002). "Electrogenerated chemiluminescence: 67". *Journal of Physical Chemistry B*, 106(6), 1392–1400.
- Shi, G., Garfias-Mesias, L. F., & Smyrl, W. H. (1998). "SECM study of localized corrosion". *Journal of the Electrochemical Society*, 145(9), 3011.
- Shiku, H., Shiraishi, T., Aoyagi, S., et al. (2004). "Respiration activity of single cells". *Analytica Chimica Acta*, 522(1), 51–58.
- Watkins, J. J., Chen, J., White, H. S., Abruña, H. D., Maisonhaute, E., & Amatore, C. (2003). "Zeptomole voltammetric detection". *Analytical Chemistry*, 75(15), 3962–3971.
- Wei, C., Bard, A. J., & Mirkin, M. V. (1995). "Scanning electrochemical microscopy: 30". *Journal of Physical Chemistry*, 99(43), 16033–16042.
- Wei, C., Bard, A. J., Nagy, G., & Tóth, K. (1995). "Scanning electrochemical microscopy: 28". *Analytical Chemistry*, 67(8), 1346–1356.
- Wipf, D. O., & Bard, A. J. (1992). "Scanning electrochemical microscopy: 15". *Analytical Chemistry*, 64(13), 1362–1367.
- Zhang, Z., Yuan, Y., Shao, Y., Girault, H. H., et al. (2002). "Electron transfer at liquid-liquid interfaces". *Journal of Physical Chemistry B*, 106(26), 6713–6720.
- Zhou, F., Unwin, P. R., & Bard, A. J. (1992). "Scanning electrochemical microscopy: 16". *Journal of Physical Chemistry*, 96(12), 4917–4924.
- Zhou, J., Zu, Y., & Bard, A. J. (2000). "Scanning electrochemical microscopy: Part 39". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 491(1-2), 22–29.
- Zoski, C. G., Liu, B., & Bard, A. J. (2004). "Scanning electrochemical microscopy: 52". *Analytical Chemistry*, 76(13), 3646–3654.
- Zoski, C. G., Simjee, N., Guenat, O., & Koudelka-Hep, M. (2004). "Constant-distance mode SECM". *Analytical Chemistry*, 76(1), 62–72.
- Zu, Y., Ding, Z., Zhou, J., Lee, Y., & Bard, A. J. (2001). "Scanning electrochemical microscopy: 43". *Analytical Chemistry*, 73(10), 2153–2160.

In-Preparation and Unpublished Works (أعمال تحت الإعداد وغير منشورة)

- Fan, F.-R. F., & Bard, A. J. Unpublished experiments.

- Walsh, D. A., Fernández, J. L., Bard, A. J., & Zoski, C. G. (2005). "Scanning electrochemical microscopy: 54. Screening of Pt/C Hydrogen Oxidation". *Analytical Chemistry*, 77(16), 5182–5189.
 - Walsh, D. A., Fernández, J. L., Bard, A. J., & Zoski, C. G. Manuscript in preparation.
-

CHAPTER (13)



قياس التوصيلية الكهربائية

**MEASUREMENT OF
ELECTROLYTIC
CONDUCTANCE**

الفصل الثالث عشر (13) CHAPTER

قياس التوصيلية الكهربائية

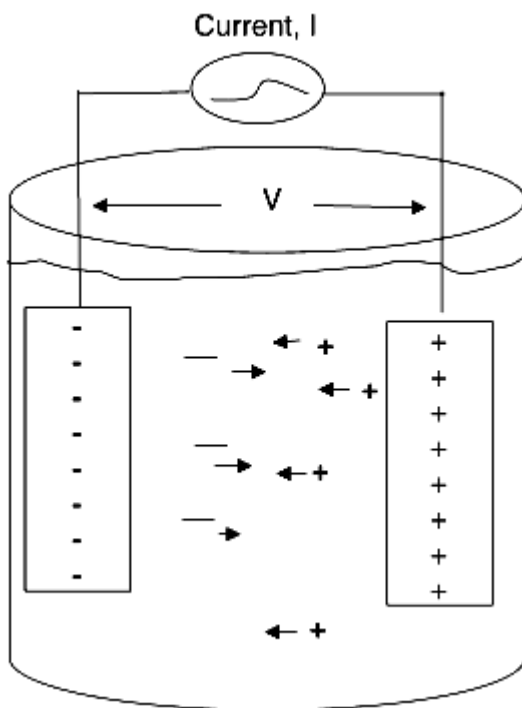
MEASUREMENT OF ELECTROLYTIC CONDUCTANCE

١٣.١ مقدمة

تم وضع أسس التوصيلية الكهربائية طوال القرن التاسع عشر على يد أربعة علماء على وجه الخصوص، أليساندرو فولتا، جورج أوم، مايكل فاراداي، وفريدريش كولراوش. في عام ١٨٠٠، اخترع فولتا أول بطارية كهربائية. أدت اختراعات البطارية التي توفر تيارا كهربائيا مستمرا إلى تمهيد الطريق لجورج أوم الذي بدأ قياس التيار الكهربائي عبر المعادن وفي عام ١٨٣٧ وضع قانون أوم. في نفس الفترة تقريبا، كان فاراداي يعمل على قانون التحليل الكهربائي وقرر أنه بجانب أن التيار الكهربائي يُنقل عبر المعادن، يمكن للأيونات في المحلول أيضا أن تنقل التيار. ومع ذلك، لم يبدأ فريدريش كولراوش بقياس التوصيلية الكهربائية للأيونات إلا في عام ١٨٦٩، مما منح التوصيلية الكهربائية للمواد الحلايلة أساسا فيزيائيا ورياضيا. جميع المحاليل تمتلك درجة من التوصيلية. تعتبر مقاومة المحلول خاصية مهمة في مجالات وتطبيقات متنوعة في الصناعة، من قياس نقاء المياه إلى مراقبة ظروف العمليات في صناعات الألبان والتخمير. على مر الزمن، تطورت أدوات القياس لتلبية احتياجات التطبيقات الجديدة والمتغيرة. حيث تم استبدال أجهزة قياس التوصيلية المكتبية بأجهزة محمولة ميدانية؛ وتم تطوير حساسات غير تدخلية بدون أقطاب، وتم تصغير خلايا التوصيلية بشكل كبير بحيث أصبحت الآن تتسع لتكون داخل شرائح دقيقة أو حتى تنزلق على الجزء الخارجي من أنابيب الشعيرات الدموية^(٣٧٧).

سيركز هذا الفصل على تقنيات قياس التوصيلية، وتحديدًا تلك التي توفر معلومات عن المحتوى الأيوني الكلي للمحلول المائي، وهو ما يُعرف بالتوصيلية الكهربائية للأيونات. حركة الأيونات في محلول يمكن أن تتغير عند تطبيق فرق جهد كهربائي بين قطبين غمسين في المحلول. عندما يُطبَّق جهد كهربائي عبر قطبين من البلاتين (غالبًا مطلّي بالبلاتين) موضوعين في محلول كهربائي، سيتم نقل تيار كهربائي يتوافق مع كمية وحركة الأيونات الموجبة والسالبة الحرة الموجودة في المحلول. تعتبر هذه الخاصية غير محددة، أي خصيصة جماعية، وقد يُنظر إليها على أنها عيب في بعض سيناريوهات الكشف لأن قياس التوصيلية يعطي التوصيلية الكلية للمحلول، وليس التوصيلية لكل مادة تحليلية على حدة. ومع ذلك، هناك العديد من الحالات التي يمكن أن تكون فيها الخاصية الجماعية للتوصيلية مفيدة. من الواضح أن أحد الاستخدامات هو في تحديد نقاء المياه الصالحة للشرب ومراقبة فعالية أجهزة إزالة المعادن من المياه. يمكن استخدام التوصيلية بشكل فعال لقياس تركيز الأحماض والقواعد، حيث تعطي رسما بيانيا تصاعديا، وإن لم يكن دائما خطيا، بين التوصيلية والتركيز عبر مدى واسع من التركيزات.

³⁷⁷ STACY L. GELHAUS, WILLIAM R. LACOURSE, 2005, Department of Chemistry and Biochemistry, University of Maryland, Baltimore County, Baltimore, MD, USA ,



الشكل ١: حركة الأيونات في المحلول تحت تأثير جهد كهربائي

مُطبق. تتحرك الأنيونات إلى الكاثود، وتتحرك الكاتيونات إلى الأنود.

نظراً لتغير قدرة الأيونات على توصيل التيار، توفر قياسات التوصيلية طريقة قيمة لتحليل خلطات الأيونات الثنائية. من خلال قياس التوصيلية، يمكن أيضاً تحديد حركية الأيونات ومعاملات الانتشار وأرقام النقل. تعتبر تقنية التوصيلية عن طريق المعايرة باستخدام طريقة التايتري، طريقة مفيدة لمتابعة سير التفاعلات التي تشمل الأيونات. بالإضافة إلى ذلك، تم تطوير خلايا وأقطاب حساسات لقياس التوصيلية في المختبر وفي السوق، سواء في أنظمة تجريبية أو تجارية، لقياس التوصيلية. تُستخدم أجهزة الكشف بالتوصيل مع خلايا التدفق بشكل شائع للكشف عن الأيونات غير العضوية والأحماض العضوية بعد فصلها بواسطة الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء. و تتوفر العديد من أنواع الأجهزة المختلفة لقياس التوصيلية، ومن خلال مبادئ ونظرية التوصيلية، يمكن للقارئ أن يحصل على فهم كافٍ للأجهزة المتوفرة وتطبيقاتها.

أ. مبادئ التوصيلية الكهربائية Principles of Conductivity

عن طريق تطبيق مجال تذبذب سريع (١ كيلوهرتز) في خلية كهروكيميائية، يمكن قياس حركة الأيونات في المحلول أو التوصيلية (انظر الشكل ١). لا يحدث أكسدة أو اختزال في عملية الكشف عن التوصيلية، لكن يحدث شحن وتفريغ للقطبين في الخلية^(٣٧٨). القياس الأساسي المستخدم لدراسة التوصيلية هو المقاومة، R ، للمحلول. وتُطبق الاحتياطات اللازمة، ويجب أن يتبع الوصف التجريبي السابق قانون أوم حيث:

$$R = \rho \times l / A \quad (1)$$

حيث أن المقاومة، R ، تساوي المقاومة النوعية، ρ ، مضروبة في الطول، l ، بين الأقطاب، مقسومة على مساحة الشكل الهندسي بين الأقطاب، A . المقاومة النوعية، والمعروفة أيضاً بالمقاومة الخاصة، لها وحدات الأوم/سم. بالنسبة للمحاليل، عادةً يُؤخذ أن مساحة الأقطاب المتوازية هي A ، وبصحيح الطول هو المسافة بينهما. والتوصيلية، G ، هي مقلوب المقاومة، أي $G = 1 / R$. بما أن المقاومة تُعبر عنها بوحدة الأوم (V)، فإن التوصيلية تُعبر عنها بوحدة الفاراد/السيمسون، حيث $S = 1 \Omega^{-1}$. وتعتمد التوصيلية بشكل كبير على المنطقة المقطعية بين الأقطاب والطول بينهما. ستقلص التوصيلية كلما زاد الطول، وتزداد مع زيادة المنطقة المقطعية^(٣٧٩).

³⁷⁸ LaCourse, W. R. (1997). *Amperometric detection in HPLC. In Pulsed Electrochemical Detection in High-Performance Liquid Chromatography* (pp. 60–63). New York: John Wiley & Sons.

³⁷⁹ Atkins, P. W. (1998). *Molecules in Motion: Physical Chemistry* (6th ed.). New York: W.H. Freeman and Company, pp. 737–744.

$$G = k \times A / l \quad (2)$$

وفي المعادلة أعلاه، k هو S/m. وهذه المعادلة تمثل أيضا مقلوب المقاومة، حيث:

$$k = \frac{1}{\rho} = \left(\frac{l}{R}\right) \times \left(\frac{d}{A}\right) = G \left(\frac{d}{A}\right) = G\theta$$

حيث أن θ تساوي d / A بوحدة سم⁻¹. بما أن θ تعتمد على هندسة القطب وتعتبر ثابتة الخلية، فهي مفيدة في توصيف الخلايا. عند اختلاف هندسة الأقطاب عن الشكل المستوي والمتوازي، يمكن تحديد الثابت الخلوي بشكل أدق من خلال قياس محاليل ذات توصيلية خاصة معروفة ($k = G \times \theta$). تم تصنيف محاليل مرجعية لهذا الغرض في خلايا ذات هندسة معروفة، وتُدرج مجموعة من هذه المحاليل في الجدول ١. نظرًا لأن التوصيلية تعتمد على إجمالي الأيونات الموجودة في المحلول، والتي تنصرف بشكل مستقل إلى حد كبير، يمكن التعبير عنها كمجموع. يمكن تصور أن k هو التوصيلية لسانتييمتر مكعب واحد من المحلول. على سبيل المثال، إذا كان ١ سم^٣ يحتوي على معادل واحد من الأيونات.

جدول ١: محاليل مرجعية لمعايرة ثوابت الخلايا

Table 1 Reference Solutions for Calibration of Cell Constants

Approx. molarity	Method of preparation	Temp (8C)	G (mS/cm)
1.0	74.2460 g KCl per L of solution at 208C	0	65,176
		18	97,838
		25	111,342
0.1	7.4365 g KCl per L of solution at 208C	0	7,138
		18	11,167
		25	12,856
0.01	0.7440 g KCl per L of solution at 208C	0	773.6
		18	1,220.5
		25	1,408.8
0.001	Dilute 100 mL of	25	146.93

Source: ASTM (1992).

نظرًا لأن التوصيلية يتم تحديدها بواسطة إجمالي الأيونات الموجودة في المحلول، والتي تنصرف إلى حد كبير بشكل مستقل عن بعضها البعض، فيمكن التعبير عنها كمجموع. يمكن اعتبار أن الثابت k هو التوصيلية لسانتييمتر مكعب واحد من المحلول. على فرض أن ١ سم مكعب يحتوي على معادل واحد من الإلكتروليت، يمكن كتابة التوصيلية المكافئة، والتي يرمز لها عادة بـ Λ ، على النحو التالي:

$$\Lambda = \frac{1000}{c} k \quad (3)$$

حيث أن التركيز المولي هو c ، والوحدات الدولية للتوصيلية المكافئة هي السيمنز متر مربع لكل مول (Sm^2/mol). يغطي المجموع جميع الأيونات ذات الشحنتين، الموجبة والسالبة. ولأغراض معينة، من المفيد تعريف التوصيلية المولية، والتي يُرمز لها عادة بـ λ_m . القيم النموذجية لهذا تكون حوالي ١٠ مليسيمنز متر مربع لكل مول، حيث أن ١ مليسيمنز يساوي ١٠ إلى القوة -٣ سيمنز.

وعند تخفيف المحلول تزداد سرعة الأيونات نتيجة لضعف الترابط بينها بسبب تداخل جزيئات المذيب بينها وابتعادها عن بعضها، لذا يزداد التوصيل المكافئ للمحلول الإلكتروليتي وتبلغ أقصى قيمة لها عند التخفيف إلى ما لانهاية Λ^0 ، لقد

وجد العالم كولراوش أن لكل أيون اسهاماً محدداً للتوصيل المكافئ للمحلول عند التخفيف ما لانهاية يكون مستقلاً عن تأثير الأيونات الأخرى ، فالتوصيل المكافئ عند التخفيف ما لانهاية Λ^0 يساوي مجموع التوصيل المكافئ لكل الأيونات الموجودة في المحلول:

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

حيث λ_-^0 التوصيل المكافئ للأيون السالب عند التخفيف ما لانهاية و λ_+^0 التوصيل المكافئ للأيون الموجب عند التخفيف ما لانهاية، وإن $(\lambda_-^0 \text{Cl}^- \simeq \lambda_+^0 \text{K}^+)$ لذا يستخدم في جسر الملح لنقل التيار الكهربائي تقليل الاستقطاب بين جهتي الجسر.

مثال ١: أوجد التوصيل المكافئ لمحلول الكتروليتي (0.1N) له توصيل نوعي $(8.3 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ ؟
الحل:

$$\Lambda = \frac{1000}{N} k$$

$$\Lambda = 1000 \cdot \frac{8.3 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}{0.1 \text{ eq/cm}^3} = 83 \text{ cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$$

مثال ٢: أوجد التوصيل المكافئ لحمض الخليك عند التخفيف ما لانهاية إذا علمت:

$$\Lambda^0(\text{CH}_3\text{COONa}) = 91 \text{ cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1} \cdot \Omega^{-1}; \quad \Lambda^0(\text{NaCl}) = 126.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1} \cdot \Omega^{-1};$$

$$\Lambda^0(\text{HCl}) = 426.2 \text{ cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1} \cdot \Omega^{-1};$$

الحل:

$$\Lambda^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = \Lambda^0(\text{CH}_3\text{COONa}) + \Lambda^0(\text{HCl}) - \Lambda^0(\text{NaCl})$$

$$\Lambda^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 91 + 426.2 - 126.5 = 390.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$$

التوصيلية المولية

تُعطى التوصيلية المولية بالعلاقة:

$$\lambda_m = \lambda^+ + \lambda^- = \frac{k}{c} \quad (4)$$

حيث أن التوصيلية المولية، λ_m ، هي خاصية للأيونات (سواء كانت موجبة أو سالبة) وتوفر معلومات كمية عن مساهمتها النسبية في التوصيلية للمحلول .

افترض أرينيوس في عام ١٨٨٧ أن كمية ملحوظة من الإلكتروليت ستتفكك إلى أيونات حرة في المحلول. وتعتبر هذه القيمة إلى حد ما معتمدة على التركيز الأيوني الكلي، وتزداد مع زيادة التخفيف. كانت التوصيلية المولية لمحلول الإلكتروليت ستظل مستقلة عن التركيز إذا كانت k تتناسب مع تركيز الإلكتروليت $(c^{1/2})$. لكن، ووفقاً للتجارب، تبين أن التوصيلية المولية تختلف مع التركيز. أحد الأسباب المحتملة لذلك هو أن عدد الأيونات في المحلول قد لا يكون متناسباً تماماً مع تركيز الإلكتروليت. يعتمد تركيز الأيونات في محلول حمض ضعيف على تركيز الحمض بطريقة

³⁸⁰ Dahmen, E. A. M. F. (1986). *Non-Faradaic methods of electrochemical analysis. In *Electroanalysis: Theory and Applications in Aqueous and Non-Aqueous Media and in Automated Chemical Control* (Vol. 7). New York: Elsevier, pp. 11–25.*

معقدة، حيث إن مضاعفة تركيز الحمض لا يعني مضاعفة عدد الأيونات. بالإضافة إلى ذلك، بسبب التفاعل القوي بين الأيونات، فإن توصيلية المحلول ليست مباشرة متناسبة مع عدد الأيونات الموجودة.

ب. الإلكتروليتات القوية Strong Electrolytes

الإلكتروليتات القوية هي مواد تتأين تمامًا في المحلول، وتشمل المواد الصلبة الأيونية (كلوريد الصوديوم) والأحماض القوية (حمض الهيدروكلوريك). مع التأين الكامل، يتناسب تركيز الأيونات في المحلول طرديًا مع تركيز الإلكتروليت المضاف. في سلسلة واسعة من التجارب التي أجريت خلال القرن التاسع عشر، أظهر فريدريش كولراوش أن الموصلية المولية للإلكتروليتات القوية تتغير خطيًا مع الجذر التربيعي للتركيز عند التركيزات المنخفضة:

$$\lambda_m = \lambda_m^0 - kc^{1/2} \quad (5)$$

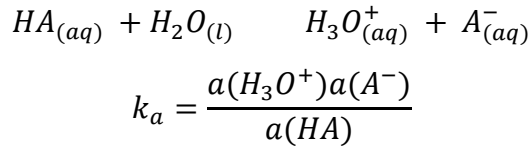
يُسمى هذا الاختلاف بقانون كولراوش. الثابت λ_m^0 هو الموصلية المولية الحدية، أو بمعنى آخر، الموصلية المولية عند حد التركيز الصفري (عندما تكون الأيونات متباعدة فعليًا ولا تتفاعل مع بعضها البعض). وُجد أن الثابت K يعتمد بشكل أكبر على النسبة الكيميائية للإلكتروليت (MA أو M_2A) أكثر من اعتماده على هويته النوعية. كما تمكّن من إثبات أنه يمكن التعبير عن λ_m^0 كمجموع مساهمات أيوناته الفردية. إذا كانت الموصلية المولية الحدية للكاثيونات تُرمز لها بـ λ_+ والأنيونات بـ λ_- ، فإن قانونه للهجرة المستقلة للأيونات ينص على أن:

$$\lambda_m^0 = v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_- \quad (6)$$

حيث أن v_+ و v_- تمثلان عدد الكاثيونات والأيونات في وحدة الصيغة للإلكتروليت.

ج. الإلكتروليتات الضعيفة Weak Electrolytes

الكهارلات الضعيفة لا تتأين تمامًا في المحلول، وتشمل الأحماض والقواعد برونستد، مثل CH_3COOH و NH_3 . ويظهر أن اعتمادها الكبير على التركيز في التوصيلية المولية ناتج عن دفع التوازن نحو المنتجات عند تراكيز المولارية المنخفضة. وتفاعل الحمض الضعيف مع الماء يُعطى كالتالي:



ويتمتع الإلكتروليت الضعيف بموصلية مولية، تكون طبيعية عند تراكيز قريبة من الصفر، لكنها تنخفض بشكل حاد إلى قيم منخفضة مع زيادة التركيز. عندما رسم كولراوش موصلية الإلكتروليت الضعيف مقابل الجذر التربيعي للتركيز، كان الرسم البياني مماسيًا. تعتمد الموصلية على عدد الأيونات في المحلول، وبالتالي على درجة تأين الإلكتروليت α . تصل الموصلية المكافئة إلى قيمة حدية للتخفيف اللانهائي (انظر الجدول ٢).

$$\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^- \quad (7)$$

كما أن α هو نسبة التفكك أو درجة التأين، وتُعطى بالعلاقة:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} \quad (8)$$

وبذلك، فإن التوصيلية تُكتب كالتالي:

$$\lambda = \alpha \lambda_0 = \alpha (\lambda_0^+ + \lambda_0^-)$$

وقد استنتج هذا أيضاً بواسطة أرينوس، وهو مشابه لعملية تفكك حمض ضعيف وفقاً لنظرية أوستوالد.

$$k = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \text{ or } k = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V}$$

عند وجود ١ مكافئ من HA وتركيز $c = 1/V$.

جدول (٢): الموصلية الأيونية المكافئة لبعض الأيونات عند التخفيف اللامتناهي بوحدة $S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ at 25°C عند (٢٥°م)

الأيونات الموجبة (Cations ^a)	(Λ_0)	معامل الحرارة Temp. coeff. ^b	الأيونات السالبة (Anions ^a)	(Λ_0)	معامل الحرارة Temp. coeff. ^b
H ⁺	349.8	0.0139	OH ⁻	109.6	0.018
Co(NH ₃) ₆ ³⁺	102.3	—	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	110.5	0.020
K ⁺	73.5	0.0193	Fe(CN) ₆ ³⁻	101.0	—
NH ₄ ⁺	73.5	0.019	Co(CN) ₆ ³⁻	98.9	—
Pb ²⁺	69.46	0.020	SO ₄ ²⁻	80.0	0.022
La ³⁺	69.6	0.023	Br ⁻	78.14	0.0198
Fe ³⁺	68.0	—	I ⁻	76.8	0.197
Ba ²⁺	63.64	0.023	Cl ⁻	76.4	0.0202
Ag ⁺	61.9	0.021	C ₂ O ₄ ²⁻	74.2	0.020
Ca ²⁺	59.5	0.0230	NO ₃ ⁻	71.42	0.020
Cu ²⁺	53.6	0.020	CO ₃ ²⁻	69.3	0.020
Fe ²⁺	54.0	—	ClO ₄ ⁻	67.3	0.020
Mg ²⁺	53.06	0.022	HCO ₃ ⁻	44.5	—
Zn ²⁺	52.8	0.020	CH ₃ CO ₂ ⁻	40.9	0.022
Na ⁺	50.11	0.0220	HC ₂ O ₄ ⁻	40.2	—
Li ⁺	33.69	0.0235	C ₆ H ₅ CO ₂ ⁻	32.4	0.023
(n-Bu ₄)N ⁺	19.5	0.020	Picrate ⁻	30.4	0.025

ملاحظات:

- (a) بالنسبة للأيونات ذات الشحنة (z)، القيم المعطاة هي على أساس مكافئ، بحيث تنطبق على الكسر (1/z) من المول.
- (b) معامل درجة الحرارة، عندما يكون معروفاً، يُعطى بالعلاقة $[(1/l_0)(dl_0/dT)]$: بوحدة (K⁻¹). المصدر (Frankenthal (1963)

حيث ان درجة التأين تُعرف ، بالنسبة لحمض HA بتركيز مولاري c، عند حالة التوازن:

$$[H_3O^+] = ac \quad [A^-] = ac \quad [HA] = (1 - a)c$$

وإذا تجاهلنا معاملات النشاط، فإن ثابت الحموضة k_a يُقارب:

$$k_a \approx \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (9)$$

وبذلك، يمكن اشتقاق أن:

$$\alpha = k_a \left[\frac{(1+4c)^{1/2}}{k_a} \right] \quad (10)$$

ويتأين الإلكتروليت بالكامل عند التخفيف اللانهائي، وتكون موصليته المولية عندئذٍ ١٠. ونظرًا لوجود جزء صغير فقط من α كأيونات في المحلول الفعلي، فإن الموصلية المولية المقاسة λ_m تُعطى بواسطة الرجوع إلى الجدول ^(٣٨١):

$$\lambda_m = \alpha \lambda_m^0 \quad (11)$$

الجدول (٣): الحركات (Mobilities) لبعض الأيونات في الماء عند التخفيف اللامتناهي بوحدة $10^{-4} \mu cm^2 s V$

القيمة	الأيونات السالبة (Anions)	القيمة	الأيونات الموجبة (Cations)
20.6	OH^-	36.2	H^+
5.7	F^-	4.0	Li^+
7.9	Cl^-	5.2	Na^+
8.1	Br^-	7.6	K^+
8.0	I^-	8.1	Rb^+
7.4	NO_3^-	8.0	Cs^+
7.0	ClO_4^-	7.6	NH_4^+
8.3	SO_4^{-2}	11.0	Mg^{+2}
7.5	CO_3^{-2}	6.2	Ca^{+2}
—	—	5.6	Cu^{+2}
—	—	5.5	Zn^{+2}

المصدر (Brett and Brett (1993)

١٣.٢ الانتقال وحركة الأيونات Ion Mobility and Transport

لفهم قياسات التوصيل، من المفيد معرفة لماذا تتحرك الأيونات بسرعات مختلفة، ولماذا تمتلك توصيلات مولية مختلفة، ولماذا تقل التوصيلية المولية للأيونات القوية مع الجذر التربيعي لتركيز المولارية. فحركة الأيونات في المحلول تكون في الغالب عشوائية؛ ومع ذلك، فإن وجود حقل كهربائي يميل هذه الحركة، مما يؤدي إلى هجرة صافية للأيونات عبر المحلول ^(٣٨٢).

التيار I الذي يمر بين قطبين متوازيين يرتبط بالتدفق أو الشحنة z ، والفارق في الجهد بينهما $D\phi$ ، بواسطة:

$$I = jA = (k \times D\phi \times A) / l = k \times E \times A \quad (12)$$

حيث أن:

³⁸¹ Robinson, R. A., & Stokes, R. H. (1959). *Electrolyte Solutions*. London: Butterworth.

³⁸² Brett, C. M. A., & Brett, A. M. O. (1993). *Electrochemistry Principles, Methods, and Applications*. New York: Oxford Science Publishing, pp. 26–31.

I - هو التيار المار ، و z هو التدفق أو الشحنة لكل وحدة مساحة ، A هو مساحة الأقطاب ، و k هو معامل النقل الكهربائي. و - $D\phi$ هو فرق الجهد ، و - E هو المجال الكهربائي ($D\phi$ / المسافة). وتتعرض الأيونات الموجودة في المحلول بينهما لمجال كهربائي موحد مقداره:

$$E = \frac{\Delta\phi}{l} \quad (13)$$

لكل أيون :

$$k_i = z_i c_i u_i F \quad (14)$$

في مثل هذا المجال، يتعرض أيون الشحنة ze لقوة مقدارها :

$$F = zeE = ze \frac{\Delta\phi}{l} \quad (15)$$

ويستجيب الكاتيون لتطبيق المجال بالتسارع نحو القطب السالب، ويستجيب الأنيون بالتسارع نحو القطب الموجب. وأثناء مرور الأيون، يتعرض المذيب لقوة تثبيط احتكاكية F_{fric} ، تتناسب طرديًا مع سرعته. تعمل القوتان في اتجاهين متعاكسين، وتصل الأيونات إلى سرعة نهائية، وهي سرعة الانجراف (s)، عندما تتوازن قوة التسارع مع قوة السحب اللزج. وتساوي القوة المحصلة صفرًا عندما:

$$s = \frac{zeE}{f} \quad (16)$$

ولأن سرعة الانجراف تتحكم في معدل نقل الشحنة، فمن المتوقع أن تنخفض الموصلية مع زيادة لزوجة المحلول وحجم الأيون. فالموصلية المولية:

$$\lambda_{mi} = \frac{k_1}{c_i} = z_i u_i F \quad (17)$$

والموصلية المكافئة:

$$\Lambda_m = \sum \lambda_i = \sum \frac{k_1}{c_i} \quad (18)$$

لسوء الحظ، هذا القياس ليس انتقائيًا للأنواع، ولا يمكن حساب الموصلية الأيونية الفردية إلا إذا كانت الموصلية أو حركة أيون واحد معروفة. في المجالات الكهربائية عالية الكثافة (من رتبة ١٠٠ كيلو فولت/سم)، تزداد الموصلية مع شدة المجال. وينطبق هذا تجريبيًا على الأيونات الكبيرة، ولكن ليس على الأيونات الصغيرة. تتحرك الإلكترونات القوية بدون غلاف مذيب عندما يصبح وقت استرخاء الغلاف الأيوني كبيرًا جدًا؛ ويتم الوصول إلى تيار حدي مع زيادة شدة المجال. تزداد الموصلية المولية للفلزات القلوية من Li^+ إلى CS^+ على الرغم من زيادة نصف القطر الذري. ويرجع ذلك إلى أن الأيونات الأصغر لها مجالات كهربائية أقوى؛ وبالتالي، فهي قادرة على الذوبان على نطاق أوسع، مما يمنحها نصف قطر هيدروديناميكي أكبر. تتناسب هذه الزيادة عكسيًا مع العدد الذري للفلزات القلوية.

أنصاف أقطار قانون ستوكس Stokes' Law Radii

ينص قانون ستوكس على وجود انخفاض في الحجم بهذا الترتيب للجزء الأيوني بأكمله حيث يتم تحريكه بواسطة القوة الدافعة الكهربائية بسبب انخفاض درجة ترطيب أيونات الفلزات القلوية (^{283}). ومع ذلك، تتفاعل الإلكترونات

الضعيفة في المجال الكهربائي مع ثنائيات أقطاب الجزيئات غير المتفككة، مما يزيد من ثابت التفكك. يتمتع كل من H_2O و H_3O^+ بقدرات حركية عالية بشكل استثنائي. يحدث هذا بسبب انتقال البروتون بين جزيئات H_2O المجاورة ويؤكد الخصائص الخاصة للأحماض والقواعد. إن قدرة حركة Cl_2 و NO_3^- تساوي تقريباً قدرة حركة K^+ . يتم تجنب إمكانات الانتشار في الخلايا عند استخدام هذه التركيبات من الجسور الملحية. ترتبط قدرة الحركة الاسترخائية ومعامل الانتشار بالجهد الكيميائي.

$$\mu_i = \mu_i^\theta + RT \ln c_i \quad (19)$$

يمكننا أيضاً التمييز فيما يتعلق بالمسافة :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x}\right)_{P,T} = \frac{RT}{c_i} \left(\frac{\partial c_i}{\partial x}\right)_{P,T} \quad (20)$$

أما القوة التشتتية التي يشعر بها الجسيم فهي:

$$F = -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x}\right)_{P,T} = \frac{RT}{c_i} \left(\frac{\partial c_i}{\partial x}\right)_{P,T} \quad (21)$$

عدد الأيونات المتدفقة، i ، j_i يُعطى بـ:

$$j_i = \frac{j_i}{z_i e} = c_i u_i E \quad (22)$$

وباستخدام شدة المجال الكهربائي E ، نحصل على:

$$j_i = \frac{\mu_i RT}{z_i F} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x}\right)_{P,T} \quad (23)$$

وأخيراً، بالمقارنة مع قانون فيك، نحصل على ثابت الانتشار:

$$D_i = \frac{\mu_i RT}{z_i F} \quad (24)$$

وهذه هي علاقة أينشتاين، وتُظهر التناسب الطردي بين معامل الانتشار والحركة. يمكن رؤية العلاقة بين الموصلية ومعامل الانتشار في علاقة نيرنست-أينشتاين، ويمكن استنتاجها بسهولة من:

$$\lambda_i = \frac{z_i^2 F^2 D^2}{RT} \quad (25)$$

يسمح هذا بتقدير معاملات الانتشار من قياسات الموصلية.

أرقام الانتقال Transference Numbers

يُعرّف رقم النقل $t_{\mp}$ بأنه نسبة التيار الكلي الذي تحمله أيونات نوع محدد. في محلول يحتوي على نوعين من

الأيونات، تكون أرقام نقل الكاتيونات (t_+) والأنيونات (t_-) هي:

$$t_{\mp} = \frac{I_{\mp}}{I} \quad (26)$$

حيث I_+ هو التيار الذي يحمله الكاتيون (I^+) أو الأنيون (I^-)، و I هو التيار الكلي المار عبر المحلول. وبالتالي، يجب أن يكون مجموع التيار الكلي للأيونات والكاتيونات مساوياً لـ 1. يُعرّف رقم النقل الحدي $t_{\mp}^0$ بالطريقة نفسها، ولكن عند حدّ تركيز صفري لمحلول الإلكتروليت.

والعلاقة بين التيار الذي ينقله كل نوع من الأيونات والحركة الذاتية للأيون هي:

$$t_{\pm}^0 = \frac{(z^+ \times v^+ \times u^+)}{(z^+ \times v^+ \times u^+ + z^- \times v^- \times u^-)} \quad (27)$$

حيث:

■ z^+ و z^- هما الشحنات العددية للأيونات الموجبة والسالبة

■ v^+ و v^- هما السرعات الفعلية للأيونات

■ u^+ و u^- هما الحركة الذاتية للأيونات

وبما أن التوصيلية الأيونية مرتبطة بالحركات، فإن:

$$t_0^+ = \frac{\lambda_0^+}{\lambda_0} \text{ and } t_0^- = \frac{\lambda_0^-}{\lambda_0} \quad (28)$$

حيث:

- t_0^+ و t_0^- هما التوصيليات الحدية للأيونات الموجبة والسالبة، على التوالي، عند تركيز صفري

يعبر رقم النقل عن خصائص التوصيل أو الحركية للأيونات، ويختلف باختلاف التركيب الأيوني للمحلول.

تم تحديد رقم النقل عند التركيز العالي جدًا من قبل هيتورف (Hittorf) بين ١٨٥٤ و ١٨٥٩، وهناك طريقة أخرى لحساب الحركات استنادًا إلى نسبة λ^+ / λ^- ، تعتمد على سرعات الأيونات المطلقة تحت تأثير تدرج الجهد، وقد اقترحها لويدج في ١٨٨٦، وأجريت تجاربها بواسطة ماسون في ١٨٩٩.

يوهان دبليو. هيتورف Johann W. Hittorf (١٨٢٤-١٩١٤) كان أستاذًا في جامعة مونستر. اشتهر بقياساته لأعداد الانتقال؛ وقد لعب عمله دورًا مهمًا في صياغة نظرية الإلكترونات من قبل أرينبوس في ثمانينيات القرن التاسع عشر.

يمكن استنتاج الكثير من المعلومات عن التوازن الأيوني من البيانات الكنتيقيّة، خاصة في الحالات التي يتم فيها إزالة الأيونات من المحلول عبر عمليات توازن، مثل تكوين الأحماض الجزئية، تكوين المعقدات بين الأيونات المعدنية والليغندات، وتكوين الأملاح قليل الذوبان. لذا، فإن قياس التوصيل يمكن أن يُساعد في تحديد ثوابت التفكك الحمضي والقاعدي، وثوابت الاستقرار، وثوابت الناتج الذائب، وغيرها من الثوابت المهمة. يمكن الاطلاع على مزيد من التفاصيل في أي مرجع حديث عن الكيمياء الفيزيائية أو الكهروكيمياء.

١٣.٣ الأجهزة والأدوات INSTRUMENTATION

مكونات مقياس التوصيل الكهربائي:

يتألف من ثلاثة أجزاء رئيسية هي:

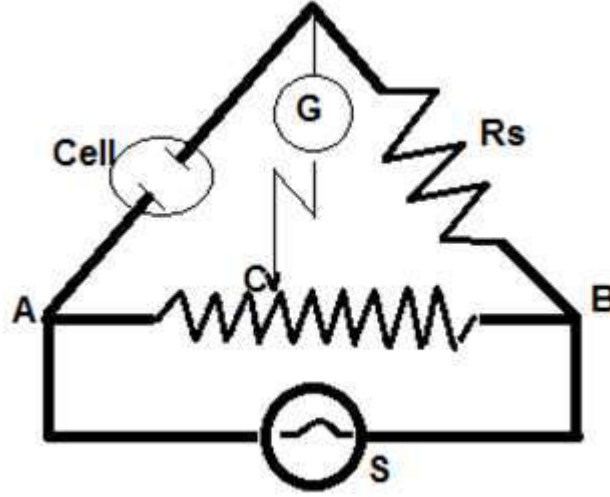
(١) **قنطرة المقاومة:** الموضحة بالشكل المقابل، حيث R_s مقاومة معلومة، S مصدر للتيار المتناوب بدل المستمر

لأنه يمنع تجمع الغاز على القطب ويزيل الاستقطاب، G جلفانومتر أو يستخدم مايكرومتر، $A-B$ سلك معدني له مقاومة

منتظمة ومثبت من طرفيه تدريج يمكن قراءة حركة المؤشر C على السلك، حيث يحرك المؤشر لحين أن يقرأ G تيار مقداره صفراً، وبذلك يكون:

$$\frac{R_{Cell}}{R_S} = \frac{R_{AC}}{R_{BC}}$$

ومن خلال طول AC & BC بدلاً عن R_{AC} & R_{BC} ، وإن R_S معلومة يمكن إيجاد مقاومة الخلية R_{Cell} والتي تساوي مقلوب المقاومة.



(٢) **خلية التوصيل:** مصنوعة من زجاج البايروكس وتحتوي على قطبين من البلاتين (مساحتها 1cm^2) ومتصلة بسلك من البلاتين، القطبين متقابلة البعد بينها 1cm ومكسو بأسود البلاتين لزيادة فاعليتها وتقليل الاستقطاب الناتج من التيار المتناوب، ولكل خلية ثابت الذي يساوي $\frac{d}{a} \text{Cm}^{-1}$.

(٣) **وسط قياس التوصيل (المحلول):** يكون أما مائي أو كحولي عند تعذر ذوبان المادة في الماء، إذن لابد من معرفة توصيل الوسط (الماء) لوحده ثم حذفه (طرح) من توصيل المحلول الالكتروليتي لمعرفة توصيل المادة فقط، وللقياس الدقيق يستخدم ماء خالي من الأيونات.

إستخدامات مقياس التوصيل:

يستخدم لإيجاد التركيز من خلال القياس المباشر للتوصيل أو من خلال المعايرة :

(١) **القياس المباشر:** ان العلاقة بين التركيز والتوصيل خطية لجميع الالكتروليات القوية ولكن ضمن مدى محدد، لذا يمكن إيجاد التركيز تحت درجة حرارة ثابتة، أما التركيز الأعلى فالتوصيل يقل بسبب القوى بين الايونات التي تعيق

حركتها، وتستخدم العلاقة التالية لذلك: $\Lambda_{Un} C_{Un} = \Lambda_S C_S$

أو العلاقة : $\Lambda_{Un} = 1000 \frac{K}{N}$

(٢) **المعايرة الحجمية:** تعيين نقطة الانتهاء في المعايرة بسبب الفرق بين توصيل المواد المتفاعلة (المُسحَحة والمُسحَحة) والناتج، حيث تعطي رسم بياني بشكل خطين مستقيمة متقاطعة عند نقطة الانتهاء (التي عندها يكون بشكل منحنى) بسبب فشل التفاعل في الاستمرار نحو الاكتمال المطلق.

ولغرض الحصول على القياس الدقيق لنقطة الانتهاء، يجب أن:-

- أ- جعل درجة الحرارة ثابتة اثناء المعايرة (لأن التوصيل يرتفع ٢% لكل درجة).
- ب- جعل تركيز المادة المضافة أكثر بعشرة أضعاف على الأقل من المادة المجهولة، لأن التوصيل المقاس لا يساوي التوصيل الحقيقي بسبب حجم المحلول المضاف ΔV :

$$\Delta L_{act.} = (V + \Delta V) L_{obs.}$$

حيث V حجم المحلول، فكلما كان ΔV صغير يكون التوصيل الحقيقي يساوي التوصيل المقاس، وبذلك ليس من الضروري الحصول على التوصيل الحقيقي بل القيم النسبية المقاسة بالاضافة لعدم الحاجة لمعرفة ثابت الخلية والتوصيل النوعي.

ولقياس التوصيل الكهربائي يوجد نوعان رئيسيان:

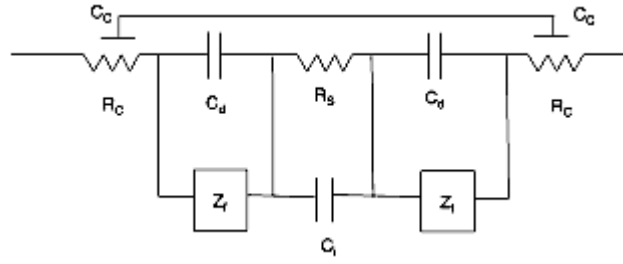
- (١) الأول، والأكثر استخدامًا، يستخدم زوجًا من الأقطاب المتلامسة، وغالبًا ما تكون من البلاتين، مغمورة في السائل المختبر فيه.
 - (٢) الثاني هو نوع من الأجهزة غير المتلامسة أو "بدون أقطاب" ويعتمد على التأثيرات التحريضية أو السعوية لقياس التوصيل.
- و يتضمن وصف كل نوع من الأجهزة، أمثلة تجارية لكل منهما، وأمثلة على التطبيقات.

أ. قياسات الأقطاب المغمورة Immersed Electrode Measurements

١. خلايا التوصيل Conductivity Cells

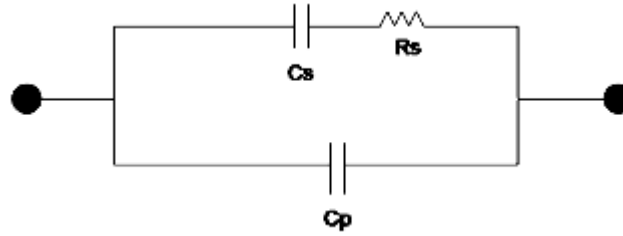
يمكن تمثيل خلية التوصيل بشكل تخطيطي بواسطة الدائرة المكافئة الموضحة في الشكل ٢. ومعظم القياسات تتم باستخدام قطبين لهما نفس المساحة السطحية الهندسية، وبالتالي الثابت الخلوي نفسه، $\emptyset$. والمسافة بين أقطاب، المنطقة، هي أيضاً بعد معروف. السعة والمقاومة لموصلات الخلية والاتصالات التي تُجرى بها تظهر كمكونات C_C و R_C ، على التوالي. ونظرًا لافتراض أن الأقطاب متطابقة، فإن سعات الطبقة المزدوجة C_d للأقطاب تعتبر متساوية. المقاومة الأومية للمحلول بين أسطح الأقطاب تُمثل R_S . والمكون السعوي بين الأقطاب، C ، يُدرج ليأخذ في الاعتبار خصائص العازل للمذيب الكلي. وأخيرًا، ممانعة فارادية تعتمد على التردد، Z_f ، والتي تشمل كل من مقاومة نقل الشحنة وممانعة واربور، تظهر لكل قطب. وعند إجراء اتصالات ذات مقاومة منخفضة بالخلية، عادةً يمكن تجاهل مساهمة C_C و R_C . أيضًا، يمكن تقليل التعقيدات التي تفرضها ممانعة فارادية عبر تصميم تجريبي مناسب. وعادةً، يتم قياس التوصيل عن طريق تطبيق جهد تيار متردد ثم قياس التيار. وعند الترددات العالية، يمكن تجاهل الفرع الدائري الذي يحتوي على Z_f لأنه يتغير عكس الجذر التربيعي للتردد. فالدائرة في الشكل ٢ يمكن تبسيطها إلى الدائرة في الشكل ٣. في هذا المخطط، تمثل C_P و C_S السعات المتوازية والمتسلسلة، على التوالي. R_S هو المقاومة الأومية للمحلول بين الأقطاب (^{٣٨٤}).

³⁸⁴ Coury, L. (1999). Conductance measurements part 1: theory. Current Separations, 18(3), 91–96.



الشكل ٢: المكافئ الإلكتروني لدائرة خلية التوصيل.

إذا تم تطبيق جهد تيار متردد، فإن التيار المتردد سيتدفق عبر R وفي نفس الوقت عبر C . إذا أمكن الحفاظ على C_p صغيرة، يمكن دراسة تأثير R_s بمفرده. في الممارسة، يمكن زيادة سعات الطبقة المزدوجة بشكل كبير عبر التبلور بالبلاتين، مما يزيد بشكل كبير من مساحة السطح الفعالة للأقطاب. ثم يصبح C_p مهمًا فقط مع المحاليل ذات المقاومة العالية (التوصيل المنخفض)، حيث يجب اختيار أقطاب كبيرة وقريبة لابقاء القياس ضمن النطاق. ولذلك، معظم الأجهزة التجارية لقياس التوصيل الكهربائي تعمل على تيار متردد. وبعضها يستخدم تردد التيار الكهربائي الحالي (٥٠ أو ٦٠ هرتز) للراحة؛ لكن، الترددات الأعلى تفضل مقاومة منخفضة للسعات المزدوجة، لذلك تتضمن العديد من الأجهزة مذبذبات مدمجة توفر إثارة (عادة) ١ أو ٢ كيلوهرتز عند ٥ فولت (RMS). الأقطاب الأكثر شيوعًا المستخدمة لقياس التوصيل تحتوي على خلايا ذات قطبين أو أربعة أقطاب.



الشكل (٣): النسخة المبسطة لدائرة خلية التوصيل الموضحة في الشكل ٢.

تستطيع سعات الطبقة المزدوجة أن تزداد بشكل كبير عن طريق البلورة، مما يزيد بشكل كبير من المساحة السطحية الفعالة للأقطاب. عندها، تصبح سعة C_p ذات أهمية فقط في المحاليل ذات المقاومة العالية (التوصيل المنخفض)، حيث يلزم اختيار أقطاب كبيرة وقريبة من بعضها البعض للحفاظ على القياس ضمن النطاق. لذلك، فإن معظم الأجهزة التجارية لقياس التوصيل الكهربائي تعمل على التيار المتردد (AC). بعض الأجهزة تستخدم تردد خط التيار الكهربائي (٥٠ أو ٦٠ هرتز) لسهولة الاستخدام؛ ومع ذلك، فإن الترددات الأعلى تفضل مقاومة منخفضة لسعات الطبقة المزدوجة، ولهذا السبب تتضمن العديد من الأجهزة مولدات اهتزاز مدمجة لتوفير الإثارة (عادة) بتردد ١ أو ٢ كيلوهرتز عند ٥ فولت (القيمة الجذرية المتوسطة). أكثر الأقطاب المستخدمة اتصالاً لقياس التوصيل الكهربائي تحتوي على خلايا ذات قطبين أو أربعة أقطاب.

الخلايا ذات القطبين Two-Electrode Cells

يوضح الشكل ٤ رسمًا مبسطًا لخلايا التوصيل ذات القطبين. بعض الخلايا مخصصة بشكل رئيسي لقياسات فيزيائية كيميائية دقيقة، في حين أن أخرى أكثر ملاءمة للاستخدام الروتيني أو للتحليل المقنوني. للعمل الدقيق، يجب أن تُحافظ

على الخلايا عند درجة حرارة ثابتة، حيث تزداد مقاومة التوصيل لمعظم المحاليل الإلكترونية بمعدل حوالي ٢% لكل كلفن (انظر الجدول ٢). تُصنع الخلايا بقيم خلايا مختلفة، تعتبر القيم ١.٠ و ٠.١ الأكثر فائدة على نطاق واسع. يُظهر الجدول ٤ القيم المناسبة لقيم الخلايا لمختلف نطاقات التوصيل (٣٨٥).

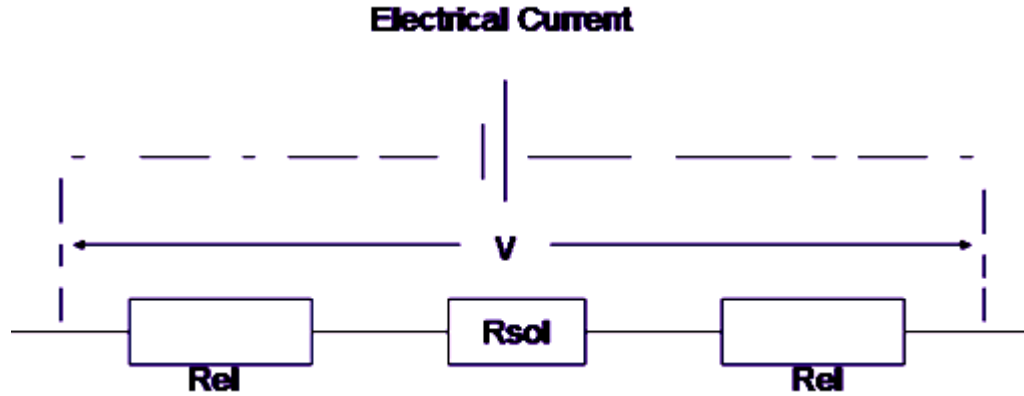
الجدول (٤):

ثوابت الخلية الموصى بها لمجالات التوصيلية المختلفة

ثابت الخلية (cm^{-1})	مدى التوصيلية ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
0.01	0.05 – 20
0.1	1 – 200
1.0	10 – 2000
10.0	100 – 20,000
50.0	1000 – 200,000

Source: ASTM (1992)

عادةً ما تصنع الأقطاب من البلاتين، رغم أن الجرافيت، التيتانيوم، والتنجستن يُستخدمون أحياناً أيضاً. يُفضل أن تكون أقطاب البلاتين مطلية بشكل دقيق من المعدن، والمعروفة باسم "الأسود البلاتيني". يمكن إنتاج هذه الطليّة في الموقع خلال بضع دقائق من التحليل الكهربائي في محلول حمض الكلوروبلاتينيك الذي يحتوي على كمية صغيرة من أسيتات الرصاص. يجب تكرار التحليل الكهربائي مع عكس القطبية بعد التبلور بالبلاتين، يجب حفظ الأقطاب في ماء مقطر.



الشكل ٤ : رسم تخطيطي لخلية توصيل ذات قطبين (تم إعادة رسمه من www.radiometer-analytical.com).

الخلايا ذات الأربعة أقطاب Four-Electrode Cells

تصميم الخلايا ذات الأربعة أقطاب المبتكر يقلل من مشكلة أخطاء الاستقطاب والتلوث. التقنية باستخدام هذه الخلايا، الموضحة في الشكل ٥، تقلل من تأثير الطلاء المقاوم للأقطاب الناتج عن ملوثات المحلول. الأقطاب الخارجية التي تنقل التيار تعمل بشكل مشابه لخلايا ذات قطبين، حيث تعتمد المقاومة المقاسة على المحلول بالإضافة إلى مقاومة أي طبقات قد تتكون على الأقطاب. يُعطى قانون أوم لهذه الحالة على النحو التالي:

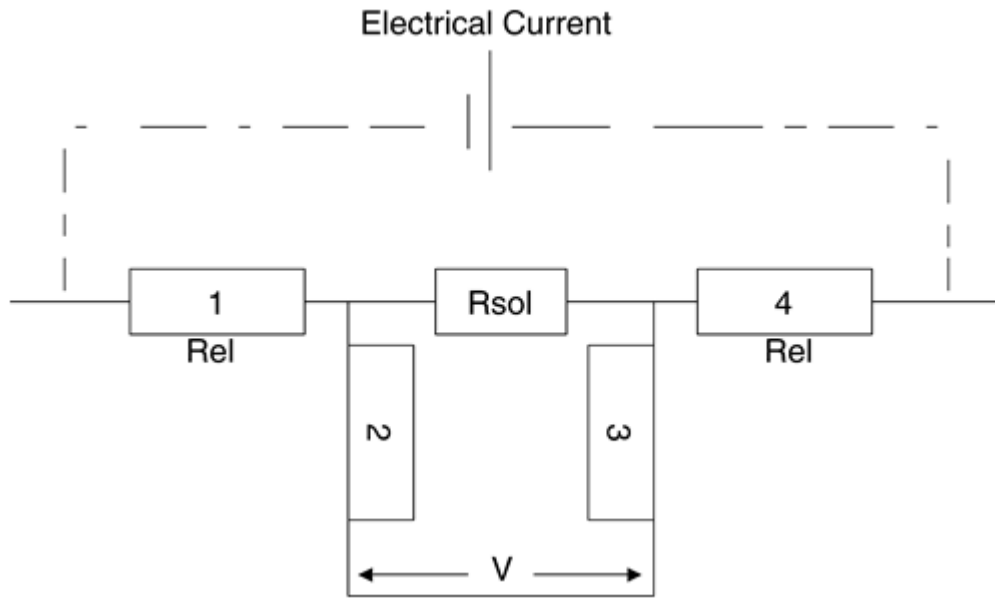
$$V = I(R_{\text{solution}} + R_{\text{coating}}) \quad (29)$$

³⁸⁵ ASTM D1125-91. (1992). Standard test methods for electrical conductivity and resistivity of water. In Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 11.01. American Society for Testing and Materials.

حيث إن V هو الجهد عبر الأقطاب و I هو التيار المار عبرها. وبالتالي، مع دائرة ذات قطبين، تكون المقاومة المقاسة (أو عكسها، التوصيل) هي مجموع مقاومة المحلول والطلاء. يُطبق التيار المتردد فقط على الحلقات الخارجية. مقاومة الطلاء على الأقطاب لا تؤثر على E_{VME} ، وهو الجهد المقاس بين الأقطاب الداخلية، لأنه لا يمر تيار عبرها. باستخدام قيمة التيار I المقاسة بشكل مستقل، يمكن حساب مقاومة المحلول من المعادلة (٢٩) والجهد المقاس بواسطة جهاز قياس الجهد:

$$R_{\text{solution}} = \frac{E_{VME}}{I} \quad (30)$$

ومن الضروري لكل من خلايا الأقطاب الثنائية والأربعة أن يكون مصدر الجهد من مصدر تيار متردد، حيث أن التيار المستمر قد يسبب تفاعلات إلكتروليزية غير مرغوب فيها واستقطاباً عند الأقطاب. تُدرج في الجدول ٥ مزايا وعيوب استخدام خلايا الأقطاب الثنائية والأربعة.



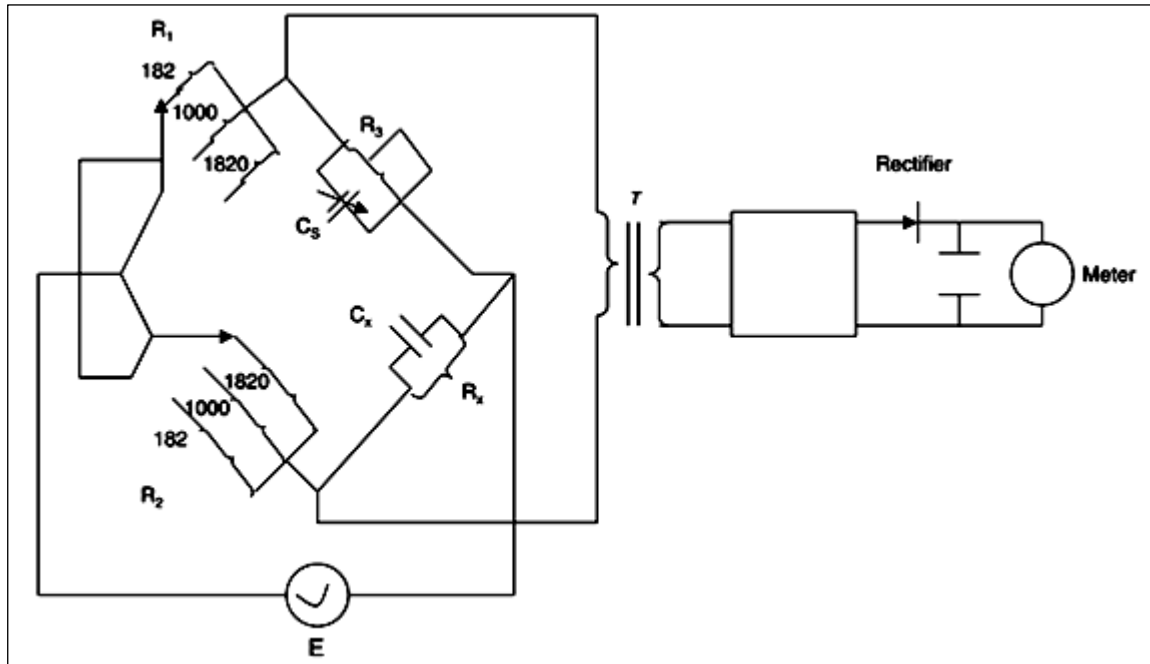
الشكل ٥: مخطط لخلية توصيل ذات أربعة أقطاب كهربائية (Redrawn from www.radiometer-analytical.com)

الجدول ٥: المزايا والعيوب لخلايا القطبين وخلايا الأقطاب الأربعة

المزايا	العيوب
خلية القطبين (Two-Electrode Cell)	
سهولة الصيانة	يجب وضع الخلية في مركز وعاء القياس لتجنب تأثيرات المجال
يمكن استخدامها مع مبدل العينات (بدون انتقال تلوث) – اقتصادية	لا تُستخدم إلا الخلايا التي لا تحتوي على جسر بين الصفائح
يُوصى بها للوسائط اللزجة أو العينات المعلقة	حدوث استقطاب في العينات عالية التوصيلية
يمكن معايرتها باستخدام معيار قريب من قيمة القياس، والدقة مضمونة عبر مجال يمتد لعقدتين	
خلية الأقطاب الأربعة (Four-Electrode Cell)	
خطية عبر مجال واسع جدًا من التوصيلية	غير مناسبة للعينات الصغيرة جدًا، عمق الغمر المطلوب ٣ – ٤ سم
إمكانية المعايرة والقياس في مجالات مختلفة	غير مناسبة للاستخدام مع مبدل العينات
يمكن أن تكون خلايا جريان أو غمر	
مثالية للقياسات عالية التوصيلية	
يمكن استخدامها للقياسات منخفضة التوصيلية إذا تم تعويض السعة الخلية	

٢. الدوائر الكهربائية Circuitry

الدائرة التقليدية لقياس المقاومة هي جسر ويتستون (الشكل ٦). تتكون دائرة الجسر من أربعة مقاومات، ومصدر جهد تيار متردد، وكاشف.



الشكل ٦: جسر ويتستون للتيار المتردد لقياس الموصلية. يسمح مفتاح الوضع ثنائي القطب

وثلاثي القطب باختيار قيم ٠.١ أو ١.٠ أو ١٠ كنسب مضروبة

في قراءات المقاومة المتغيرة R_3 (From Braunstein and Robbins (1971)).

وهذه الدائرة مناسبة جيدًا للا قياسات الساكنة، ولكن بما أن الجسر يجب أن يكون متوازنًا لإعطاء قراءة، فهي ليست قابلة للتطبيق بسهولة للقياسات المستمرة. يُستخدم جسر ويتستون لقياس قيم المقاومة المتوسطة (من 1Ω إلى $1M \Omega$). ومع ذلك، يختار مفتاح متعدد النقاط ذو زوجين بين عدة نطاقات (مع عرض نطاقين فقط، لكن قد يكون هناك أكثر).

في النماذج التجارية، يمكن تحقيق دقة بنسبة حوالي $+0.1\%$ (^{٣٨٦}). عند التوازن، عندما يُظهر المقياس حالة تعادل، يُمكن إثبات بسهولة أن مقاومة الخلية الاختبارية تُعطى بواسطة

$$R_x = \frac{R_1 R_3}{R_2} \quad (31)$$

أو أن الموصلية تُحسب بواسطة

$$L_x = \frac{R_2}{R_1 R_3} \quad (32)$$

لاحظ أن R هو مقاوم متغير معاير أو بنك مقاومات من عشرة أضعاف، بحيث أن قراءة توازنه، مضروبة في نسبة $R / R_1 / 2$ ، تعطي مقاومة الخلية الاختبارية مباشرة. في بعض الجسور، يُدرج مفتاح لتبديل مواضع R و R_x ، مما يسمح بقراءة على القرص (R_3 على) تتناسب مباشرة مع الموصلية بدلاً من المقاومة:

$$L_x = \frac{R_3}{R_1 R_2} \quad (33)$$

للحصول على نتائج دقيقة، من الضروري إدراج مكثف صغير متغير لإلغاء تأثيرات سعة الخلية، لأنه بدون ذلك لن يكون نقطة توازن الجسر حادة بما يكفي. نُشرت مناقشة مفصلة حول التأثير السعوي (الخاص بالمكثف) (^{٣٨٧}). تم تطوير عدد من الدوائر الإلكترونية لإعطاء خرج جهد متناسب مع الموصلية لعينة دون الحاجة لموازنة جسر. يُعد مثل هذا الجهاز ضروريًا للمراقبة المستمرة لتدفقات التيار؛ ومن أمثلة ذلك خرج كاشف للكشف عن الموصلية في الكروماتوغرافيا السائلة. كما أنه مفيد أيضًا في المعايرة الكوندكتوميترية مع تدفق مستمر للمواد أو reagents، حيث يُعرض إشارة الجهد مقابل الزمن على مسجل رسم بياني أو حاسوب (^{٣٨٨؛ ٣٨٩؛ ٣٩٠}). تم الإبلاغ عن جسر ذاتي التوازن يُدار بواسطة حاسوب دقيق (^{٣٩١}).

³⁸⁶ Nilsson, J. W., & Riedel, S. A. (2001). *Electric Circuits* (6th ed.). New Jersey: Prentice Hall, pp. 77–78.

³⁸⁷ Braunstein, J., & Robbins, J. D. (1971). Electrolytic conductance measurements and capacitive balance. *Journal of Chemical Education*, 48, 52–59.

³⁸⁸ Ahmon, M. (1977). One-chip conductivity meter monitors salt concentration. *Electronics*, 15, 132–133.

³⁸⁹ Daum, P. H., & Nelson, D. F. (1973). Bipolar current method for the determination of solution resistance. *Analytical Chemistry*, 45, 463–470.

³⁹⁰ Muha, G. M. (1977). A simple conductivity bridge for student use. *Journal of Chemical Education*, 54, 677.

³⁹¹ Kiggen, H. J., & Laumen, H. (1981). Self-balancing high-precision Wheatstone bridge for observing diffusion processes in electrolyte solutions. *Review of Scientific Instruments*, 52, 1761–1764.

الجدول ٦ الموصلية والمقاومة للماء النقي نظريًا

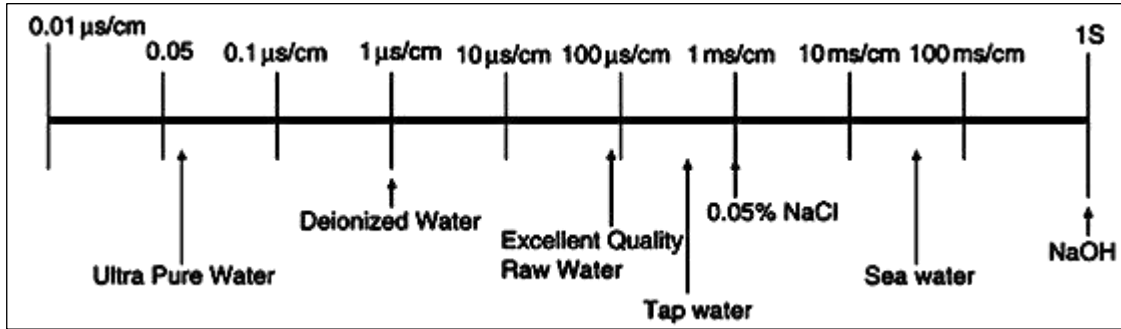
Table 6 Conductivity and Resistivity of Theoretically Pure Water

Temperature	Conductivity	Resistivity
(8C)	(μ S/cm)	(M Ω /cm)
0	0.01162	86.09
25	0.0550	18.18
50	0.1708	5.855
75	0.4010	2.494
100	0.7768	1.287

Source: Light (1997), Morash et al. (1994), Thornton and Light (1989).

٣. الأدوات التجارية Commercial Instruments

تتوفر أدوات قياس الموصلية التجارية على شكل أجهزة قياس، مسبارات، وأجهزة استشعار. الغالبية العظمى من الأدوات في سوق اليوم لقياس الموصلية الكهربائية الأيونية هي وحدات إلكترونية مكتفية ذاتيًا مزودة بشاشة رقمية. تشمل أدوات الطراز العالي مسبار قياس درجة الحرارة وتعويض درجة الحرارة التلقائي استنادًا إلى مدى قيمة معامل الحرارة. كما قد تتوفر خيار عرض درجة حرارة المحلول. عادةً ما يُسمح بإدخال الثابت الخلوي الخاص بالخلية المستخدمة، بحيث تكون القراءات المعروضة قابلة للتعبير عنها مباشرة بوحدة السيمنز لكل سنتيمتر. وبعض الأدوات تقدم اختيار ترددات تشغيل، مع ترددات منخفضة للمحاليل ذات الموصلية المنخفضة، حيث تكون الثوابت الخلوية منخفضة (مثل ٠.١ سم^{-١})، مما يتطلب سعة بين الأقطاب أعلى.



الشكل ٧ : نطاقات التوصيل النوعية لبعض الحلول النموذجية

(Compiled from Ewing (1985) and www.analyzer.com).

١٣.٤ التطبيقات Applications

واحدة من أكثر تطبيقات الموصلية شيوعًا هي قياس الأيونات في مصادر المياه. يوضح الشكل التوصيلات النوعية لمجموعة من المواد. والماء نفسه موصل ضعيف جدًا؛ حيث تبلغ موصليته النوعية بسبب التفكك إلى أيونات H_3O^+ و OH^- عند درجة حرارة $25^\circ C$ حوالي $0.055 \mu S/cm$ (392 ؛ 393 ؛ 394). يمكن إنتاج ماء بهذه النقاء النظري

³⁹² Light, T. S. (1997). Measurement of electrolytic conductance. In G. W. Ewing (Ed.), *Ewing's Analytical Instrumentation Handbook** (2nd ed., pp. 1099–1122). New York: Marcel Dekker Inc

³⁹³ Morash, K. R., Thornton, R. D., Saunders, C. C., Bevilacqua, A. C., & Light, T. S. (1994). Measurement of the resistivity of high-purity water at elevated temperatures. **Ultrapure Water**, 11(9), 18.

باستخدام مواد تبادل أيوني من نوع نووي متوفرة تجاريًا. يُستخدم على نطاق واسع في صناعات أشباه الموصلات والطاقة والصيدلة. قياس الموصلية حساس للغاية لآثار الشوائب الأيونية الدقيقة. وجود ١ جزء في المليار (١ ملغم/لتر) من كلوريد الصوديوم سيزيد الموصلية بنسبة ٤٪ من ٠.٠٥٥٠ إلى ٠.٠٥٧١ $\mu S/cm$ عند $25^\circ C$. والمقاومة الكهربائية، التي تعد الوحدة الأكثر استخدامًا لقياس المياه فائقة النقاء، ستخف ب شكل مماثل من ١٨.٢ إلى $17.5 M \Omega /cm$ عند $25^\circ C$. الماء المقطر أو المزيل للأيونات العادي الذي تبلغ موصليته حوالي $1 \mu S/cm$ لا يقترب من هذا النقاء. تظهر في الجدول ٦ موصلية ومقاومية المياه فائقة النقاء عبر مدى درجة حرارة $0-100^\circ C$. ويقدم الجدول ٧ موصلية أنواع مختلفة من المياه عند $25^\circ C$.

الجدول ٧ موصلية أنواع مختلفة من الماء عند $25^\circ C$ درجة مئوية

Table 7 Conductivity of Different Types of Water at 25C

Water	$\mu S/cm$
Ultrapure water	0.055
Distilled water	0.5–5
Rain water	20–100
Mineral water	50–200
River water	250–800
Tap water	100–1500

Source: www.topac.com/conductivitypro_bes.html.

غالبًا ما يُزود معدات تنقية المياه بمراقبات للموصلية يمكن تكوينها لإيقاف جهاز التقطير أو بدء عملية تجديد سرير تبادل الأيونات في جهاز إزالة المعادن إذا زادت الموصلية جدًا. ويمكن أيضًا إجراء التحليل الكمي للعديد من الأحماض والقواعد والأملاح الشائعة بسرعة باستخدام قياسات الموصلية. يُعد الجدول ٨ تجميعًا موسعًا للموصلية المكافئة عبر مدى التركيزات المفيدة عادة (10^{-3}). يُستخدم هذا الجدول بالتزامن مع الثابت $G = k/\phi$ والمعادلة (٣)، للسماح بحساب دقيق لتركيز العديد من المحاليل الأيونية الثنائية الأكثر شيوعًا. تظهر محاليل الإلكتروليتات القوية زيادة تقريبًا خطية في الموصلية مع التركيز حتى حوالي ١٠٪ أو ٢٠٪ بالوزن. عند تراكيز أعلى، تنخفض الموصلية مرة أخرى، بسبب تفاعلات مثل التفاعلات المعقدة، تكوين الثنائيات أو البوليمرات الأعلى، أو زيادة اللزوجة. ويوضح الشكل ٨ العلاقة بين الموصلية والتركيز لبعض الذوائب النموذجية. ويمكن أن تكون قياسات الموصلية مفيدة في متابعة حركية التفاعلات التي تتضمن تغييرًا في المحتوى الأيوني أو الحركة الأيونية. على سبيل المثال، راجع تقرير كوين وشاباغا (١٩٧٣) (10^{-3}) عن حركية سلسلة من التفاعلات التحلل المائي. استخدم كيجن ولاومن (١٩٨١) (10^{-3}) قياسات مماثلة لمراقبة عمليات الانتشار في المحلول.

³⁹⁴ Morash, K. R., Thornton, R. D., Saunders, C. C., Bevilacqua, A. C., & Light, T. S. (1994). Measurement of the resistivity of high-purity water at elevated temperatures. *Ultrapure Water**, 11(9), 18.

³⁹⁵ MacInnes, D. A. (1951). *The Principles of Electrochemistry*. New York: Dover, p. 339.

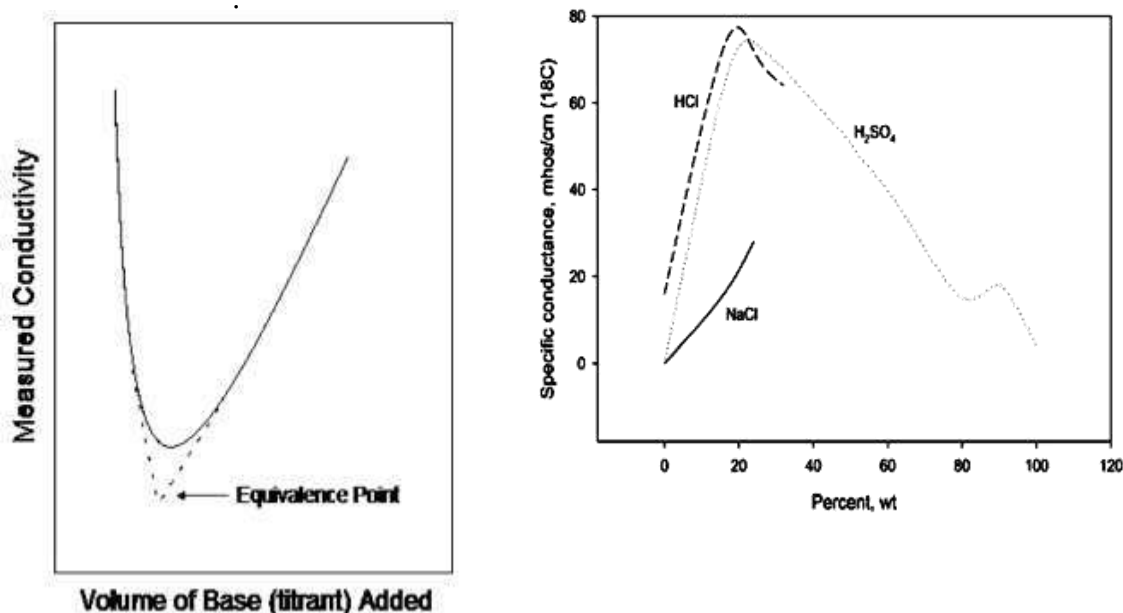
³⁹⁶ Queen, A., & Shabaga, R. (1973). A simple automatic conductance bridge for measuring the rates of chemical reactions in solution. *Review of Scientific Instruments*, 44, 494–496.

³⁹⁷ Queeney, K. M., & Downey, J. E. (1986). Applications of a microprocessor-based electrodeless conductivity monitor. *Advanced Instruments*, 41(Pt 1), 339.

١٣.٥ طرق التحليل

١٣.٥.١ التحليل باستخدام التسحيح الكوندكتوميترية Conductometric Titrimetry

التحليل بواسطة التسحيح الكوندكتوميترية يُعد تطبيقاً واسعاً للتفاعلات التي تتضمن أيونات. يوضح الشكل ٩ مثالاً على نوع المنحنى الناتج عن معايرة حمض قوي مع قاعدة قوية. ويمكن إجراء أي نوع من المعايرة بطريقة التوصيلية إذا حدث تغيير جوهري في التوصيلية قبل وبعد نقطة التكافؤ أو بعدها. تم استخدام التسحيح الكوندكتوميترية في معايرات الحمض-القاعدة، والترسيب، وتكوين المركبات، وعمليات الإزاحة.



الشكل ٨ التوصيل مقابل التركيز لبعض الإلكتروليتات المختارة. الشكل ٩ معايرة حمض قوي مع قاعدة قوية.

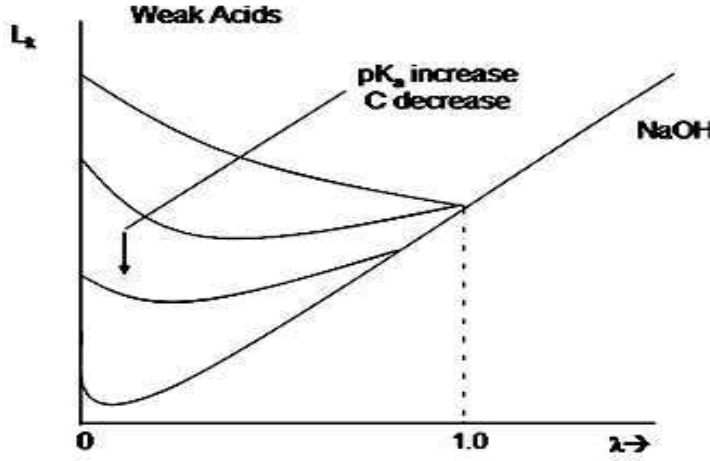
الجدول ٨ الموصلية المكافئة لبعض الإلكتروليتات عند ٢٥ درجة مئوية

Table 8 Equivalent Conductances of Some Electrolytes at 25°C

Electrolyte	Concentration (M)							
	0.0000	0.0005	0.001	0.005	0.01	0.02	0.05	0.10
NaCl	126.45	124.50	123.73	120.65	118.51	115.76	111.06	106.74
KCl	149.86	147.81	146.95	143.55	141.27	138.34	133.37	128.96
LiCl	115.03	113.15	112.4	109.4	107.32	104.65	100.11	95.86
HCl	426.16	422.74	421.36	415.80	412.00	407.24	399.09	391.32
NH ₄ Cl	149.7	—	—	—	141.28	138.33	133.29	128.75
KBr	151.9	—	—	146.09	143.43	140.48	135.68	131.39
KI	150.3	—	—	144.37	142.18	139.45	134.97	131.11
NaI	126.94	125.36	124.25	121.25	119.24	117.0	112.79	108.78
NaO ₂ CCH ₃	91.0	89.2	88.5	85.72	83.76	81.24	76.92	72.80
NaO ₂ CCH ₂ CH ₃	85.92	84.24	83.54	80.90	79.05	76.63	—	—
NaO ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₃	82.70	81.04	80.31	77.58	75.76	73.39	69.32	65.27
KNO ₃	144.96	142.77	141.84	138.48	132.82	132.41	126.31	120.40
KHCO ₃	118.00	116.10	115.34	112.24	110.08	107.22	—	—
AgNO ₃	133.36	131.36	130.51	127.20	124.76	121.41	115.24	109.14
NaOH	248	246	245	240	237	233	227	221

Source: MacInnes (1951).

نادراً ما يُستخدم التحليل التوصيلي الكوندكتوميترى في معايرات الأكسدة والاختزال لأنه لا يمكن تحقيق الظروف اللازمة لذلك. يجب إبقاء تركيز الإلكتروليتات التي لا تشارك في تفاعل المعايرة منخفضاً للحفاظ على انخفاض الموصلية الخلفية وتحسين الحساسية. عادة ما يتم رسم الموصلية (G ك ميكروسيمنز/سم) مقابل معامل المعايرة I ، وهو درجة التحول. في حالة الأحماض والقواعد القوية، يظهر رسم G مقابل I خطوطاً مستقيمة ذات ميل موجب وسالب، حيث يتقاطع هذان الميلان عند نقطة التكافؤ. أما عند معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية، فإن نوعية الرسم تختلف. أحياناً يكون من الصعب تمييز نقطة التكافؤ على هذه الرسوم، خاصة عند تراكيز منخفضة من الحمض ذات قيم pK_a عالية. في هذه الحالات، تقع المنحنيات أدنى وتبدأ في الارتفاع عند قيم I أصغر، مما يجعل نقطة الانعطاف أصعب في التمييز (انظر الشكل ١٠).



الشكل ١٠ : المعايرة التوصيلية للأحماض الضعيفة

مثال : باستخدام جدول التوصيلية ، احسب الموصلات المولية لمحاليل كلوريد البوتاسيوم، وحمض الهيدروكلوريك، وكلوريد الباريوم عند التخفيف اللانهائي.

الحل:

$$\Lambda^\circ(\text{KCl}) = \Lambda^\circ(\text{K}^+) + \Lambda^\circ(\text{Cl}^-)$$

$$\Lambda^\circ = (73.5 + 76.3) \times 10^{-4} = 149.8 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda^\circ(\text{HCl}) = \Lambda^\circ(\text{H}^+) + \Lambda^\circ(\text{Cl}^-)$$

$$\Lambda^\circ = (349.8 + 76.3) \times 10^{-4} = 426.1 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda^\circ(\text{BaCl}_2) = \Lambda^\circ(\text{Ba}^{2+}) + 2 \Lambda^\circ(\text{Cl}^-)$$

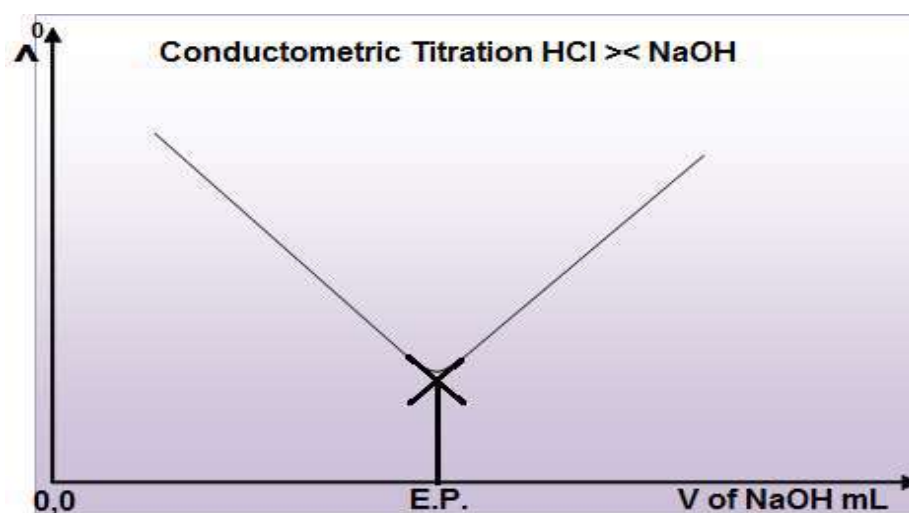
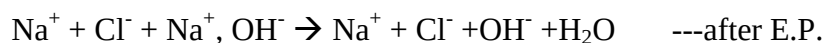
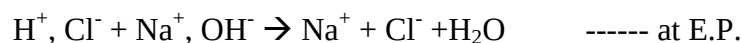
$$\Lambda^\circ = (127 + 2 \times 76) \times 10^{-4} = 279 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

١٣.٥.٢ المعايرات التوصيلية Conductometric Titrations

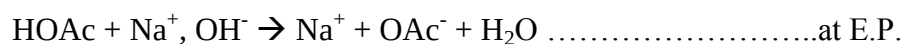
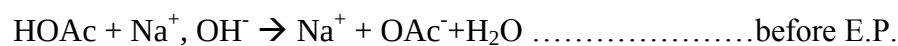
تتمثل إحدى أكثر تقنيات التحليل الكهربائي شيوعاً في متابعة تفاعل المعايرة توصيلياً. على سبيل المثال، معايرة حمض الهيدروكلوريك بهيدروكسيد الصوديوم. في البداية، تكون توصيلية محلول حمض الهيدروكلوريك ناتجة عن أيونات H_3O^+ وأيونات الكلوريد. عند إضافة محلول المعايرة، يتم استبدال أيونات H_3O^+ بأيونات Na^+ ، وبما أن التوصيلية الأيونية المولية لـ Na^+ أقل بكثير من توصيلية H_3O^+ (انظر الجدول 8)، فإن توصيلية المحلول تنخفض. من ناحية أخرى، بعد نقطة التكافؤ، تتم إضافة كمية زائدة من $NaOH$ ، وبما أن التوصيلية الأيونية المولية لـ OH^- كبيرة جداً، فإن توصيلية المحلول ترتفع مرة أخرى. ترجع توصيلية المحلول، بالطبع، إلى جميع الأيونات الموجودة. وتستخدم معايرة التعادل بالإضافة للترسيب فقط في هذا النوع من القياس :

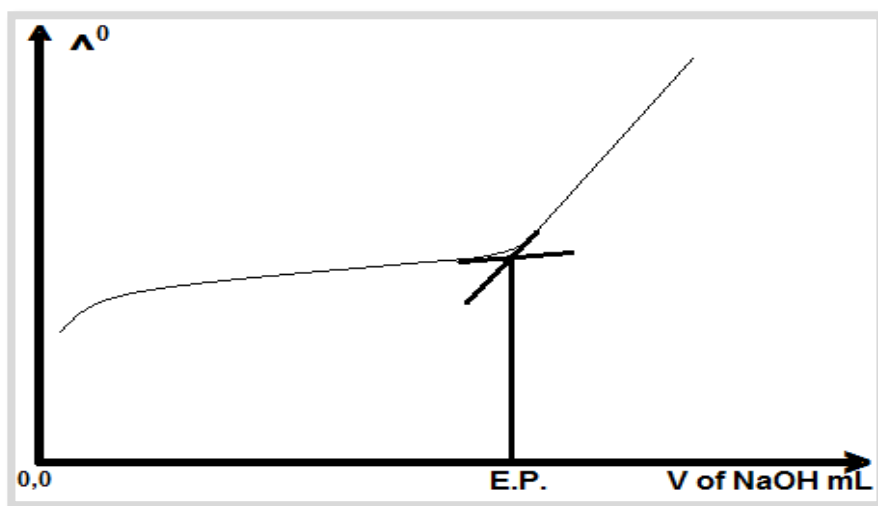
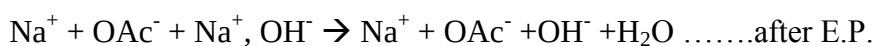
(١) **معايرة التعادل:-** إن قيم التوصيل لأيونات H^+ & OH^- عالية جداً مقارنة مع الأيونات الأخرى.

أولاً:- معايرة حمض قوي مع قاعدة قوية: في البداية يظهر محلول HCl توصيل عالي بسبب توصيل $\lambda_{H^+}^0$ وخلال عملية المعايرة وإضافة $NaOH$ تستبدل أيونات H^+ بأيونات Na^+ فيقل التوصيل للمحلول وعند نقطة الانتهاء يكون تركيز H^+ & OH^- أقل ما يمكن فيصبح توصيل المحلول أقل ما يمكن لأنه يحتوي على Na^+ & Cl^- فقط، وبعد نقطة الإنتهاء وإضافة $NaOH$ يزداد توصيل المحلول بسبب زيادة تركيز أيون OH^- والتي لها توصيل عالي مقارنة مع الأيونات السالبة الأخرى.



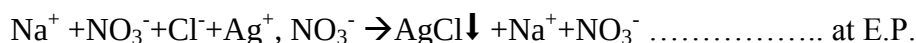
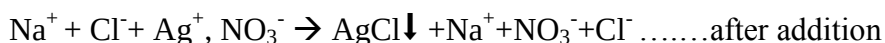
ثانياً:- معايرة حمض ضعيف ضد قاعدة قوية: يظهر محلول $HOAc$ توصيل منخفض بسبب عدم تأينه بصورة تامة (جزئي)، وخلال المعايرة وإضافة $NaOH$ تزداد التوصيل تدريجياً بسبب أيون OAc^- & Na^+ المتكونة وعند نقطة الانتهاء تزداد التوصيل بصورة كبيرة بسبب زيادة أيون OH^- :





ثالثاً:- قاعدة ضعيفة ضد حمض قوي: تشبه المعايرة السابقة بسبب عدم تأين القاعدة الضعيفة، فتظهر التوصيل منخفضة في البدء وتزداد تدريجياً عند إضافة HCl بسبب تكون أيونات NH_4^+ & Cl^- وبعد نقطة الانتهاء تزداد التوصيل بصورة كبيرة بسبب زيادة تركيز أيون H^+ .

(٢) معايرة الترسيب: يعتمد على طبيعة الناتج (الراسب) غير أيوني، فيقل التوصيل بعد إضافة العامل المرسب إلى نقطة الانتهاء بعدها تزداد التوصيل بصورة كبيرة، والمنحنى يشبه منحنى حمض قوي ضد قاعدة قوية:



علاقة التوصيل (L) مع التركيز المولاري (M) في المحلول هي:

$$L = B \sum C_i \lambda_i Z_i$$

أي التوصيل يتناسب طردياً مع مجموع حاصل ضرب تركيز الأيون (C_i) في التوصيل المكافئ للأيون في شحنته (Z_i)، وثابت التناسب (B) يمثل حجم وشكل الخلية.

١٣.٥.٣ كروماتوجرافيا الأيونات Ion Chromatography

يتم استخدام كاشفات الموصلية بشكل روتيني مع كروماتوجرافيا تبادل الأيونات وأنواع الكروماتوجرافيا المماثلة، بما في ذلك كروماتوجرافيا الأيونات (IC). تطور هذا الأداة التحليلية خلال العقود الأخيرة، وقد ثبت بسرعة مكانتها الرئيسية في أجهزة التحليل. يمكن استخدام IC لتحليل الكلوريد، والنترات، والكبريتات، والكربونات الهيدروجينية في مياه الشرب والمياه في الغلايات؛ والنترات في المنتجات الغذائية؛ والفلوريد في معجون الأسنان؛ والأمونيا،

والبوتاسيوم، والنترات، والفوسفات في التربة والأسمدة؛ والبروميد، والكبريتات، والثيوسلفات في أحواض التصليب، والصوديوم والبوتاسيوم في سوائل الجسم ومحاليل التسريب (٣٩٨؛ ٣٩٩).

تمكنت شركة *Dionex* مؤخراً من كشف أيونات البيركلورات في الماء أيضاً. كما يتضح، أن التطور اللاحق وسع تطبيقات *IC* لتشمل تحليل الأيونات غير العضوية فقط، بل الأيونات العضوية أيضاً، مثل الأحماض الموجودة في عصائر الفواكه (مثل حمض الستريك).

تعد كروماتوجرافيا الأيونات (*IC*) شكلاً خاصاً من الكروماتوجرافيا السائلة (الموضحة في فصل آخر)، ولذلك يمكن استخدام معدات *HPLC* الحديثة، مع الملحقات المناسبة، في تحليل *IC*. تم الإبلاغ عن *IC* لأول مرة بواسطة سمول وآخرين (١٩٧٥) (٤٠٠). يوضح الشكل ١١، بشكل تخطيطي، ترتيب الأجزاء في جهاز الكروماتوجرافيا الأيونية النموذجي.

يدرج الجدول ٩ الأربع فئات الرئيسية للمركبات التي يمكن تحليلها بواسطة *IC*.

الجدول ٩: المركبات القابلة للتحليل الكروماتوجرافي

Table 9: Compounds Amenable to Chromatographic Analysis

الكواشف أو المكشافات الأساسية	أمثلة	الفئة الرئيسية
التوصيلية، الأمبيرومترية	الكبريتات، الكبريتيت، الثيوسلفات، الكبريتيد، النترات، النتريت، البورات، الفوسفات، الهيبوفوسفيت، البيروفسفات، ثلاثي بولي كبريتات، ثلاثي ميتافوسفات، السيلينات، السيليت، الزرنيخات، الزرنيخيت، الكلوريت، البيركلورات، الكلورات، الهيبوكلوريت، الكربونات، السيانييد، الفلوريد، البروميد، الهاليدات الأخرى، البوتاسيوم، الصوديوم	غير العضوية (Inorganics)
التوصيلية، اللونية	القلويات، القلويات الترابية، الذهب (أحادي وثنائي)، البلاتين، الفضة، البلاديوم، الحديد (ثنائي وثنائي)، النحاس، النيكل، القصدير، الرصاص، الكوبالت، المنغنيز، الكاديوم، الكروم، الألمنيوم	الفلزات (Metals)
التوصيلية، الأمبيرومترية، التألق	الأحماض العضوية (مثل حمض الستريك)، الأمينات، الأحماض الأمينية، الكربوهيدرات، الكحولات، السكرين، السكريات، المواد الفعالة سطحياً (أنيونية أو كاتيونية).	العضوية (Organics)

Source: Franklin (1985) and Meyer (1997).

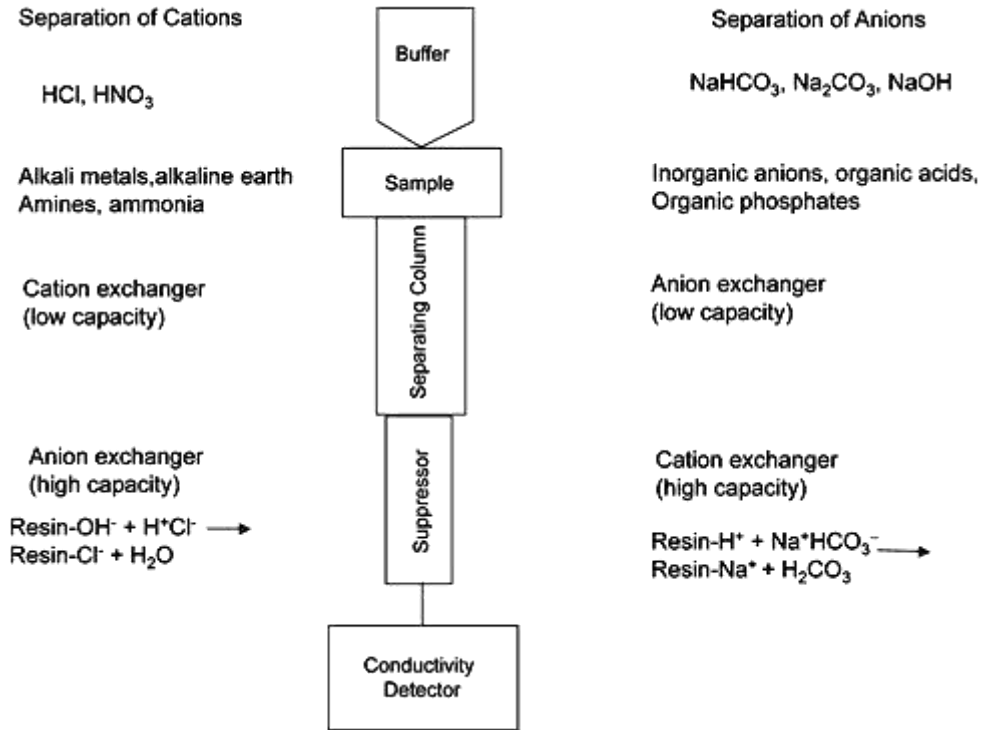
³⁹⁸ Franklin, G. O. (1985). Development and applications of ion chromatography. *American Laboratory*, 17(6), 65–80.

³⁹⁹ Meyer, V. (1997). Ion chromatography. In *Practical High-Performance Liquid Chromatography* (2nd ed., pp. 190–196). New York: John Wiley.

⁴⁰⁰ Small, H., Stevens, T. S., & Bauman, W. C. (1975). Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection. *Analytical Chemistry*, 47, 1801.

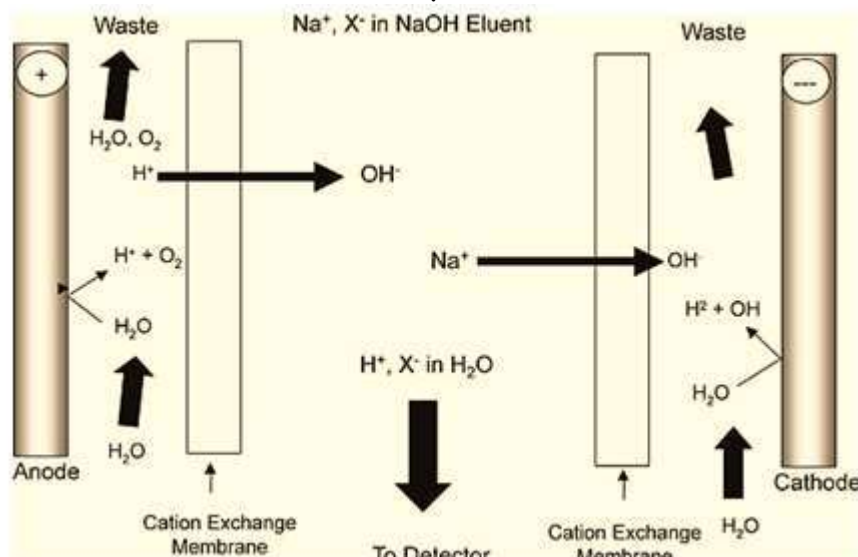
والمساهمة الفريدة لهؤلاء الباحثين كانت في استخدام "عمود القمع" (السوبرسرور)، وهو عمود تبادل أيونات ثانٍ يتفاعل مع الأيونات الموجودة في المذيب. كما استخدموا خلية موصلية صغيرة الحجم وحساسة كمستشعر لقياس الأيونات الموصلة فقط في العينة. الموصلية قياس غير محدد، ولا يمكنها التمييز بين أيونات المذيب والعينة. يمكن تحقيق حساسية في نطاق mg/L (ppb). يمكن الكشف عن الأيونات غير العضوية باستخدام إما القمع الكيميائي أو الإلكتروني. ويوضح مبدأ القمع الكيميائي للموصلية الخلفية، الناتجة عن العوازل ومحاليل الأملاح الأخرى المستخدمة كوسيط متحرك. لا يكون القمع الكيميائي ضروريًا دائمًا. إذا كانت الخلفية منخفضة، يمكن استخدام IC بدون قمع؛ ومع ذلك، فإن حدود الكشف عادةً تكون أعلى.

يتم تعويض التيار إلكترونيًا (e^-). ومع ذلك، فإن الضوضاء أعلى مقارنةً بالتحكم الكيميائي. كما يتطلب استقرار درجة الحرارة اهتمامًا خاصًا حتى لا يتغير حركة الأيونات. يُفضل استخدام هذه الطريقة عندما لا تكون الحساسية مشكلة، لأن العمل باستخدام عمود واحد يبسط الطريقة. يتم إجراء تحديدات الكاتيونات بطريقة مشابهة، باستخدام راتنج تبادل الكاتيونات في عمود الفصل. يتم إزاحة كاتيونات العينة باستخدام حمض قوي، والذي يُزال بدوره في عمود القمع باستخدام راتنج تبادل الأنيونات على شكل هيدروكسيد.



– الشكل ١١: إعداد جهاز الكروماتوجرافيا الأيونية النموذجي. [مقتبس من Meyer (1997)].

401 Haddad, P. R., Jackson, P. E., & Shaw, M. J. (2003). Developments in suppressor technology for inorganic ion analysis by ion chromatography using conductivity detection. *Journal of Chromatography A*, 1000, 725–742.

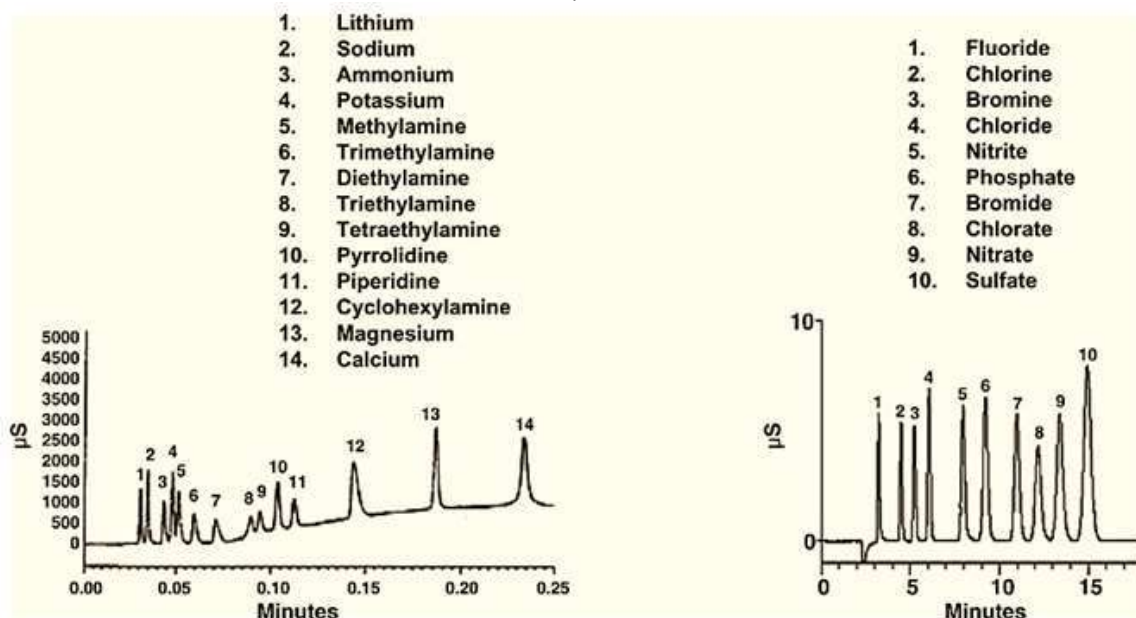


– الشكل ١٢: مبادئ التحكم الكيميائي. [مُعَاد رسمه من (Haddad et al. (2003)].

يُعد التوصيل الكهربائي أكثر كاشف يُستخدم في تقنية الكروماتوجرافيا الأيونية (IC). وقد تم إجراء العديد من التحسينات في تصميم الخلايا ودائرة الكاشف، مدفوعةً بحاجة هذه الطريقة التحليلية الجديدة. تشمل هذه التحسينات تصغير حجم الخلية، وتحسين تقنيات التحكم والتثبيت الإلكتروني، وتحسين التحكم في درجة الحرارة وتنظيمها. أحد أحدث التطورات في جهاز الكروماتوجرافيا الأيونية هو تطوير نظام بدون مواد كيميائية داخلية (*reagent-free* IC). لم يعد من الضروري إعداد المذيبات المستخدمة في المرحلة المتحركة، حيث يعتمد النظام على المياه المعمّاة فقط. يتم تصنيع المذيبات اللازمة للفصل بواسطة مولد المذيبات (*eluent generator*)، والذي يكون مرتبطاً بمثبط الذات التجديد (*self-regenerating suppressor*). يعتمد نوع المذيب الذي يُنتج على نوع الأيونات المراد فصلها، حيث يُستخدم KOH للفصل بين الكاتيونات وMSA للفصل بين الأنبيونات. بالإضافة إلى النظام الخالي من المواد الكيميائية، تواصل شركة Dionex تطوير أشكال جديدة من المثبطات، مثل المثبط الكهروكيميائي Atlas *Electrolytic Suppressor*، والمثبط الذاتي التجديد SRS—Ultra، والمثبط الميكروغشاء MMS III، ومثبط استبعاد الأيونات الأنبيونية AMMS-ICE. تم تقديم مناقشة لهذه التحسينات (المثبطات) وغيرها المتعلقة بالتقنية في عدة أوراق مراجعة (٤٠٢، ٤٠٣).

⁴⁰² Lopez-Ruiz, B. (2000). Advances in the determination of inorganic anions by ion chromatography. *Journal of Chromatography A*, 881(1–2), 607–621.

⁴⁰³ Hatsis, P., & Lucy, C. A. (2003). Improved sensitivity and characterization of high-speed ion chromatography of inorganic ions. *Analytical Chemistry*, 75, 995–1001.



– الشكل ١٣ : كروماتوغرافيات لمعايير الكاتيونات والأنيونات غير العضوية.

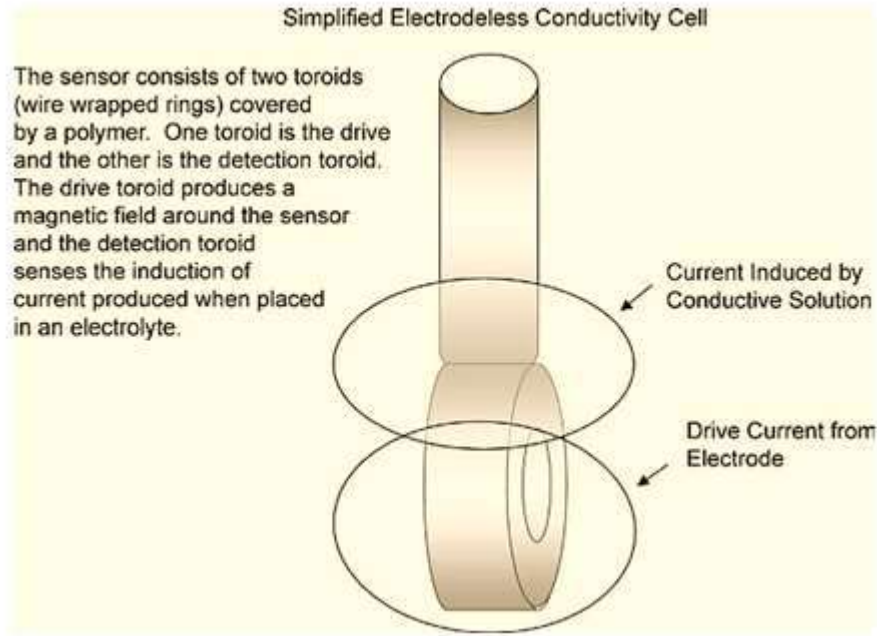
١٣.٥.٤ القياسات غير التلامسية (غير المتصلة) الكهربائية *Electrodeless (Noncontacting) Measurements*

يمكن قياس التوصيل الكهربائي بدون وجود اتصال مادي بين المحلول وأي موصل معدني. يتم نقل المعلومات من المحلول إلى الدوائر الإلكترونية الحسية عن طريق الحث الكهرومغناطيسي. تتوفر تقنيتان: التردد العالي (تيار متردد بتردد راديوي) أو التردد المنخفض. في التقنية الأولى من هاتين التقنيتين، يتم إحاطة خلية العينة، المصنوعة من الزجاج أو البلاستيك، بشريطين معدنيين ملتصقين على الزجاج ومنفصلين عن بعضهما ببضعة ملليمترات. يُشكّل الشريطان قطبي مكثف، مع عازل من الزجاج. هذا المكثف صغير من حيث السعة بالفاراد الميكروي، ولكنه يوفر مقاومة منخفضة جدًا عند التردد الراديوي. يُرمز إلى ذلك (كما في الشكل ٢) بمجموع ساعات الطبقة الثنائية. يمر التيار عالي التردد بسهولة عبر هذه المقاومات، ولكن في الوقت نفسه، تصبح مقاومنا السلسلة، RC ، في حالة لانهاية تقريبًا (أي دائرة مفتوحة). وبهذه الطريقة، تصبح مقاومة الخلية هي المقاومة المطلوبة R ، متوازية مع السعة الصغيرة جدًا C . يُطلق على هذا النهج أحيانًا اسم "القياس بالتذبذب" (*oscillometry*)، وقد تم تناوله بشكل موسع من قبل *Pungor*، وتتوفر عدة أجهزة قياس في السوق (٤٠٤).

تصميم الخلية

لقد أصبح الأسلوب منخفض التردد (٢٠–٥٠ كيلوهرتز) لقياس التوصيل الكهربائي غير المتصل، والذي يُطلق عليه أحيانًا "التوصيل التحفيزي"، شائعًا بشكل خاص في العمليات الكيميائية وتطبيقات الحلول الصناعية. يستخدم هذا النظام مسبارًا يتكون من حلقتين حلقتين مغلفتين ومقربتين من بعضهما البعض، كما هو موضح في الشكل ١٤.

⁴⁰⁴ Pungor, E. (1965). *Oscillometry and Conductometry*. Oxford: Pergamon.

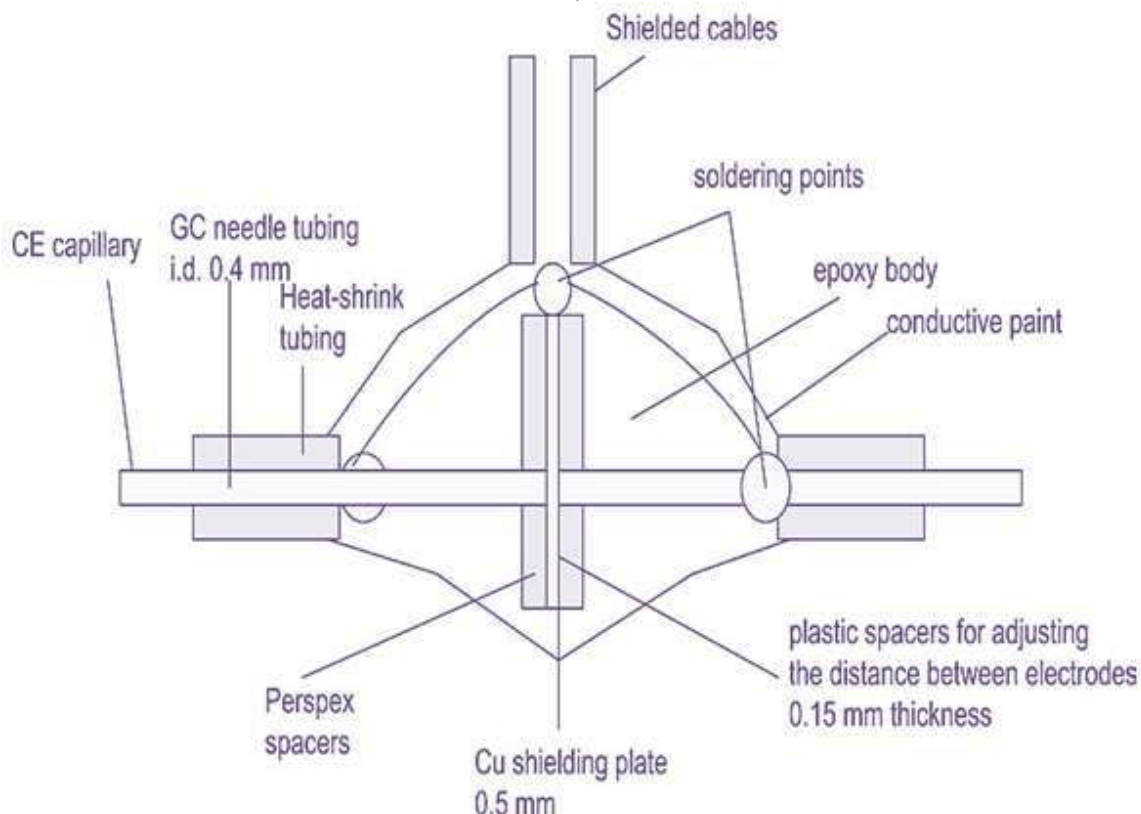


الشكل ١٤: تمثيل مبسط لدائرة قياس التوصيل الكهربائي غير المتصل. [من (Light 1997)].

تولّد الحلقة الأولى حقلاً كهربائياً متردداً في المحلول، بينما تعمل الثانية كمستقبلٍ لالتقاط إشارة من الحقل. يتكون قلب المحول من المحلول نفسه. تعتمد كفاءة انتقال التيار المتردد من الملف الابتدائي إلى الثانوي على موصلية المحلول. توجد عدة تكوينات ممكنة لهذا النظام، وأحدها مصمم للغمر. تُغطّى الحلقات برغوفوران مقاوم كيميائياً أو مادة بلاستيكية حرارية عالية التحمل. عادةً، فإن الرواسب أو الطلاءات التي تلتصق بهذه المجس الأنبوب لها تأثير ضئيل أو معدوم على التوصيل المقاس. يوجد تكوين آخر يُظهر أن المجس لا يلامس المحلول، كما هو موضح في الشكل ١٥. تُركّب الوحدة حول قسم من أنبوب غير موصل، مثل أنبوب شعري في التحليل الكهربائي الشعري، الذي يحتوي على محلول يُفصل. يجب أن يتواجد حلقة سائلة كاملة لعمل هذا الترتيب بشكل صحيح.

في كلتا الحالتين، يتم تشغيل الحلقة المولدة من مصدر تردد صوتي مستقر، عادةً بين ٢٠ و ٥٠ كيلوهرتز. يُوصل الحلقة المستقبلة إلى جهاز استقبال يقيس التيار المار عبر الملف الثانوي. ثم يُضخم التيار ويُرسل إلى مسجل تناظري أو إلى حاسوب. ويعتمد هذا التيار مباشرة على الموصلية الكهربائية للمحلول في الحلقة، بطريقة مماثلة تماماً للقياس التقليدي باستخدام الأقطاب الكهربائية المتصلة^(٤٠). وتتراوح مدى الأجهزة التجارية المتوفرة بين (0-100 $\mu\text{S/cm}$) إلى (0-20 S/cm)، مع دقة نسبية تصل إلى أجزاء من العشر بالمئة بعد تصحيح درجة الحرارة. ويُدمج في المجس الحلقي حساس لدرجة الحرارة، ويعمل دائرة تعويض على تصحيح جميع القراءات إلى درجة الحرارة المرجعية القياسية البالغة ٢٥°C.

⁴⁰⁵ Light, T. S., & Licht, S. L. (1987). Conductivity and resistivity of water from melting to the critical point. *Analytical Chemistry*, 59(19), 2327–2330.



الشكل (١٥): خلايا مكثافية غير متصلة في الكرية في جهاز التحليل الكهربائي الشعري. [من Macka et al. (2003)].

الدائرة الكهربائية Circuitry

تختلف الدائرة الكهربائية لنظام الكشف غير المتصل من جهاز لآخر. تشمل الأنواع المختلفة: كاشف قائم على المذبذب، وكاشف قائم على الجسر، وكاشف ذو قطب واحد. في الكاشف المعتمد على المذبذب، يتم تشغيل الأقطاب بواسطة مذبذب مع اقتران سعوي (*Capacitive Coupling*) مع الأقطاب المقاسة. تحدد المقاومة الكهربائية بين الأقطاب تردد الاهتزاز، والذي يتم تضخيمه قبل إرسال الإشارة إلى المعالج^(٤٠٦)(٤٠٧).

أما التصميم الثاني للدائرة فهو حديث نسبياً ويتم التحقيق فيه بواسطة Treves Brown et al. (2000). يُستخدم ثلاثة مكثفات لعزل ذراعين من جسر التيار المتردد (*AC Bridge*). يمكن تطبيق هذه الدائرة على خلية التوصيل في التحليل الكهربائي في المنطقة الشعيرية (*CZE*)، والتركيز عند نقطة التعادل (*Isoelectric Focusing*)، والتحليل الصغير الحجم بواسطة حقن التدفق (*Miniature Flow Injection*)، بالإضافة إلى طرق التكديس مثل الإيزو تاكوبيري (*ITP*). أما النوع الأخير من الدوائر، وهو كاشف ذو قطب واحد، فقد تم الإبلاغ عنه في عام ١٩٩٩ (Prest et al., 1999)^(٤٠٨). يقيس قطب جهداً عند نقطة واحدة في عملية الفصل، مكوناً مقسم جهد (*Potential Divider*). تم الإبلاغ سابقاً عن إعداد جهاز لاستخدامه مع كاشف القطب الواحد.

⁴⁰⁶ Alder, J. F., Fielden, P. R., & Clark, A. (1984). Simultaneous conductivity and permittivity detection with a single cell for liquid chromatography. *Analytical Chemistry*, 56, 985–988.

⁴⁰⁷ Vairneau, D.-I., Fielden, P. R., & Treves Brown, B. J. (2000). A capacitively coupled conductivity detector for electroseparations. *Measurement Science and Technology*, 11, 244–251.

⁴⁰⁸ Prest, J. E., Baldock, S. J., Bektas, N., Fielden, P. R., & Treves Brown, B. J. (1999). Single electrode conductivity detection for electrophoretic separation systems. *Journal of Chromatography A*, 836, 59–65.

الأدوات التجارية

عرفت تقنية التوصيل الكهربائي غير المتصل باستخدام خلايا تردد منخفض منذ عام ١٩٥١ (Relis, 1951)^(٤٠٩). تُصنع مثل هذه الأدوات تجارياً للتحليل والسيطرة في صناعات العمليات الكيميائية مثل صناعة الألبان والتخمير، وفي تطبيقات المراقبة المستمرة الأخرى. وتمتاز الكواشف غير المتصلة بعدة مزايا على الكواشف المتصلة، منها تحسين الاستقرار، والدقة، وخلوها من الحاجة للصيانة. وأصبحت التطورات في التصميم والدقة ذات أهمية كبيرة في تطوير الكواشف للتحليل الكهربائي الشعيري (CE) والفصل المعتمد على الشرائح (Chip-based separations).

التطبيقات

تم نشر العديد من التطبيقات لتقنية التوصيل الكهربائي غير المتصل في صناعات متعددة، منها الكيميائية، واللب والورق، والألمنيوم، والتعدين، وصناعة الأغذية^(٤١٠)^(٤١١). كما استُخدمت أدوات مماثلة لقياسات الملوحة في مياه البحر في مواقعها مباشرة^(٤١٢). ومن التطبيقات الأخرى التي شهدت ظهورها مؤخراً، تقنية التوصيل الكهربائي غير المتصل في التحليل الكهربائي الشعيري (CE).

١٣.٥.٥ التحليل الكهربائي الشعيري (CE)

وجدت تقنية الكشف بواسطة التوصيل الكهربائي بعد عملية الفصل موطناً في CE. كانت أجهزة الكشف التقليدية التي تعتمد على الاتصال المباشر تستخدم في البداية عن طريق الاتصال الكهربائي المباشر بين سوائل التشغيل والأقطاب الحساسة على العمود أو في نهايته. ومع ذلك، تم تطوير تقنيات الكشف غير المتصل بشكل إبداعي، حيث تتميز بكثير من المزايا على الوضع المتصل. من بين هذه المزايا: غياب التفاعل السطحي وتكوين الفقاعات الناتجة عن تماس الأقطاب مع المحلول، والحماية الفعالة من التيارات العالية، والبناء الأبسط ومحاذاة الكاشف (حتى في مواقع مختلفة)، واستخدام أنابيب أضيق^(٤١٣).

يعتمد الكشف غير المتصل لنظم CE التقليدية على خلية ذات قطبين مع أقطاب أسطوانية أو شبه أسطوانية موضوعة فوق الأنبوب الشعيري. يصف زيمان وآخرون (١٩٩٨)^(٤١٤) نظام كشف التوصيل الكهربائي باستخدام اقتران سعوي (CCCD). في تصميمهم، توضع سطحان موصلان أسطوانيان حول الأنبوب المغطى بمادة البولي إيميد. يمكن تصنيع الأقطاب من ورنيش فضي موصل مرسوم على الأنبوب أو من أنابيب حقن.

409 Relis, M. J. (1951). Method and apparatus for measuring the electrical conductivity of a solution. U.S. Patent No. 2,542,057.

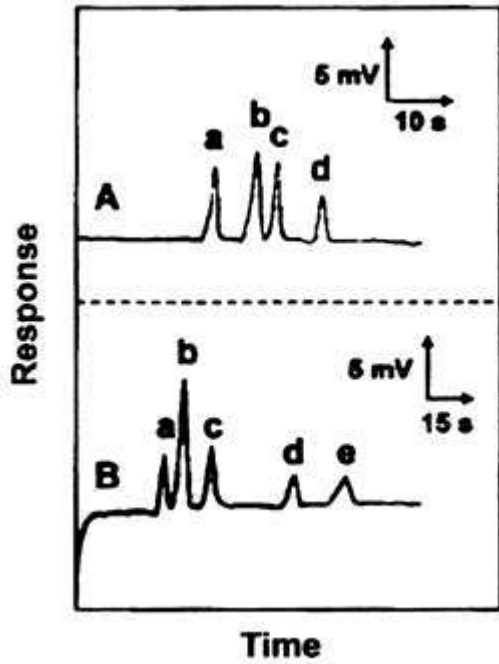
410 Ormod, G. T. W. (1978). Electrodeless conductivity meters in the measurement and control of the amount of lime in alkaline slurries. NIM-SAIMC Symposium in Metallurgical Process Instrumentation, Johannesburg.

411 Queeney, K. M., & Downey, J. E. (1986). Applications of a microprocessor-based electrodeless conductivity monitor. *Advanced Instruments*, 41(Pt 1), 339.

412 Hinkelmann, H. (1957). Ein Verfahren zur elektrodenlosen Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Elektrolyten. *Zeitschrift für Angewandte Physik, Einschließlich Nuklearphysik*, 9, 505.

413 Wang, J., Pumera, M., Collins, G. E., & Mulchandani, A. (2002a). Measurements of chemical warfare agent degradation products using an electrophoresis microchip with contactless conductivity detector. *Analytical Chemistry*, 74(23), 6121–6125.

414 Zemann, A. J., Schnell, E., Volgger, D., & Bonn, G. K. (1998). Contactless conductivity detection for capillary electrophoresis. *Analytical Chemistry*, 70, 563–567.



الشكل ١٦ :

مخططات كهربائية للمعايير غير العضوية للكاتيون والأنيون

يوضح الشكل ١٦ عمليات فصل الأيونات باستخدام CCCD. ويمكن وضع الكاشف في أي مكان على طول الأنبوب الشعيري، ولا يلزم حفر نافذة في الطلاء البولي إيميد، مما لا يضعف من قوة الأنبوب.

وبالابتعاد عن الأيونات غير العضوية، نُشرت مؤخرًا العديد من الأوراق التي تستخدم تقنية التوصيل غير المتصل للكشف عن السكريات الأحادية ومتعددة السكريات، بالإضافة إلى الكشف عالي الجهد للأحماض الأمينية بعد فصلها بواسطة CE^(٤١٥)؛^(٤١٦).

يعتمد الكشف عن الكربوهيدرات على مبادئ غير مباشرة، بينما يمكن الكشف عن الأحماض الأمينية بشكل مباشر أو غير مباشر.

١٣.٥.٦ الميكروشرائح (Microchips)

أصبح مفهوم الفصل والتحليل باستخدام الميكروشرائح (Lab-on-a-chip) شائعًا جدًا. يقلل هذا المفهوم من تكاليف المواد المذيبة، والنظم، ومكونات النظام، بالإضافة إلى تقليل الوقت المستغرق. في الماضي، كان الكشف عن التوصيل الكهربائي للميكروشرائح يعتمد على اتصال جلفاني بين سوائل التشغيل والقطب، لكن هذا الأسلوب انتقل أيضًا نحو تقنية الكشف غير المتصل.

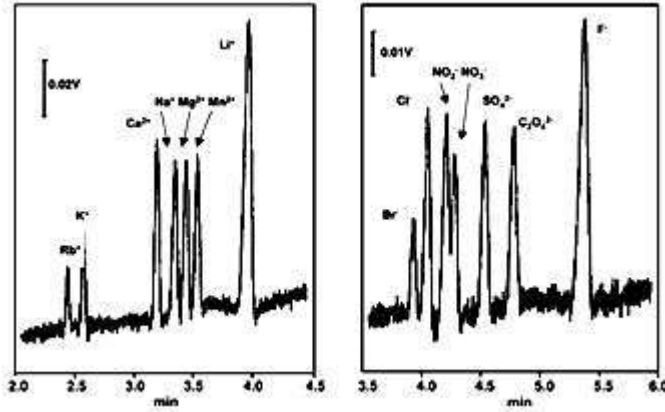
أحد أنواع الكواشف (انظر الشكل ١٧) يتكون من قطبين معدنيين خارجيين موضعين على غطاء من بلاستيك مثل البولي ميثيل ميثاكريليت (PMMA). وتسمح الميكروشرائح البلاستيكية ذات التكلفة المنخفضة والكواشف سهلة البناء، بإمكانية تصميم ميكروشرائح قابلة للاستخدام مرة واحدة للكشف عن التوصيل الكهربائي في تقنية التحليل الكهربائي الشعيري (CE). ويعرض الشكل ١٨ مخططاً لفصل وتحديد الأيونات غير العضوية باستخدام تقنية الميكروشرائح. كما قام Wang وآخرون (٢٠٠٢، a، b)^(٤١٧، ٤١٨) بفصل وكشف مكونات أيونية منخفضة الانفجار ومنتجات التحلل لعوامل الحرب الكيميائية باستخدام تقنية CE غير المتصلة للكشف التوصيلي.

415 Carvalho, A. Z., da Silva, J. A. F., & do Lago, C. (2003). Determination of mono- and disaccharides by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection. *Electrophoresis*, 24, 2138–2143.

416 Tanyanyiwa, J., Schweizer, K., & Hauser, P. C. (2003). High-voltage contactless conductivity detection of underivatized amino acids in capillary electrophoresis. *Electrophoresis*, 24, 2119–2124.

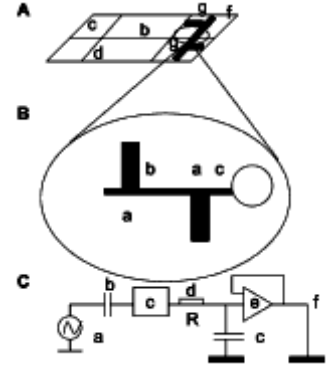
⁴¹⁷ Wang, J., Pumera, M., Collins, G. E., & Mulchandani, A. (2002a). Measurements of chemical warfare agent degradation products using an electrophoresis microchip with contactless conductivity detector. *Analytical Chemistry*, 74(23), 6121–6125.

شركة Theoprax لديها برنامج يستخدم قياسات التوصيل لإنشاء طيف pH ، بينما شركة أخرى، JAHM، طورت قاعدة بيانات تحتوي على ٢٢٠٠ مادة و ١٦,٠٠٠ مجموعة من البيانات تعتمد على درجة الحرارة، تشمل معامل المرونة، التمدد الحراري، والتوصيل الحراري، من بين معايير أخرى.



الشكل ١٨ :

مثال على فصل الكاتيون والأنيون باستخدام الرقاقة



الشكل ١٧ :

جهاز رقاقة دقيقة يستخدم لفصل الأيونات مع الكشف عن الموصلية بدون تلامس

الملخص

نظرية التوصيل الكهربائي مدروسة بشكل جيد، ويمكن حساب قياسات مثل المقاومة، والتنقل الأيوني، والتركيز، والانتشار من خلال قياس التوصيل لمحلول معين. ويتم القياس باستخدام خلايا تلامس، مثل خلايا الأقطاب ذات القطبين أو الأربعة، أو باستخدام أجهزة قياس غير متصلة تعتمد على التوريدات (Toroids). ويمكن أن تتخذ خلايا التلامس وغير التلامس شكل مقاييس، مجسات، حساسات، أو كواشف ذات تدفق مستمر (Flow-through). تُعد قياسات التوصيل مهمة ليس فقط في المختبر، بل أيضًا في صناعات متعددة، مثل تقطير المياه، والتحليل الحجمي (Titrimetry)، وصناعات الألبان والتخمير، والتفاعلات الكهروكيميائية، والصناعة الإلكترونية (IC)، والتحليل الكهربائي الشعيري (CE)، وغيرها. وبالإضافة إلى البرامج المصممة لتشغيل معدات هذه التطبيقات، هناك أيضًا برامج صغيرة لنمذجة التوصيل الكهربائي، تركز غالبًا على تقديرات توصيل التربة والمياه الجوفية. كما أن شركة Theoprax-Research طورت برمجيات تحول قياسات التوصيل إلى طيف pH لدراسة تفاعلات الجزيئات المختلفة اعتمادًا على درجة تأين مجموعاتها الوظيفية. وجميع هذه الأدوات والبرامج والتطبيقات تهتم بشكل مشترك بقياس المحتوى الأيوني الكلي للسوائل المائية، أي قياس التوصيل الكهربائي للمحاليل الإلكترونية.

⁴¹⁸ Wang, J., Pumera, M., Collins, G. E., & Opekar, F., & Jelinek, I. (2002b). A chip-based capillary electrophoresis-contactless conductivity microsystem for fast measurements of low explosive ionic components. *Analyst*, 127(6), 719–723.

REFERENCES المراجع

- Ahmon, M. (1977). One-chip conductivity meter monitors salt concentration. *Electronics*, 15, 132–133.
- Alder, J. F., Fielden, P. R., & Clark, A. (1984). Simultaneous conductivity and permittivity detection with a single cell for liquid chromatography. **Analytical Chemistry**, 56, 985–988.
- ASTM D1125-91. (1992). Standard test methods for electrical conductivity and resistivity of water. In *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 11.01. American Society for Testing and Materials.
- Atkins, P. W. (1998). **Molecules in Motion: Physical Chemistry** (6th ed.). New York: W.H. Freeman and Company, pp. 737–744.
- Braunstein, J., & Robbins, J. D. (1971). Electrolytic conductance measurements and capacitive balance. **Journal of Chemical Education**, 48, 52–59.
- Brett, C. M. A., & Brett, A. M. O. (1993). **Electrochemistry Principles, Methods, and Applications**. New York: Oxford Science Publishing, pp. 26–31.
- Calvert, R., Cornelius, J. A., Griffiths, V. S., & Stock, D. I. (1958). The determination of the electrical conductivities of some concentrated electrolyte solutions using a transformer bridge. **Journal of Physical Chemistry**, 62, 47–53.
- Carvalho, A. Z., da Silva, J. A. F., & do Lago, C. (2003). Determination of mono- and disaccharides by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection. **Electrophoresis**, 24, 2138–2143.
- Coury, L. (1999). Conductance measurements part 1: theory. **Current Separations**, 18(3), 91–96.
- Dahmen, E. A. M. F. (1986). Non-Faradaic methods of electrochemical analysis. In **Electroanalysis: Theory and Applications in Aqueous and Non-Aqueous Media and in Automated Chemical Control** (Vol. 7). New York: Elsevier, pp. 11–25.
- Daum, P. H., & Nelson, D. F. (1973). Bipolar current method for the determination of solution resistance. **Analytical Chemistry**, 45, 463–470.
- Frankenthal, R. P. (1963). In L. Meites (Ed.), **Handbook of Analytical Chemistry** (pp. 5–30). New York: McGraw-Hill.
- Franklin, G. O. (1985). Development and applications of ion chromatography. **American Laboratory**, 17(6), 65–80.
- Fulford, G. D. (1985). Use of conductivity techniques to follow Al_2O_3 extraction at short digestion times. In H. O. Böhner (Ed.), **Light Metals** (p. 265). Warrendale, PA: The Metallurgical Society of America, AIME.
- Gow, W. A., McCreedy, H. H., & Kelly, F. J. (1966). *Canadian Mining and Metallurgy Bulletin*, July.
- Haddad, P. R., Jackson, P. E., & Shaw, M. J. (2003). Developments in suppressor technology for inorganic ion analysis by ion chromatography using conductivity detection. **Journal of Chromatography A**, 1000, 725–742.
- Hatsis, P., & Lucy, C. A. (2003). Improved sensitivity and characterization of high-speed ion chromatography of inorganic ions. **Analytical Chemistry**, 75, 995–1001.
- Hinkelmann, H. (1957). Ein Verfahren zur elektrodenlosen Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Elektrolyten. **Zeitschrift für Angewandte Physik, Einschließlich Nuklearphysik**, 9, 505.

- Kiggen, H. J., & Laumen, H. (1981). Self-balancing high-precision Wheatstone bridge for observing diffusion processes in electrolyte solutions. **Review of Scientific Instruments**, 52, 1761–1764.
- LaCourse, W. R. (1997). Amperometric detection in HPLC. In **Pulsed Electrochemical Detection in High-Performance Liquid Chromatography** (pp. 60–63). New York: John Wiley & Sons.
- Light, T. S. (1997). Measurement of electrolytic conductance. In G. W. Ewing (Ed.), **Ewing's Analytical Instrumentation Handbook** (2nd ed., pp. 1099–1122). New York: Marcel Dekker Inc.
- Light, T. S., & Licht, S. L. (1987). Conductivity and resistivity of water from melting to the critical point. **Analytical Chemistry**, 59(19), 2327–2330.
- Lopez-Ruiz, B. (2000). Advances in the determination of inorganic anions by ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, 881(1–2), 607–621.
- MacInnes, D. A. (1951). **The Principles of Electrochemistry**. New York: Dover, p. 339.
- Macka, M., Hutchinson, J., Zemmann, A., Shusheng, Z., & Haddad, P. (2003). Miniaturized movable contactless conductivity detection cell for capillary electrophoresis. **Electrophoresis**, 24, 2144–2149.
- Meyer, V. (1997). Ion chromatography. In **Practical High-Performance Liquid Chromatography** (2nd ed., pp. 190–196). New York: John Wiley.
- Morash, K. R., Thornton, R. D., Saunders, C. C., Bevilacqua, A. C., & Light, T. S. (1994). Measurement of the resistivity of high-purity water at elevated temperatures. **Ultrapure Water**, 11(9), 18.
- Muha, G. M. (1977). A simple conductivity bridge for student use. **Journal of Chemical Education**, 54, 677.
- Musow, W. (1968). On-line causticity sensor and programmable monitor applied to slaked lime addition and control. **Canadian Pulp and Paper Association**, Montreal.
- Musow, W., & Ballard, A. (1984). Toroidal conductivity sensor technology applied to cyanidation of flotation tailings circuits. **Instrument Society of America**, 12th Annual Mining and Metallurgy Industries Symposium, Vancouver.
- Nilsson, J. W., & Riedel, S. A. (2001). **Electric Circuits** (6th ed.). New Jersey: Prentice Hall, pp. 77–78.
- Ormod, G. T. W. (1978). Electrodeless conductivity meters in the measurement and control of the amount of lime in alkaline slurries. **NIM-SAIMC Symposium in Metallurgical Process Instrumentation**, Johannesburg.
- Prest, J. E., Baldock, S. J., Bektas, N., Fielden, P. R., & Treves Brown, B. J. (1999). Single electrode conductivity detection for electrophoretic separation systems. **Journal of Chromatography A**, 836, 59–65.
- Pumera, M., Wang, J., Opekar, F., Jelinek, I., Feldman, J., Lowe, H., & Hardt, S. (2002). Contactless conductivity detector for microchip capillary electrophoresis. **Analytical Chemistry**, 74, 1968–1971.
- Pungor, E. (1965). **Oscillometry and Conductometry**. Oxford: Pergamon.
- Queen, A., & Shabaga, R. (1973). A simple automatic conductance bridge for measuring the rates of chemical reactions in solution. **Review of Scientific Instruments**, 44, 494–496.
- Queeney, K. M., & Downey, J. E. (1986). Applications of a microprocessor-based electrodeless conductivity monitor. **Advanced Instruments**, 41(Pt 1), 339.
- Rabin, S., Stillian, J., Barreto, V., Friedman, K., & Toofan, M. (1993). New membrane-based electrolytic suppressor device for suppressed conductivity detection in ion chromatography. **Journal of Chromatography**, 640, 97–109.

- Relis, M. J. (1951). *Method and apparatus for measuring the electrical conductivity of a solution*. U.S. Patent No. 2,542,057.
- Robinson, R. A., & Stokes, R. H. (1959). **Electrolyte Solutions**. London: Butterworth.
- Rosenthal, R. (1957). *Electrical conductivity measurements*. In D. M. Considine (Ed.), **Process Instruments and Controls Handbook** (pp. 6–159). New York: McGraw-Hill.
- Shugar, G. J., & Dean, J. A. (1990). **The Chemist's Ready Reference Handbook**. New York: McGraw-Hill, pp. 20.10–20.17.
- Small, H., Stevens, T. S., & Bauman, W. C. (1975). Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection. **Analytical Chemistry**, 47, 1801.
- Tanyanyiwa, J., Schweizer, K., & Hauser, P. C. (2003). High-voltage contactless conductivity detection of underivatized amino acids in capillary electrophoresis. **Electrophoresis**, 24, 2119–2124.
- Thornton, R. D., & Light, T. S. (1989). **Ultrapure Water**, 6(5), 14.
- Timm, A. R., Liebenberg, E. M., Ormrod, G. T. W., & Lombard, S. C. (1978). National Institute of Metallurgy, Report 2003, Johannesburg.
- Treves, B. J., Vairieanu, D.-I., & Fielden, P. R. (2000). Conductivity detectors for microscale analytical chemistry. **MicroTec Conference**, Hanover, Germany, September 25–27.
- Vairneau, D.-I., Fielden, P. R., & Treves Brown, B. J. (2000). A capacitively coupled conductivity detector for electroseparations. **Measurement Science and Technology**, 11, 244–251.
- Wang, J., Pumera, M., Collins, G. E., & Mulchandani, A. (2002a). Measurements of chemical warfare agent degradation products using an electrophoresis microchip with contactless conductivity detector. **Analytical Chemistry**, 74(23), 6121–6125.
- Wang, J., Pumera, M., Collins, G. E., & Opekar, F., & Jelinek, I. (2002b). A chip-based capillary electrophoresis-contactless conductivity microsystem for fast measurements of low explosive ionic components. **Analyst**, 127(6), 719–723.
- [www.analyzer.com](<http://www.analyzer.com>) (accessed August 2003)
- [www.radiometer-analytical.com](<http://www.radiometer-analytical.com>) (accessed August 2003)
- [www.theoprax-research.com](<http://www.theoprax-research.com>) (accessed November 2003)
- [www.topac.com/conductivityprobes.html](<http://www.topac.com/conductivityprobes.html>) (accessed August 2003)
- Zemann, A. J., Schnell, E., Volgger, D., & Bonn, G. K. (1998). Contactless conductivity detection for capillary electrophoresis. **Analytical Chemistry**, 70, 563–567.



دليل قياس الموصلية

**GUIDE TO
CONDUCTIVITY
MEASUREMENT**

الفصل الرابع عشر (14) CHAPTER

دليل قياس الموصلية

A GUIDE TO CONDUCTIVITY MEASUREMENT

نظرية وممارسة تطبيقات الموصلية

Theory and Practice of Conductivity Applications

١٤.١ المقدمة (Introduction)

لقد تم قياس التوصيلية الكهربائية (Electrical conductivity) عملياً منذ أكثر من مئة عام، وما تزال حتى اليوم من أهم المعايير التحليلية وأكثرها استخداماً على نطاق واسع. إن الموثوقية العالية، والحساسية الجيدة، والاستجابة السريعة، إضافة إلى انخفاض تكلفة الأجهزة نسبياً، تجعل التوصيلية أداة قيمة وسهلة الاستخدام لأغراض ضبط الجودة (Quality control).

التوصيلية الكهربائية هي معامل غير نوعي (Non-specific parameter) يُعبر عن مجموع جميع الأنواع الأيونية المذابة في المحلول (الأملاح، الأحماض، القواعد، وبعض المواد العضوية). وهذا يعني أن هذه التقنية غير قادرة على التمييز بين الأنواع المختلفة من الأيونات؛ فالقراءة تكون متناسبة مع التأثير الكلي لجميع الأيونات الموجودة في العينة. لذلك تُعد التوصيلية أداة مهمة لمراقبة ومتابعة أنواع متعددة من المياه (المياه النقية، مياه الشرب، المياه الطبيعية، مياه العمليات الصناعية، إلخ) وكذلك مذيبيات أخرى. كما تُستخدم أيضاً لتحديد تراكيز المواد الكيميائية الموصلة. يقدم هذا الدليل جميع الأساسيات المهمة اللازمة لفهم جيد لقياسات التوصيلية. بالإضافة إلى ذلك، يناقش العوامل المؤثرة على القياس ومصادر الأخطاء المحتملة. ولا يقتصر هذا الكتيب على الجوانب النظرية فحسب، بل يحتوي أيضاً على جزء عملي شامل يتضمن إرشادات خطوة بخطوة (Step-by-step tutorials) لعمليات المعايرة والقياس الموثوقة، ووصفاً لتطبيقات محددة، وقسمًا للإجابة عن الأسئلة الشائعة. والهدف الرئيسي من هذا الفصل الخاص بالتوصيلية هو نشر المعرفة والفهم لهذه التقنية التحليلية، مما يؤدي إلى الحصول على نتائج أكثر دقة وموثوقية.

١٤.٢ النظرية (Theory)

١٤.٢.١ التوصيلية الكهربائية – معلومات أساسية

التوصيلية الكهربائية (Electrical conductivity) هي قدرة المادة على نقل التيار الكهربائي. يمكن استخدام مصطلح "التوصيلية" أيضاً في سياقات أخرى (مثل التوصيلية الحرارية)، ولكن في هذا الدليل يُستخدم دائماً بمعنى التوصيلية الكهربائية.

إن انتقال الكهرباء عبر المادة يتطلب دائماً وجود جسيمات مشحونة. يمكن تصنيف الموصلات إلى مجموعتين رئيسيتين بناءً على طبيعة الجسيم المشحون:

■ المجموعة الأولى: الموصلات الإلكترونية (Electronic conductors)

- تتكون من شبكة (Lattice) من الذرات ذات غلاف خارجي من الإلكترونات. يمكن للإلكترونات في هذه "السحابة الإلكترونية" أن تنفصل بحرية عن ذراتها وتنقل الكهرباء عبر الشبكة وبالتالي عبر المادة. المعادن، الجرافيت، وعدد قليل من المركبات الكيميائية الأخرى تنتمي إلى هذه المجموعة.

■ المجموعة الثانية: الموصلات الأيونية (Ionic conductors)

- على عكس المجموعة الأولى، فإن تدفق التيار هنا لا ينتج عن حركة الإلكترونات الحرة، بل عن الأيونات. وبالتالي فإن انتقال الشحنة في الإلكتروليتات يرتبط دائماً بانتقال المادة نفسها.
- تتكون هذه الموصلات من أيونات مشحونة كهربائياً وقابلة للحركة، وتُسمى إلكتروليتات (Electrolytes). يحدث التأين إما بالذوبان في مذيب قطبي (مثل الماء) أو من خلال الانصهار.

١٤.٢.٢ تعريف التوصيلية (Definition of Conductivity)

وفقاً لقانون أوم (Ohm's law):

$$V = RI \quad (1)$$

حيث:

- (R) = المقاومة (Resistance) بوحدة الأوم (Ω)
- (V) = الجهد (Voltage) بوحدة الفولت (V)
- (I) = التيار (Current) بوحدة الأمبير (A)

المقاومة (R) هي ثابت التناسب، ويمكن حسابها من تدفق التيار المقاس عند تطبيق جهد معلوم:

$$R = \frac{V}{I} \quad (2)$$

أما التوصيلية (G) (Conductance) فهي معرّفة بأنها مقلوب المقاومة:

$$G = \frac{I}{V} \quad (3)$$

حيث:

- (G) = التوصيلية (Conductance) بوحدة سيمنز (S).

١٤.٢.٢.١ قياس المقاومة أو التوصيلية (Measuring Resistance or Conductance)

لقياس المقاومة أو التوصيلية لعينة ما، يلزم وجود ما يُسمى خلية القياس (Measuring cell). تتكون خلية القياس من قطبين على الأقل لهما شحنات متعاكسة. يُستخدم مصطلح قطب (Electrode) كمرادف لكلمة Pole، والقطبان معاً يشكلان خلية القياس. أما الخلية وجسم العزل الذي يربطها فيُطلق عليهما اسم المستشعر (Sensor). تتوقف القراءة على هندسة خلية القياس (Geometry of the measuring cell)، والتي تُوصف بواسطة ثابت الخلية (Cell constant, K). وهو نسبة المسافة بين الأقطاب (l) إلى مساحة الأقطاب الفعالة (A):

$$K = \frac{l}{A} \quad (4)$$

حيث:

- (K) = ثابت الخلية (بوحد cm^{-1})
- (l) = المسافة بين الأقطاب (سم)
- (A) = المساحة المقطعية الفعالة للإلكترونات بين الأقطاب (cm^2)

٤.٢.٢.٢ تحويل الموصلية إلى التوصيلية القياسية (Standardized Conductivity)

يمكن تحويل الموصلية (G, Conductance) إلى التوصيلية القياسية (k, Standardized conductivity)، والتي تكون مستقلة عن إعداد خلية القياس. يتم ذلك بضرب الموصلية في ثابت الخلية:

$$k = G \times \frac{l}{A} = G \times k \quad (5)$$

حيث:

- (k) = التوصيلية الكهربائية (بوحد S/cm).

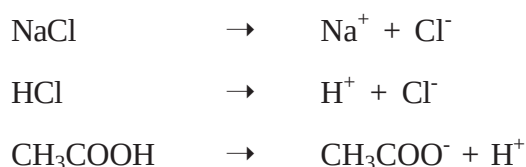
٤.٢.٣ التوصيلية في المحاليل (Conductivity of Solutions)

- المذيبات النقية (Pure solvents) غير موصلة للكهرباء، وبالتالي تكون لها توصيلية قريبة من الصفر.
- فقط المواد الصلبة المذابة ذات الروابط الأيونية أو القطبية العالية هي التي تمكن المحلول من توصيل الكهرباء.
- تأثير الأيونات المذابة يُناقش في الفقرة التالية.
- حتى الماء النقي تمامًا يحتوي على بعض الأيونات، وبالتالي فهو يوصل الكهرباء. هذا التأثير ناتج عن التأين الذاتي للماء (Self-ionization of water)، وسيتم شرحه في فقرات لاحقة.

٤.٢.٣.١ الأيونات المذابة (Dissolved Ions)

إن ذوبان المواد الصلبة وتكوين الأيونات يُسمى الانفصال الكهربائي (Electrolytic dissociation)، وهو شرط أساسي لكي يتمكن المذيب من توصيل الكهرباء.

أمثلة على الانفصال الكهربائي:



التمييز بين الإلكتروليتات القوية والضعيفة

- الإلكتروليتات القوية (Strong electrolytes): مثل كلوريد الصوديوم (NaCl)، تنفصل بالكامل لتكوين أيونات الصوديوم والكلوريد.
- الإلكتروليتات الضعيفة (Weak electrolytes): مثل حمض الخليك (CH_3COOH)، تنفصل بشكل غير كامل. وهذا يعني أن محلول الإلكتروليت يحتوي على أيونات الأسيتات (CH_3COO^-) والبروتونات (H^+).

بالإضافة إلى جزيئات حمض الخليك غير الأيونية (CH₃COOH).

تأثير درجة الحرارة

الانفصال يعتمد بشكل كبير على درجة الحرارة، ويمكن التعبير عنه بمعدل الانفصال أو ثابت الانفصال. فقط الأجزاء الأيونية المنفصلة هي ذات صلة بالتوصيلية الكهربائية.

مساهمة الأيونات في التوصيلية

تعتمد مساهمة الأيون في التوصيلية على:

- تركيزه (Concentration)
- شحنته (Charge)
- حركيته (Mobility)

يمكن التعبير عن التوصيلية الكهربائية لعينة كدالة في تراكيز الأيونات المذابة وخصائصها الكهروكيميائية:

$$k = \sum_i c_i z_i \lambda_i \quad (6)$$

حيث:

■ (c_i) = التركيز [مول/لتر]

■ (z_i) = عدد الشحنة (Charge number)

■ (λ_i) = الموصلية المكافئة [S*cm²/mol] (Equivalent conductance)

الموصلية المكافئة (Equivalent Conductance)

الموصلية المكافئة هي خاصية مميزة لكل نوع من الأيونات. وهي تعتمد ليس فقط على نوع الأيون، بل أيضاً على تركيزه ودرجة الحرارة.

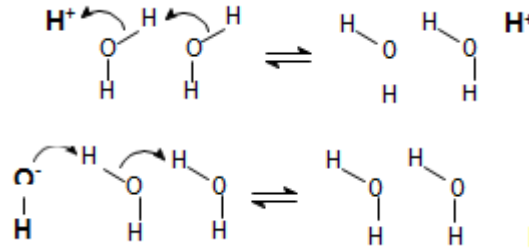
الجدول (١):

الموصلية المكافئة لأنواع مختلفة من الأيونات (Equivalent conductance of different ion types)

Equivalent Conductance λ (25 °C, in H ₂ O, very high dilution)			
Cations	[S*cm ² /mol]	Anions	[S*cm ² /mol]
H ⁺	349.8	OH ⁻	198.6
Li ⁺	38.7	Cl ⁻	76.4
Na ⁺	50.1	HCO ₃ ⁻	44.5
NH ₄ ⁺	73.4	$\frac{1}{2}$ CO ₃ ⁻²	69.3
$\frac{1}{2}$ Mg ²⁺	53.1	NO ₃ ⁻	71.5
$\frac{1}{2}$ Ca ²⁺	59.5	$\frac{1}{2}$ SO ₄ ⁻²	80.0

تزداد الموصلية المكافئة (Equivalent conductance) مع زيادة عدد الشحنة (Charge number)، وتتناقص مع زيادة الحجم. قد تختلف القيم المتوقعة عن القيم المقاسة، والتي تُدرج عادةً في الجدول ١. على سبيل المثال، أيون الليثيوم الصغير Li^+ أقل توصيلية بكثير من أيون الأمونيوم الأكبر NH_4^+ . السبب هو أن حجم الأيون المُذَوَّب (Solvated ion) وليس حجم الأيون نفسه هو العامل الحاسم. فالأيون الصغير ذو الشحنة العالية يمكنه جذب عدد أكبر من جزيئات الماء، مما يؤدي إلى تكوين غلاف إماهة (Solvation shell) أكبر من ذلك الذي يتكون حول أيون أكبر وأقل شحنة. كما تبرز بشكل خاص الموصلية العالية جدًا للبروتون H^+ وأيون الهيدروكسيد OH^- . فآلية النقل لهذين الأيونين لا تعتمد على الهجرة الأيونية التقليدية (Ionic migration).

- البروتونات تنتقل بسهولة من أيون الهيدرونيوم H_3O^+ إلى جزيئات الماء المحيطة H_2O أو من الماء إلى أيون الهيدروكسيد OH^- .
- يتم نقل الشحنة بشكل رئيسي عبر التبادل الإلكتروني السريع (Fast electron swap) وليس عبر الهجرة البطيئة للأيونات. (انظر الشكل ١).



الشكل ١

آلية نقل الشحنة للبروتونات وأيونات الهيدروكسيد (Charge Transport Mechanism of Protons and Hydroxides).

كما ذكر سابقاً، فإن الموصلية المكافئة (Equivalent conductance) ليست قيمة ثابتة.

- مع زيادة التركيز، تنخفض الموصلية المكافئة بسبب زيادة التداخل الناتج عن حركة الأيونات المتعاكسة الاتجاه. وفي حالة الإلكتروليتات الضعيفة، تنخفض الموصلية المكافئة أيضاً نتيجة لانخفاض معدل الانفصال عند التراكيز العالية.

تأثير درجة الحرارة

درجة الحرارة تؤثر على الموصلية المكافئة بطريقة مختلفة:

العوامل المؤثرة على التوصيلية الكهربائية للمحاليل

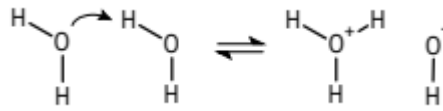
يمكن تلخيص أهم العوامل المؤثرة في التوصيلية كما يلي:

- نوع الإلكتروليت المذاب (الشحنة الأيونية، نصف القطر الأيوني، الحركية الأيونية).
- تركيز الإلكتروليت المذاب. ودرجة الانفصال (Dissociation degree) للإلكتروليت.
- المذيب (اللزوجة، السماحية الكهربائية). ودرجة الحرارة.

١٤.٢.٣.٢ التأين الذاتي للماء (Self-ionization of Water)

الأجزاء الأيونية في المذيب التي تزيد من التوصيلية ليست دائماً مواد خارجية، بل يمكن أن يُنتجها المذيب نفسه. مثال على ذلك: الماء النقي تماماً (Pure water) بدون أي شوائب، والذي يمتلك توصيلية مقدارها $0.055 \mu\text{S/cm}$. هذه التوصيلية ناتجة عن أيون الهيدرونيوم H_3O^+ وأيون الهيدروكسيد OH^- ، اللذين يتكونان من خلال التأين الذاتي للماء (Self-ionization of water).

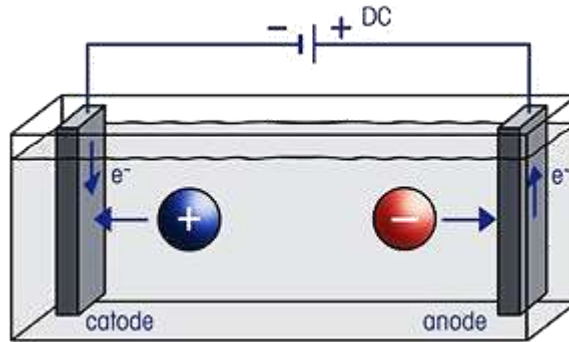
- يكون توازن هذا التفاعل منحازاً بشدة نحو الماء، بحيث إن اثنين فقط من كل مليار جزيء ماء يكونان في صورة أيونية.
- تأثير التأين الذاتي صغير جداً، لكنه يجب أن يُؤخذ في الاعتبار عند قياسات الماء النقي.



الشكل ٢ التأين الذاتي للماء

١٤.٣ مبدأ القياس (Measuring Principle)

بصورة أساسية، تتكون خلية قياس التوصيلية (Conductivity measuring cell) من زوج من الأقطاب (Poles) يُطبَّق عليهما جهد كهربائي. يقوم الجهاز بقياس التيار المتدفق وحساب التوصيلية (انظر القسم ٢.٢). هذه طريقة مبسطة جداً لشرح مبدأ القياس، لكن في الواقع هناك جوانب مهمة يجب أخذها في الاعتبار.



الشكل ٣

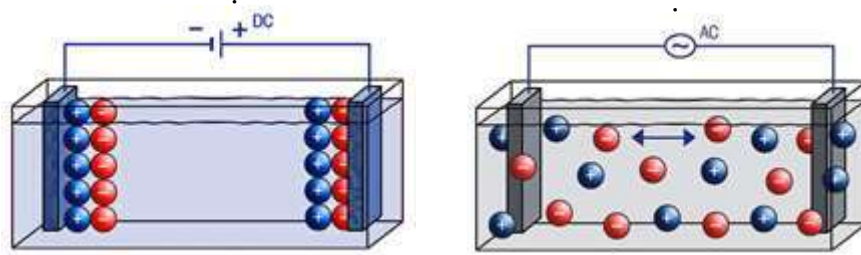
المخطط التخطيطي لخلية قياس التوصيلية (Schematic set-up of a conductivity measuring cell)

عند تطبيق تيار مباشر (DC) على الأقطاب:

- أ- تتحرك الأيونات موجبة الشحنة (Cations) نحو القطب السالب (الكاثود).
 - ب- وبالمثل، تتحرك الأيونات سالبة الشحنة (Anions) في الاتجاه المعاكس نحو القطب الموجب (الأنود).
 - ج- (انظر الشكل ٣).
- هذا يمكن أن يؤدي إلى تراكم الأيونات بالقرب من سطح القطب وحدوث تفاعلات كيميائية. هذه العملية تُعرف بالتحليل الكهربائي (Electrolysis)، وهي تؤثر على تركيب المحلول وبالتالي على التوصيلية المقاسة.

منع التفاعلات غير المرغوبة

- لتجنب التفاعلات غير المرغوبة الناتجة عن التحليل الكهربائي، يُستخدم التيار المتردد (AC) في قياسات التوصيلية.
- أ- في حالة التيار المتردد، لا تهجر الأيونات في اتجاه واحد، بل تتذبذب مع تردد الجهد المطبق حول مواقعها.
 - ب- هذا يمنع تراكم الأيونات عند الأقطاب ويُبقي المحلول في حالة مستقرة أثناء القياس.
- عند التيار المباشر (DC): الأيونات تتحرك باتجاه ثابت نحو الأقطاب المقابلة.
- عند التيار المتردد (AC): الأيونات تتذبذب ذهابًا وإيابًا مع تردد الإشارة، دون تراكم دائم عند الأقطاب.



الشكل ٤

الهجرة المختلفة للأيونات عند تطبيق DC أو AC على خلية القياس (Different migration of ions when DC or AC is applied to the measuring cell)

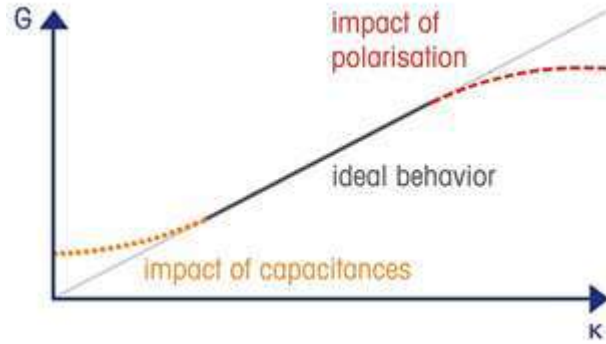
تأثيرات الاستقطاب (Polarization Effects)

حتى عند استخدام التيار المتردد (AC)، فإن تراكم الأيونات لا يُزال بالكامل. جميع التأثيرات التي تحدث عند السطح البيني بين المستشعر والمحلول عند تطبيق تيار تُلخص تحت اسم الاستقطاب (Polarization). والسبب الرئيسي هو تكوّن طبقة مزدوجة (Double layer) تؤثر على حركية الأيونات. هذه الطبقة لها نفس تأثير تلوث سطح القطب، وتسبب مقاومة إضافية. تؤثر تأثيرات الاستقطاب سلبًا على قياس العينات ذات التركيز المتوسط إلى العالي من الإلكتروليتات، وتحد من الخطية عند الطرف الأعلى من المقياس (انظر الشكل ٥).

طرق تقليل أو منع تأثيرات الاستقطاب

- ١) تعديل تردد القياس: كلما زاد تردد القياس، قل الزمن المتاح لتراكم الأيونات عند القطب وتكوين الطبقة المزدوجة. استخدام تردد قياس مرتفع يقلل من تأثيرات الاستقطاب.

- ٢) تحسين سطح القطب: بزيادة مساحة سطح القطب، تنخفض كثافة التيار وبالتالي تقل تأثيرات الاستقطاب .
- ٣) استخدام خلية توصيلية رباعية الأقطاب (pole conductivity cell-٤): هذا النوع من الخلايا لا يتأثر بتأثيرات الاستقطاب .



الشكل ٥

الآثر السلبي للاستقطاب والسعات على قراءة التوصيلية (Negative impact of polarization and capacitances on the conductivity reading)

تأثير السعة (Capacitance Effects)

- الخطية عند الطرف الآخر من المقياس محدودة بسبب تأثير السعات (Capacitances).
- أ- يعمل قطبان في وسط غير موصل مثل مكثف (Capacitor).
- ب- عند تطبيق تيار مباشر (DC)، لا يمكن أن يتدفق أي تيار كهربائي. تكون مقاومة المكثف لانهائية، وتكون الموصلية صفراً.
- ج- عند تطبيق تيار متردد (AC)، تنخفض مقاومة المكثف وترتفع الموصلية تبعاً لذلك.

طرق تقليل أو منع تأثيرات السعة

- تعديل تردد القياس: كلما انخفض تردد القياس، قل تأثير السعات.
- استخدام خلية توصيلية منخفضة السعة: كلما كانت مساحة القطب (A) أصغر والمسافة بين الأقطاب (I) أكبر، انخفضت السعة.
- لكن هذا ليس خياراً عملياً دائماً، لأن القياسات في مجال التوصيلية المنخفضة تتطلب خلايا ذات ثابت خلية منخفض (مساحة قطب كبيرة ومسافة صغيرة بين الأقطاب).
- في بعض الحالات، قد تكون سعة الكابل (Cable capacitance) بين الأقطاب ودائرة القياس أكثر أهمية، ويجب تقليلها أو تعويضها من خلال تصميم الجهاز.

التردد الأمثل للقياس (Optimal Measuring Frequency)

يعتمد التردد الأمثل للقياس على نطاق القياس (Measuring range)، ولذلك يجب أن يُضبط التردد بما يتناسب مع توصيلية العينة:

- عند التوصيليات المنخفضة، تُستخدم الترددات المنخفضة حيث تكون تأثيرات الاستقطاب غير مهمة.
 - عند التوصيليات العالية، تُستخدم الترددات العالية مما يقلل من تأثيرات الاستقطاب.
- أجهزة قياس التوصيلية الحديثة (State-of-the-art conductivity meters) تقوم بضبط تردد القياس تلقائيًا. تختلف الخوارزمية المستخدمة لضبط التردد بين الشركات المصنعة لأجهزة قياس التوصيلية.

٤.٤.١ مستشعر التوصيلية (Conductivity Sensor)

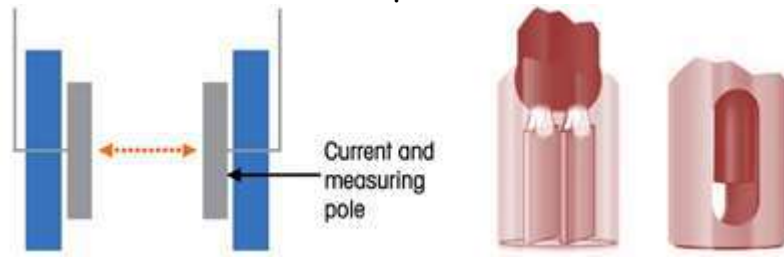
٤.٤.١.١ خلية التوصيلية ثنائية القطب (2-pole Conductivity Cell)

نظرًا لتنوع التطبيقات، ليس من المستغرب أنه لا توجد تقنية قياس واحدة مثالية لكل الحالات. هناك ثلاث تقنيات رئيسية مستخدمة في السوق:

- خلية التوصيلية ثنائية القطب (2-pole conductivity cell)
 - خلية التوصيلية رباعية القطب (4-pole conductivity cell)
 - خلية التوصيلية الحثية (Inductive conductivity measuring cell)
- تُستخدم الخلايا الحثية بشكل رئيسي في القياسات المباشرة (Inline measurement) لأغراض التحكم في العمليات داخل المصانع الصناعية. ولهذا السبب، سيتم التركيز فقط على خلايا التوصيلية الثنائية والرباعية في الأقسام التالية.

الخلية الثنائية الكلاسيكية (Classical 2-pole Cell)

- تتكون الخلايا الثنائية الكلاسيكية من لوحين (Plates).
- عادةً ما تكون هذه الألواح محاطة بأنبوب خارجي يحميها من التلف الميكانيكي ويقلل من الأخطاء الناتجة عن تأثيرات المجال (Field effects) (انظر الشكل ٦).
- هناك أيضًا تصميمات أخرى للخلايا الثنائية. أحد الأنواع الشائعة هو دبوس (Pin) محاط بالقطب الثاني (انظر الشكل ٦).
- تُصنع هذه المستشعرات من مواد قوية مثل الفولاذ المقاوم للصدأ (Stainless steel) أو التيتانيوم (Titanium)، مما يجعلها أقل عرضة للتلف الميكانيكي.
- سهولة تركيب الخلية الثنائية يسمح ببناء خلايا قياس مصغرة (Miniaturized measuring cells). هذه المستشعرات الدقيقة (Micro sensors) تتيح أيضًا قياس كميات صغيرة من العينات.



الشكل ٦

المخطط التخطيطي لخلية التوصيلية ثنائية القطب (Schematics of a 2-pole conductivity cell)

قوة الخلية الثنائية (Strength of the 2-pole Cell)

الميزة الأساسية لخلية التوصيلية ثنائية القطب هي قدرتها على قياس التوصيلية المنخفضة بدقة عالية.

النطاق النموذجي للقياس يمتد من $0.001 \mu\text{S/cm}$ وحتى $1000 \mu\text{S/cm}$.

أهم التطبيقات لهذه الخلية هي:

- أ- قياس توصيلية الماء النقي (Pure water).
- ب- قياس المحاليل المائية المخففة جدًا.
- ج- قياس المحاليل غير المائية (Non-aqueous solutions).

١٤.٤.٢ خلية التوصيلية رباعية القطب (4-pole Conductivity Cell)

تُعد هذه الخلية تطويرًا إضافيًا لخلية التوصيلية، حيث تعمل بزوج إضافي من الأقطاب (انظر الشكل ٧). هناك تصميمات مختلفة لخلايا رباعية القطب، لكن المبدأ الوظيفي دائمًا واحد:

(١) **الأقطاب الخارجية (Outer poles):** هي أقطاب التيار التي يُطَبَّق عليها تيار متردد (AC)، وتعمل بنفس طريقة المستشعر ثنائي القطب.

(٢) **الأقطاب الداخلية (Inner measuring poles):** توضع داخل المجال الكهربائي للأقطاب الخارجية وتقيس الجهد باستخدام مضخم عالي المقاومة (High impedance amplifier).

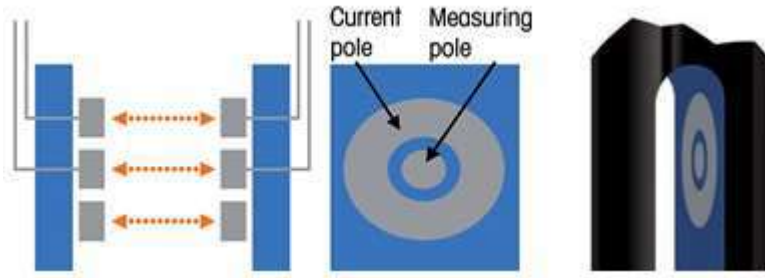
مبدأ العمل

- أ- التيار المتدفق عبر الأقطاب الخارجية والمحلول يمكن قياسه بدقة بواسطة الدائرة الكهربائية.
- ب- إذا كان الجهد عبر الأقطاب الداخلية والتيار معروفين، يمكن حساب المقاومة والموصلية.
- ج- للحصول على التوصيلية، يجب ضرب الموصلية في ثابت الخلية (Cell constant) الخاص بالأقطاب الداخلية.

المزايا

الميزة الأساسية لمستشعر رباعي القطب هي أن التيار في الأقطاب الداخلية صغير جدًا حيث يتم القياس، وبالتالي:

- لا تحدث تأثيرات استقطاب (Polarization effects) تؤثر على القياس.
- الخلية الرباعية أقل حساسية للأخطاء الناتجة عن التلوث (Fouling).



الشكل ٧

المخطط التخطيطي لخلية التوصيلية رباعية القطب (Schematics of a 4-pole conductivity cell)

قوة الخلية الرباعية (Strength of the 4-pole Cell)

الميزة الأساسية لخلية التوصيلية رباعية القطب هي قدرتها على قياس التوصيلية عبر نطاق واسع جدًا يمتد من ١٠ $\mu\text{S/cm}$ وحتى ١٠٠٠ mS/cm مع خطية ممتازة.

أهم التطبيقات لهذا النوع من المستشعرات هي القياسات في مجال التوصيلية المتوسطة الموسعة، مثل:

- أ- مياه البحر (Seawater)
- ب- مياه الصرف الصحي (Wastewater)
- ج- الأحماض أو القواعد المخففة (Diluted acids or bases)

الجدول (٢):

مزايا الخلايا الثنائية والرباعية (Advantages of 2-pole and 4-pole cells)

4-pole Cell	2-pole Cell
تأثيرات الاستقطاب لا تؤثر على قياس العينات عالية التوصيلية، مما يجعلها مناسبة للتوصيليات العالية	دقة عالية عند التوصيليات المنخفضة
خطية ممتازة عبر نطاق واسع جدًا من التوصيلية (عدة عقود)	سهولة تركيب الخلية يسمح ببناء خلايا مصغرة لقياس عينات صغيرة
أقل تأثرًا بالتلوث السطحي	—

١٤.٤.٣ المواد (Material)

تُستخدم مواد مختلفة في تصنيع خلايا التوصيلية:

- للأقطاب (Electrodes): البلاتين (Platinum)، البلاتين المبلور (Platinized platinum)، الجرافيت (Graphite)، الفولاذ المقاوم للصدأ (Stainless steel)، والتيتانيوم (Titanium).
- لأعمدة الخلية (Shaft material): الإيبوكسي (Epoxy) والزجاج (Glass).

مع الفولاذ والتيتانيوم، يمكن أيضًا تصنيع الأقطاب والعمود كقطعة واحدة.

الخصائص المهمة للمواد المستخدمة

- المقاومة الكيميائية (Chemical resistance)
- المقاومة الميكانيكية (Mechanical resistance)
- مقاومة الاستقطاب (Polarization resistance)
- تأثير الانتقال أو التراكم (Carry-over effect)

التفاعلات الكيميائية وتأثيرها على المستشعر

إن حدوث تفاعلات كيميائية بين مادة المستشعر (خصوصاً الأقطاب) والعينة أمر غير مرغوب فيه إطلاقاً، لأنه يؤدي إلى:

- أ- قياسات غير صحيحة.
 - ب- تغيير دائم في خصائص الخلية.
- كما يمكن أن تتعرض الخلية للتلف بفعل المؤثرات الميكانيكية. الأقطاب المصنوعة من مواد ذات قوة ميكانيكية منخفضة مثل البلاتين أو الجرافيت عادةً ما تُحاط بمواد أكثر صلابة لجعلها أقل حساسية للتلف الميكانيكي.

تأثير ملمس سطح القطب (Surface Texture)

- السطوح المسامية أو الخشنة تمتلك مقاومة واجهة أقل، وبالتالي تقلل من تأثير الاستقطاب.
- أقطاب البلاتين غير المطلية لها مقاومة عالية جداً.
- أقطاب البلاتين المُبلور (Platinized platinum) تمتلك أقل مقاومة استقطاب.

تأثير الطبقات المسامية (Porous Layers)

- الطبقات المسامية مثل البلاتين المُبلور أو الجرافيت يمكن أن تمتص أجزاء من العينة، مما يؤدي إلى:
 - تأثير انتقال (Carry-over effect).
 - زمن استجابة أطول عند قياس محاليل ذات تراكيز مختلفة.
- هذه التأثيرات تتعارض مع مقاومة الاستقطاب لمادة القطب. لذلك، وبحسب المتطلبات، يمكن اختيار:
- مادة ذات مقاومة استقطاب منخفضة، لكنها تُظهر تأثير انتقال كبير وزمن استجابة أطول.
 - أو مادة ذات مقاومة استقطاب عالية، مع تأثير انتقال صغير وزمن استجابة قصير.

١٤.٤.٤ اختيار المستشعر المناسب (Selecting the Right Sensor)

اختيار المستشعر المناسب للتوصيلية عامل حاسم للحصول على نتائج دقيقة وموثوقة. كما أوضحنا في الأقسام السابقة، فإن اختلاف تصميم الخلايا والمواد المستخدمة يؤدي إلى مستشعرات ذات نقاط قوة وضعف متنوعة. لذلك لا معنى للحديث عن مستشعرات "جيدة" أو "سيئة"، بل المستشعر الصحيح هو الذي يلئم احتياجات التطبيق.

المتطلبات الأساسية

- يجب ألا تحدث تفاعلات كيميائية بين العينة والمستشعر.

- بالنسبة للعينات ذات التفاعلية الكيميائية العالية، يُعتبر الزجاج (Glass) و البلاتين (Platinum) أفضل الخيارات، نظراً لمقاومتها الكيميائية الممتازة مقارنةً بالمواد الأخرى.

التطبيقات العملية

- في التطبيقات الميدانية (Field applications) وكذلك في العديد من التطبيقات المخبرية، تكون الاستقرار الميكانيكي (Mechanical stability) للمستشعر عاملاً أكثر أهمية.
 - غالباً ما يُستخدم مستشعر ذو جسم من الإيبوكسي (Epoxy body) وأقطاب من الجرافيت (Graphite electrodes)، حيث أثبت أنه شديد المتانة ويمتلك أيضاً مقاومة كيميائية جيدة.
- بالنسبة للمحاليل المائية منخفضة التفاعلية والمذيبات العضوية، فإن استخدام خلايا مصنوعة من الفولاذ (Steel) أو التيتانيوم (Titanium) يُعد خياراً جيداً.

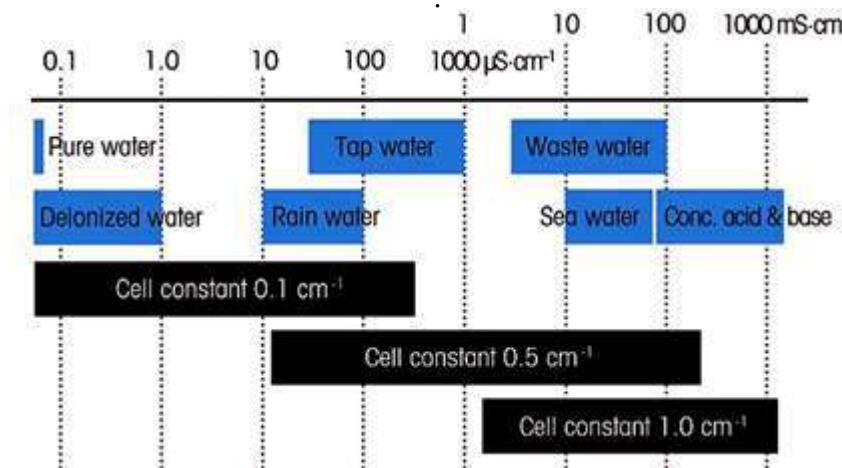
ثابت الخلية ونوع البنية (Cell Constant and Construction Type)

النقطة التالية التي يجب أخذها في الاعتبار عند اختيار المستشعر الأمثل هي ثابت الخلية (Cell constant, K) ونوع البنية.

- ثابت الخلية المناسب يرتبط مباشرة بتوصيلية العينة.
- كلما كانت التوصيلية المتوقعة للعينة منخفضة، يجب أن يكون ثابت الخلية للمستشعر أصغر.
- يوضح الشكل (٨) مجموعة من العينات والمدى الموصى به لثوابت الخلية التي ينبغي استخدامها في القياس.

قاعدة تقريبية يمكن اتباعها:

- أ- لقياسات التوصيلية المنخفضة يُستخدم مستشعر ثنائي القطب (٢-pole).
- ب- لقياسات التوصيلية المتوسطة إلى العالية يُفضل استخدام مستشعر رباعي القطب (٤-pole)، خصوصاً للقياسات عبر نطاق واسع من التوصيلية.



شكل (٨): ثوابت ضبط الخلايا المطلوبة

الجدول (٣):

METTLER TOLEDO (Conductivity sensor portfolio محفظة مستشعرات التوصيلية المخبرية لشركة
(of METTLER TOLEDO

		Configuration	Cell Constant	Measuring Range	Sensor Name
Generalist		4 platinum pole glass shaft	0.80 cm ⁻¹	0.01-500 mS/cm	InLab® 710
		4 graphite pole epoxy shaft	0.57 cm ⁻¹	0.01-1000 mS/cm	InLab® 731 InLab® 738
Specialist Specialist	Pure Water and high Precision	2 titanium pole titanium shaft	0.01 cm ⁻¹	0.0001-1000 µS/cm	InLab® Trace
		2 steel pole steel shaft	0.105 cm ⁻¹	0.001-500 µS/cm	InLab® 741 InLab® 742
		2 platinum pole glass shaft	0.06 cm ⁻¹	0.1-500 µS/cm	InLab® 720
	Micro	2 platinum pole glass shaft	1.0 cm ⁻¹	0.01-100 mS/cm	InLab® 751-4mm
		2 platinum pole glass shaft	1.0 cm ⁻¹	0.01-112 mS/cm	InLab® 752-6mm
	Bio-ethanol	2 platinum pole glass shaft	0.1 cm ⁻¹	0.1-500 µS/cm	InLab® 725

المعايير والأنظمة (Standards and Norms)

في بعض الأحيان تحتوي المعايير أو المواصفات القياسية على متطلبات خاصة بمستشعر التوصيلية. إذا تم إجراء القياس وفقاً لمثل هذه المواصفات، فيجب أن يفي المستشعر المختار بجميع المتطلبات المذكورة بالكامل.

المستشعرات الخاصة (Special Sensors)

هناك بعض المستشعرات الخاصة ذات ثابت خلية منخفض جداً لقياسات عالية الدقة، أو ذات قطر عمود صغير يسمح بإجراء قياسات التوصيلية في أوعية عينات صغيرة.

١٤.٥ تأثيرات درجة الحرارة (Temperature Effects)

إن قياسات التوصيلية تعتمد بشكل كبير على درجة الحرارة.

- مع ارتفاع درجة حرارة العينة، تقل اللزوجة (Viscosity) مما يؤدي إلى زيادة حركية الأيونات (Ionic mobility).

- وبالتالي، تزداد التوصيلية المقاسة حتى وإن بقي تركيز الأيونات ثابتاً (انظر القسم ٢.٣.١).

لذلك يجب أن يُذكر دائماً درجة الحرارة مع كل نتيجة قياس للتوصيلية، وإلا فإن النتيجة تكون بلا قيمة.

مثال:

- التوصيلية لمحلول ٠.٠١ مولاري من كلوريد البوتاسيوم عند ٢٠ °C = ١٢٧٨ µS/cm.

■ عند ٢٥ °م = ١٤١٣ µS/cm.

هذا يعني أنه لا يمكن مقارنة القياسات التي أُجريت على نفس العينة عند درجات حرارة مختلفة. لهذا السبب تُعزى القراءات عادةً إلى درجة حرارة مرجعية (Reference temperature)، وغالبًا ما تكون ٢٥ °م، وأحيانًا تُستخدم ٢٠ °م أيضًا.

التصحيح الحراري للتوصيلية مقابل التعويض الحراري في قياسات pH

- في قياسات التوصيلية: القيمة المعروضة هي التوصيلية المحسوبة عند درجة الحرارة المرجعية المطلوبة. أي أن تأثير درجة الحرارة على العينة يتم تصحيحه.
- في قياسات pH: يتم عرض قيمة pH عند درجة الحرارة الفعلية (مثل ٢٧ °م). هنا يشمل التعويض الحراري تعديل ميل القطب الزجاجي ليتوافق مع درجة الحرارة المقاسة. أي أن تأثير درجة الحرارة على القطب هو الذي يُصحح، وليس على العينة.

الممارسة العملية

من غير الفعّال ضبط درجة حرارة جميع العينات لتساوي درجة الحرارة المرجعية باستخدام نظام تحكم حراري مكلف.

لذلك، في الممارسة العملية:

- يقيس جهاز التوصيلية التوصيلية عند درجة الحرارة الحالية (مثل ٢٧ °م).
- ثم يحوّل القيمة المقاسة باستخدام خوارزميات تصحيح حراري يختارها المستخدم إلى درجة الحرارة المرجعية المطلوبة.

وبما أن قياسات التوصيلية مرتبطة بقياسات درجة الحرارة، فإن جميع مستشعرات التوصيلية من METTLER TOLEDO تحتوي على مستشعر درجة حرارة مدمج.

الاعتماد الحراري (Temperature Dependence)

تلعب درجة الحرارة دورًا رئيسيًا في تحديد التوصيلية المقاسة. لذلك من المهم معرفة الاعتماد الحراري

(Temperature dependence) للعينة، أي مقدار التغير في التوصيلية لكل درجة مئوية.

- يختلف الاعتماد الحراري من عينة لأخرى.
- يمكن أن يتغير بشكل كبير عند درجات حرارة مختلفة أو تراكيز أيونية مختلفة.

طرق التصحيح الحراري للتوصيلية

لتبسيط العلاقة المعقدة بين التوصيلية ودرجة الحرارة وتركيز الأيونات، تم تطوير عدة طرق للتصحيح الحراري:

- Linear (خطية)
- Non-linear (غير خطية)
- Pure water (ماء نقي)
- None (بدون تصحيح)

١٤.٥.١ التصحيح الخطي لدرجة الحرارة (Linear Temperature Correction)

من أجل تصحيح درجة الحرارة في المحاليل متوسطة وعالية التوصيلية، غالبًا ما يُستخدم ****المعادلة الخطية**** التالية:

$$k_{T_{ref}} = \frac{k_T}{1 + \frac{\alpha}{100\%} X (T - T_{ref})}$$

حيث:

- $(k_{T_{ref}})$ = التوصيلية المصححة عند درجة الحرارة المرجعية.

- (k_T) = التوصيلية المقاسة عند درجة الحرارة الفعلية.

- (T_{ref}) = درجة الحرارة المرجعية (عادةً ٢٥ °م).

- (T) = درجة الحرارة الفعلية للعينة.

- (α) = معامل درجة الحرارة (Temperature coefficient) ويُعبر عن تغير التوصيلية بالنسبة المئوية لكل درجة مئوية (C°/%).

تحديد معامل درجة الحرارة (α)

يمكن الحصول على قيم (α) من المراجع العلمية أو تحديدها تجريبيًا.

- يتم إجراء قياسين للتوصيلية: الأول عند درجة الحرارة المرجعية، والثاني عند درجة حرارة العينة.

- بعدها يُحسب معامل درجة الحرارة باستخدام المعادلة التالية:

$$\alpha = \frac{(k_{T_2} - k_{T_1}) \times 100\%}{(T_2 - T_1) \times k_{T_1}}$$

مثال عملي: تحديد معامل درجة الحرارة (α)

تم قياس التوصيلية لمحلول ٠.٠١ مولاري من KCl بدون تعويض حراري ($\alpha = 0$) عند درجتين مختلفتين:

- القياس ١: 1413 $\mu\text{S/cm}$ عند 25 °م.

- القياس ٢: 1698 $\mu\text{S/cm}$ عند 35 °م.

بالتعويض في المعادلة :

$$\alpha = \frac{(k_{T_2} - k_{T_1}) \times 100\%}{(T_2 - T_1) \times k_{T_1}}$$

نجد أن :

$$\alpha = \frac{(1698 \mu\text{S/cm} - 1413 \mu\text{S/cm}) \times 100\%}{(35^\circ - 25^\circ) \times 1413 \mu\text{S/cm}} = 2.017\%/^\circ\text{C}$$

مثال: التصحيح الخطي لدرجة الحرارة (Example: Linear Temperature Correction)

تم قياس محلول KCl مرة أخرى، وكانت النتيجة:

- القياس ٣: (1996 $\mu\text{S/cm}$ at 45 °C) عند (45 م°).

يتم تصحيح هذه القيمة إلى درجة الحرارة المرجعية (25 م°) باستخدام المعادلة:

$$k_{T_{ref}} = \frac{k_T}{1 + \frac{\alpha}{100\%} X(T - T_{ref})}$$

ومعامل درجة الحرارة المحسوب ($\alpha = 2.017\%/c^\circ$):

$$k_{T_{ref}} = \frac{1996 \mu\text{S/cm}}{1 + \frac{2.017\%/c^\circ}{100\%} X(45c^\circ - 25c^\circ)} = 1422 \mu\text{S/cm}$$

القيمة المصححة (1422 $\mu\text{S/cm}$) تختلف قليلاً عن القيمة الحقيقية (1413 $\mu\text{S/cm}$).

هذا الخطأ ناتج عن أن معامل درجة الحرارة (α) للإلكتروليت ليس ثابتاً، بل يعتمد على تركيز الإلكترونيت ودرجة الحرارة.

الجدول (٤):

اعتماد معامل درجة الحرارة (α) لمحاليل KCl على التركيز ودرجة الحرارة عند (25 م° T_{ref}).

Temp [°C]	α [%/C]		
	0.001 mol/L KCl	0.01 mol/L KCl	0.1 mol/L KCl
0	1.81	1.81	1.78
15	1.92	1.91	1.88
35	2.04	2.02	2.03
45	2.08	2.06	2.02
100	2.27	2.22	2.14

الملاحظات

كما يوضح الجدول (٤)، فإن قيمة (α) تختلف عند درجات حرارة مختلفة.

لذلك يجب تحديد قيمة (α) في نطاق درجة حرارة مشابه لدرجة حرارة العينة.

- عند القياسات عبر نطاق واسع من درجات الحرارة، يُستخدم عادةً معامل متوسط (Average

coefficient).

- إحدى الطرق لتحديد المعامل المتوسط هي استخدام طريقة المربعات الصغرى (Least square

method) لتلائم خطأً مستقيماً مع البيانات.

معاملات درجة الحرارة النموذجية (Typical Temperature Coefficients)

كما أوضح الجدول (٤)، فإن قيمة معامل درجة الحرارة (α) تختلف عند درجات حرارة مختلفة. لذلك يجب تحديد قيمة (α) في نطاق درجة حرارة مشابه لدرجة حرارة العينة.

- عند القياسات عبر نطاق واسع من درجات الحرارة، يُستخدم عادةً معامل متوسط (Average coefficient).
- إحدى الطرق لتحديد المعامل المتوسط هي استخدام طريقة المربعات الصغرى (Least square method) لتلائم خطأً مستقيماً مع البيانات.

الجدول (٥):

معاملات درجة الحرارة النموذجية لمجموعات مختلفة من المواد (Typical temperature coefficients of various substance groups)

العينة (Sample)	معامل درجة الحرارة (α) (%/°C)
الأحماض (Acids)	1.0 – 1.6
القواعد (Bases)	1.8 – 2.2
الأملاح (Salts)	2.2 – 3.0
مياه الشرب (Drinking water)	2.0
الماء النقي (Pure water)	2.3 – 7.4

١٤.٥.٢ التصحيح غير الخطي (Non-linear Correction)

بالنسبة للمحاليل المائية، تكون الدوال غير الخطية (Non-linear functions) أكثر ملاءمة لتصحيح درجة الحرارة مقارنةً بالتصحيح الخطي.

الأهم من ذلك هو استخدام دالة غير خطية للمياه الطبيعية مثل:

- المياه الجوفية (Ground water)
- المياه السطحية (Surface water)
- مياه الشرب (Drinking water)
- مياه الصرف الصحي (Waste water)

التصحيح غير الخطي (Non-linear Correction)

يُعرّف هذا النمط من التصحيح في المعيار ISO/DIN 7888.

يتم تصحيح التوصيلية المقاسة عند درجة حرارة العينة (k_T) إلى درجة الحرارة المرجعية (٢٥ °م) باستخدام المعادلة التالية:

$$k_{25^\circ} = f_{25}(T) \times k_T$$

حيث:

- $f_{25}(T)$ = معامل التصحيح الحراري المستخدم لتعديل قيم التوصيلية للمياه الطبيعية من درجة حرارة العينة

(T) إلى درجة الحرارة المرجعية (٢٥ °م).

يعمل نمط التصحيح غير الخطي في نطاق درجات الحرارة من ٠ °م إلى ٣٥.٩ °م. جميع معاملات التصحيح المستخدمة مخزنة في أجهزة قياس التوصيلية من METTLER TOLEDO ومذكورة في الملحق نهاية هذا الفصل.

للحصول على النتائج عند درجة حرارة مرجعية ٢٠ °م، يجب قسمة القيمة المصححة عند ٢٥ °م على معامل 1.116:

$$k_{20c} = \frac{k_{25c}}{1.116}$$

٤.٥.٣ الماء النقي (Pure Water)

- كما هو موضح في الجدول (٥)، فإن معامل درجة الحرارة (α) للماء النقي يتغير بشكل كبير. السبب الرئيسي هو أن التأين الذاتي لجزيئات الماء (Self-ionization) يعتمد على درجة الحرارة بدرجة أكبر من التوصيلية الناتجة عن الأيونات الأخرى.
- في عينات الماء النقي، لا تكاد توجد أيونات ملوثة، وبالتالي فإن قيمة (α) تتأثر بشكل رئيسي بالتأين الذاتي للماء.
- في العينات الأخرى، يكون تركيز الأيونات الملوثة أعلى بكثير من تركيز الأيونات الناتجة عن التأين الذاتي للماء، مما يؤدي إلى تقليل الاعتماد الحراري العالي وجعل قيمة (α) أكثر خطية.

صعوبة التصحيح الحراري في الماء النقي

يُعد التصحيح الحراري الدقيق في الماء النقي أمرًا صعبًا. يمكن افتراض أن التوصيلية هي مجموع:

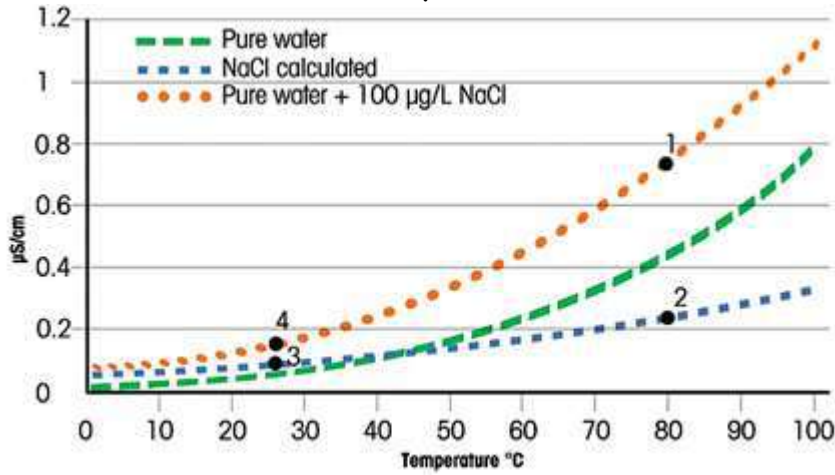
- التوصيلية الناتجة عن التأين الذاتي للماء.
- التوصيلية الناتجة عن الشوائب الأيونية.

يوضح الشكل (٩) آلية عمل التعويض الحراري للماء النقي:

- (١) النقطة (١): التوصيلية المقاسة عند ٨٠ °م لعينة تحتوي على تركيز ١٠٠ µg/L من NaCl.
- (٢) يقوم جهاز قياس التوصيلية بطرح التوصيلية الذاتية للماء (المعروفة جيدًا) من هذه القيمة، فيُحصل على التوصيلية الناتجة عن كلوريد الصوديوم (النقطة ٢).
- (٣) في الخطوة التالية، يحوّل الجهاز توصيلية كلوريد الصوديوم عند ٨٠ °م إلى توصيلية كلوريد الصوديوم عند ٢٥ °م (النقطة ٣).

في الخطوة الأخيرة، يقوم جهاز القياس بإضافة:

- التوصيلية الذاتية للماء عند ٢٥ °م،
 - والتوصيلية الناتجة عن كلوريد الصوديوم عند ٢٥ °م،
- ليحصل على التوصيلية المصححة للعينة (النقطة ٤).



الشكل ٩

الوظيفة التخطيئية لتصحيح درجة الحرارة في الماء النقي مع شوائب من NaCl بتركيز ١٠٠ µg/L

الواقع العملي

في المثال السابق، كان هناك نوع واحد فقط من الشوائب، مما جعل التصحيح يبدو بسيطاً. لكن في الواقع، الوضع أكثر تعقيداً بسبب وجود أنواع مختلفة من الشوائب بتركيزات متعددة، ولكل منها سلوك حراري خاص. للحصول على تصحيح حراري دقيق في الماء النقي، قامت شركة METTLER TOLEDO بتطبيق وضع خاص يُسمى وضع الماء النقي (Pure water mode) في أجهزة التوصيلية المتقدمة. هذا الوضع يعتمد على خوارزمية طوّرتها شركة THORNTON الرائدة في تحليلات الماء فائق النقاء.

➤ هذا الوضع يعوض قيم التوصيلية في المجال من ٠.٠٠٥ إلى ٥.٠٠ µS/cm،

➤ ونطاق درجات الحرارة من ٠ °م إلى ٥٠ °م،

➤ ويحوّلها إلى درجة الحرارة المرجعية ٢٥ °م.

عندما تتجاوز قراءة التوصيلية ٥.٠٠ µS/cm في وضع الماء النقي، ينتقل النظام تدريجياً إلى وضع التعويض الخطي باستخدام معامل $(\alpha = 2.00\% / ^\circ\text{C})$.

٤.٥.٤ بدون تصحيح (None)

كل نتيجة مصححة حرارياً تكون معرضة لاحتمال وجود أخطاء ناتجة عن عملية التصحيح نفسها.

▪ كلما كان وضع التصحيح الحراري أفضل، كان الخطأ أصغر.

▪ الطريقة الوحيدة لإزالة هذه الأخطاء تماماً هي عدم استخدام أي وضع للتصحيح الحراري.

في هذه الحالة، يجب ضبط درجة حرارة العينة لتساوي درجة الحرارة المرجعية المطلوبة، وهو ما يحتاج إلى معدات إضافية ووقت أطول.

المعايير الخاصة

هناك بعض المعايير مثل USP <645> التي تمنع استخدام طرق التصحيح الحراري وتُلزم بإجراء قياسات غير مصححة.

- عند القياسات وفقاً لهذه المعايير، يجب إيقاف وضع التصحيح الحراري.
- في حالة أجهزة التوصيلية التي تحتوي فقط على وضع التصحيح الخطي، قد لا يكون من الممكن إيقافه.
- لكن باستخدام قيمة ($\alpha = 0\% / ^\circ\text{C}$)، يعمل وضع التصحيح الخطي كما لو كان متوقفاً.

الجدول (٦):

أنماط التصحيح الحراري المدعومة في أجهزة قياس التوصيلية المخبرية لشركة METTLER TOLEDO
((Supported temperature correction modes of METTLER TOLEDO's conductivity meters

مياه نقية (Pure water)	خطي (Non-linear)	خطي (Linear)	بدون تصحيح (None)	الجهاز (Meter)
✓	✓	✓	✓	SevenExcellence S700, S470,...
—	—	—	—	SevenCompact S230
—	✓	✓	✓	SevenGo Duo pro SG78
—	—	—	—	SevenGo pro SG7
—	—	✓	✓	FiveEasy FE30, FEP30
—	—	—	—	FiveGo FG3

١٤.٦ التداخلات مع قياس التوصيلية (Interferences with the Conductivity)

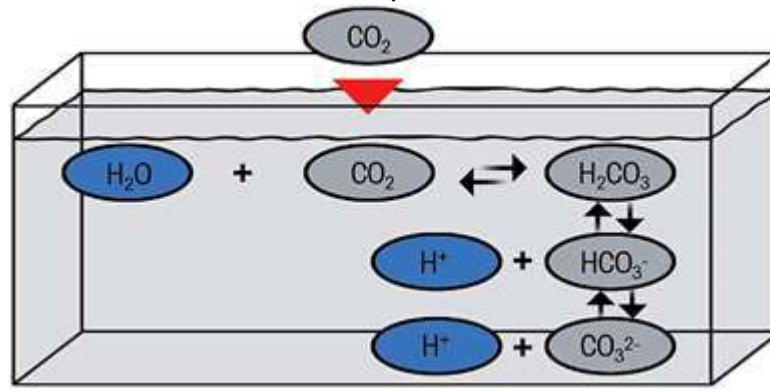
(Measurement)

يمكن أن تتأثر قياسات التوصيلية بعدة عوامل. سيتم مناقشة أهم أربعة عوامل في هذا الفصل.

١٤.٦.١ ذوبان المواد الغازية (Dissolution of Gaseous Substances)

إلى جانب المواد الصلبة والسائلة، يمكن أيضاً للمواد الغازية أن تذوب في العينة وتشكل أنواعاً أيونية تؤثر على قياس التوصيلية.

- أ- ثاني أكسيد الكربون (CO_2) هو الغاز الوحيد في الهواء المحيط الطبيعي الذي يمكن أن يكون له تأثير ملحوظ على قياسات التوصيلية.
- ب- في الماء، يذوب ثاني أكسيد الكربون ليكون حمض الكربونيك (H_2CO_3)، والذي يتفكك في الخطوة الأولى إلى أيون البيكربونات (HCO_3^-)، وفي الخطوة الثانية إلى أيون الكربونات (CO_3^{2-}) (انظر الشكل ١٠).
- ج- يكون توازن التفاعل منحازاً بشدة نحو ثاني أكسيد الكربون، حيث إن حوالي ٠.٢% فقط من الجزيئات تتحول إلى حمض الكربونيك.
- د- تحت الظروف القياسية، يمكن أن يزيد تأثير ثاني أكسيد الكربون قراءة التوصيلية بمقدار يقارب ١ $\mu\text{S}/\text{cm}$.



الشكل ١٠

تفكك ثاني أكسيد الكربون في الماء (Dissociation of carbon dioxide in water)

تأثير ثاني أكسيد الكربون عند التوصيلية المنخفضة

عند قياسات التوصيلية المنخفضة ($> 10 \mu\text{S/cm}$)، يمكن أن يؤثر ثاني أكسيد الكربون (CO_2) بشكل كبير على النتيجة.

للحصول على نتائج موثوقة، من المهم منع العينة من ملامسة الهواء. يمكن تحقيق ذلك عبر:

- أ- استخدام خلية تدفق (Flow cell).
- ب- أو استخدام غازات خاملة كيميائياً مثل النيتروجين (N_2) أو الهيليوم (He) لتغطية سطح العينة.

١٤.٦.٢ فقاعات الهواء (Air Bubbles)

حتى الفقاعة الهوائية الصغيرة التي تلتصق بسطح القطب تزيد من مقاومة العينة داخل الخلية وتقلل من قراءة التوصيلية.

- الإشارات غير المستقرة قد تكون مؤشراً على وجود فقاعات هواء في خلية القياس.
 - قبل كل قياس (وكذلك قبل كل معايرة أو تحقق)، يجب التأكد من عدم وجود فقاعات هواء داخل الخلية.
 - يمكن إزالة الفقاعات عبر النقر على المستشعر أو رفع وخفض المستشعر بشكل متكرر لطردها.
- كما أن الهواء المذاب في الماء البارد يصبح أقل ذوبانية عند ارتفاع درجة الحرارة، مما قد يؤدي إلى تكون فقاعات داخل خلية القياس ويسبب المشكلات المذكورة أعلاه.

١٤.٦.٣ تغطية سطح القطب (Coating of the Electrode Surface)

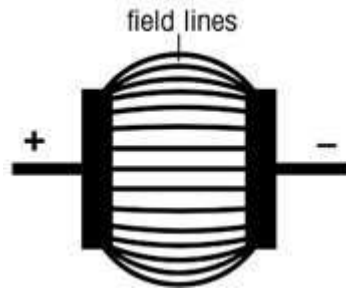
يمكن للمواد الصلبة غير المذابة أو التي تترسب ببطء في العينة أن تُكوّن طبقة على أقطاب خلية التوصيلية. هذه الطبقة قد تسبب:

- أ- استجابة ضعيفة للخلية.
 - ب- قراءات خاطئة.
- مثال معروف هو التلوث البيولوجي (Bio-fouling) للخلية. التنظيف الصحيح يمنع هذه المشكلة (انظر القسم ٣.٥).

٢.٧.٤ الأخطاء المرتبطة بالهندسة – تأثيرات المجال (Geometry Related Errors – Field Effects)

الجزء الفعّال من قياس التوصيلية داخل الإلكتروليت وحول الخلية يُوصف بخطوط المجال (Field lines). أي تداخل مع هذه الخطوط يؤثر على القياس.

- أ- المصدر الرئيسي للتداخل هو جدار أو قاع وعاء العينة إذا وُضع المستشعر قريبًا جدًا منهما.
- ب- الوضع المثالي للمستشعر هو أن يكون في المركز وعلى ارتفاع ٢٥ مم فوق قاع الوعاء.
- ج- بعض خلايا التوصيلية مصممة لتقليل هذا التأثير السلبي. إذا كان المجال بأكمله محصورًا داخل خلية القياس، فلن يحدث انسداد لخطوط المجال وبالتالي لا أخطاء من هذا المصدر.



الشكل ١١

خطوط المجال في خلية ثنائية القطب (Field lines of a 2-pole cell)

١٤.٧ مدونة أفضل الممارسات (Code of Best Practice)

يتم قياس التوصيلية في نطاق واسع من التطبيقات المختلفة. يقدم الجزء الثاني من هذا الدليل الكثير من المعرفة التطبيقية.

- أولاً، يتم وصف وضع التشغيل العام للمعايرة (Calibration)، التحقق (Verification)، وقياسات التوصيلية بما في ذلك الحالة الخاصة للقياسات منخفضة التوصيلية.
 - بالإضافة إلى ذلك، تتم مناقشة صيانة وتخزين مستشعرات التوصيلية.
 - في الفصول التالية، يتم وصف أهم التطبيقات بالتفصيل.
- جميع أجهزة قياس التوصيلية من METTLER TOLEDO توفر أوضاع قياس إضافية بجانب قياسات التوصيلية. يوضح الجدول (٧) نظرة عامة على أوضاع القياس المدعومة في الأجهزة. يتم وصف قياسات TDS، الملوحة (Salinity)، رماد التوصيلية (Conductivity ash)، والبيو-إيثانول (Bioethanol).

الجدول (٧):

أوضاع القياس المدعومة في أجهزة (Supported measurement modes of METTLER TOLEDO's conductivity meters)

الجهاز	التوصيلية ($\mu\text{S/cm}$, mS/cm)	TDS (mg/L , g/L)	الملوحة (psu)	المقاومة النوعية ($\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)	رماد التوصيلية (%)	بيو-إيثانول ($\mu\text{S/m}$, mS/m)
SevenExcellence / SevenCompact	✓	✓	✓	✓	✓	✓
SevenGo Duo pro / SevenGo pro	✓	✓	✓	✓	—	—
FiveEasy / FiveGo	✓	✓	✓	—	—	—

١٤.٧.١ المعايرة والتحقق (Calibration and Verification)

قبل إجراء أي قياس للتوصيلية، يجب أن يكون ثابت الخلية (Cell constant) معروفًا أو محددًا. هذا العامل ضروري لتحويل الموصلية المقاسة إلى التوصيلية.

كل خلية توصيلية لها ثابت خلية خاص بها. تستخدم شركة METTLER TOLEDO نوعين من ثوابت الخلية:

(١) الثابت الاسمي (Nominal cell constant): يساعد في اختيار المستشعر المناسب. لكن بسبب عملية التصنيع، تكون له سماحية واسعة ودقة لا تتجاوز $\pm 20\%$. لذلك يجب تحديد القيمة الدقيقة عبر المعايرة قبل القياس.

(٢) الثابت المعتمد (Certified cell constant): يتم تحديده بعد عملية التصنيع مباشرة في المصنع، بدقة عالية مع عدم يقين لا يتجاوز $\pm 2\%$. يُذكر في شهادة الجودة ويُطبع على كابل المستشعر، كما يُخزن في شريحة المستشعر (ISM sensors).

أمثلة على المستشعرات

أ- مستشعرات InLab 720، InLab 710، InLab 73x تُسلم بثابت اسمي فقط، ويجب معايرتها قبل الاستخدام.

ب- مستشعرات InLab Trace و InLab 74x تُسلم بثابت معتمد تم تحديده بعد التصنيع بمعايرة قابلة للتتبع وفقًا لمعايير ASTM و NIST.

التحقق الدوري (Verification)

يمكن أن يتغير ثابت الخلية مع مرور الوقت بسبب:

- التلوث (Contamination).
- الترسيبات (Deposits).
- التغيرات الفيزيائية أو الكيميائية في خلية القياس.

لذلك يُنصح بإجراء عملية تحقق للتأكد من أن ثابت الخلية ما زال صالحًا قبل القياس.

- يتم ذلك عبر قياس توصيلية محلول قياسي معروف.
- يجب أن تكون القراءة ضمن الحدود المحددة مسبقاً (مثل $\pm 2\%$ من قيمة المحلول القياسي).

الخلاصة

- المستشعرات ذات الثابت الاسمي يجب معايرتها قبل الاستخدام الأول.
- المستشعرات ذات الثابت المعتمد يكفي التحقق منها.
- إذا كانت نتيجة التحقق خارج الحدود المسموح بها، يجب إعادة معايرة المستشعر.

المحاليل القياسية للتوصيلية (Conductivity Standards)

- تُعد المحاليل القياسية للتوصيلية وسيلة سهلة لمعايرة أو التحقق من ثابت الخلية.
- لكن يجب الانتباه إلى أن هذه المحاليل أكثر عرضة للتلوث والتخفيف مقارنةً بمحاليل معايرة pH buffer:
- محاليل الـ pH لديها قدرة تنظيمية (Buffering capacity) تقاوم تغيّر الـ pH وتجعلها أكثر تحملاً لسوء الاستخدام.
 - أما محاليل التوصيلية فهي تتأثر مباشرةً بالتخفيف، التلوث، أو تأثير ثاني أكسيد الكربون عند ملامسة الهواء، مما يؤدي إلى تغيّر قيمها بسهولة، خصوصاً عند التوصيليات المنخفضة.

تأثير درجة الحرارة

- حتى التغير الطفيف في درجة الحرارة يمكن أن يؤثر بشكل كبير على دقة القياس.
- لذلك، أثناء معايرة أو التحقق من مستشعر التوصيلية، يجب الحرص على توفير ظروف قياس دقيقة.
- يجب أن تتم المعايرة أو التحقق تحت نفس ظروف القياس (مثل: محلول محرك/غير محرك، أو خلية تدفق).
 - كما يجب أن تكون المحاليل القياسية في نفس مجال التركيز تقريباً للعينة المراد قياسها.

الإجراءات الموصى بها (Recommended Procedure)

التحضير (Preparation)

- أ- اختر خلية التوصيلية المناسبة . وصل المستشعر بجهاز قياس التوصيلية.

خطوات المعايرة/التحقق (Calibration/Verification Procedure)

مهم جداً: يجب دائماً استخدام محاليل قياسية جديدة.

- ١) اغسل المستشعر والحاوية التي ستحتوي المحلول القياسي عدة مرات بماء منزوع الأيونات لإزالة أي تلوث، ثم قم برج المستشعر للتخلص من القطرات المتبقية.
- ٢) اشطف المستشعر والحاوية بكمية صغيرة من المحلول القياسي ثم تخلص منها.
- ٣) املاً الحاوية بمحلول قياسي جديد.
- ٤) اغمر المستشعر في المحلول القياسي. يجب أن تغطي خلية القياس وفتحات التهوية الجانبية (إن وجدت) بالكامل.
- ٥) أزل جميع فقاعات الهواء عن طريق تحريك أو النقر على المستشعر.

٦) المعايرة (Calibration): نفذ المعايرة وفقًا لدليل التشغيل. يقوم الجهاز بحساب ثابت الخلية الجديد تلقائيًا.

التحقق (Verification): هناك طريقتان:

- أ- بدون وضع تصحيح حراري: تتم مقارنة القراءة بقيمة المحلول القياسي عند درجة الحرارة المقاسة (مذكورة على الزجاجة أو شهادة الجودة).
- ب- باستخدام الوضع الخطي للتصحيح الحراري: تتم مقارنة القراءة مباشرة بقيمة المحلول القياسي المعتمد، مع استخدام قيم (α) المذكورة في الملحق .
- ٧) يمكن أن يساعد التحريك في الحصول على نتيجة أسرع، لكن يجب ألا يُنتج فقاعات.
- ٨) تخلص من جميع المحاليل القياسية المستخدمة. لا تُرجع المحلول إلى الزجاجة الأصلية أبدًا.

١٤.٧.٢ نصائح استخدام المحاليل القياسية (Standard Solutions Usage Tips)

تلتزم شركة METTLER TOLEDO بتوفير مجموعة كاملة من المحاليل القياسية وتضمن جودة الزجاجات غير المفتوحة لمدة سنتين من تاريخ التصنيع.

- يوجد تاريخ انتهاء الصلاحية على ملصق المنتج بعد عبارة: Lot, Exp. أو Unopened storage until.
 - فترة الضمان تشمل حتى اليوم الأخير من الشهر المذكور.
 - لا تُضمن جودة المحلول القياسي بعد تاريخ انتهاء الصلاحية تحت أي ظرف.
 - يمكن الحصول على شهادة اختبار تفصيلية بزيارة الموقع: www.mt.com/buffer وإدخال رقم الدفعة (Lot number) الموجود على الزجاجة.
- نظرًا لظروف غير متوقعة خارجة عن السيطرة، فإن الضمان الوحيد المقدم هو لجودة المحلول القياسي في زجاجة غير مفتوحة بالكامل ضمن فترة السنتين من تاريخ التصنيع.
- تُعد النصائح التالية بمثابة إرشادات لتحسين استخدام المحلول القياسي أثناء العمل في المختبر. اتباع هذه النصائح يساعد على ضمان أن تكون القياسات دقيقة وموثوقة عند استخدام المحلول القياسي.

المتطلبات الأساسية

- خلية، كابل، وجهاز قياس مُصان بشكل صحيح.

نصائح الاستخدام

- يجب عدم استخدام المحاليل القياسية بعد انتهاء صلاحيتها أو عند الاشتباه بتلوثها.
- يجب استبدال المحاليل القياسية بزجاجة جديدة بعد انتهاء صلاحيتها.
- يجب تدوين تاريخ الفتح الأول على زجاجة المحلول القياسي.
- يجب عدم تخفيف المحاليل القياسية أو خلطها مع محاليل قياسية من شركات مصنعة مختلفة.
- يجب استخدام المحلول القياسي الموزع فورًا وعدم إرجاعه إلى الزجاجة الأصلية.
- يجب حفظ زجاجات المحاليل القياسية محكمة الإغلاق دائمًا لضمان عدم دخول ملوثات.
- يجب تخزين المحاليل القياسية في درجات حرارة محيطية طبيعية وحمايتها من أشعة الشمس المباشرة.

٤.٧.٣ القياس (Measurement)

- قبل إجراء أي قياس للتوصيلية، يجب أن يكون ثابت الخلية (Cell constant) معروفًا.
- أ- إذا تمت المعايرة مسبقًا، فإن قيمة ثابت الخلية تكون مخزنة بالفعل في جهاز القياس.
- ب- مستشعرات ISM تخزن ثابت الخلية مباشرةً على شريحة المستشعر، ويتم نقله تلقائيًا إلى الجهاز عند توصيل المستشعر.
- ج- إذا تم استخدام مستشعر غير ISM، يجب إدخال ثابت الخلية يدويًا في الجهاز.

خطوات إجراء القياس (Measurement Procedure)

- ١) اغسل المستشعر والحاوية التي ستحتوي محلول العينة عدة مرات بماء منزوع الأيونات لإزالة أي تلوث، ثم قم برج المستشعر للتخلص من القطرات المتبقية.
 - ٢) اشطف المستشعر والحاوية بالعينة مرتين أو ثلاث مرات وتخلص منها.
 - ٣) املاً الحاوية بعينة جديدة.
 - ٤) اغمر المستشعر في العينة. يجب أن تغطي خلية القياس وفتحات التهوية الجانبية (إن وجدت) بالكامل.
 - ٥) أزل جميع فقاعات الهواء عن طريق تحريك أو النقر على المستشعر.
 - ٦) نفذ قياس التوصيلية وفقًا لدليل التشغيل. يمكن أن يساعد التحريك في الحصول على نتيجة أسرع، لكن يجب ألا يُنتج فقاعات.
- a. إذا كان وضع التعويض الحراري نشطًا، يتم تصحيح قراءة التوصيلية مباشرةً إلى درجة الحرارة المرجعية المحددة مسبقًا.

٤.٧.٤ قياسات التوصيلية المنخفضة (Low Conductivity Measurements)

القياسات لعينة ذات توصيلية أقل من $10 \mu\text{S/cm}$ تحتاج إلى إجراء خاص.

كما ذكر في فقرات سابقة، فإن ثاني أكسيد الكربون (CO_2) من الجو يؤثر بشكل كبير على القياسات عند هذا المستوى المنخفض.

للحصول على نتائج موثوقة تحت $10 \mu\text{S/cm}$ ، يُوصى بالنهجين التاليين:

١. الغاز الخامل (Inert Gas)

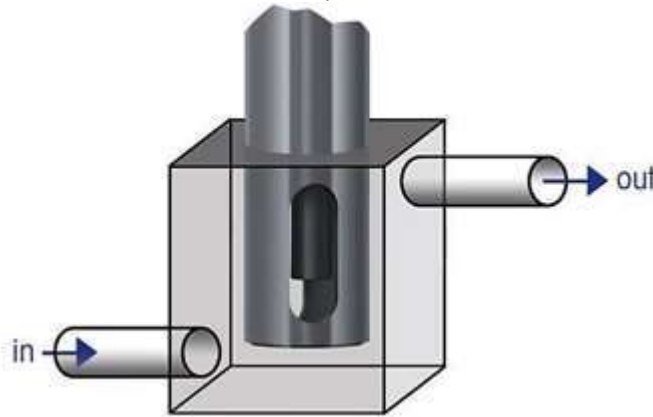
- أ- تُحمى العينة بطبقة غازية خاملة مثل النيتروجين (N_2) أو الهيليوم (He) لمنع التلوث من الجو.
- ب- يسمح ذلك باستخدام خلايا غمر عادية (Dip cells) لقياس العينات في نطاق $1-10 \mu\text{S/cm}$.

٢. خلية التدفق (Flow Cell)

- أ- النظام المغلق مثل خلية التدفق يمنع تأثير ثاني أكسيد الكربون بشكل كامل.
- ب- يُعد هذا أفضل أسلوب لقياس العينات ذات التوصيلية أقل من $10 \mu\text{S/cm}$.
- ج- يمكن أيضًا استخدامه لقياس العينات ذات التوصيلية الأعلى.

ملاحظات حول خلية التدفق

- للعينات غير المضغوطة، يمكن استخدام خلايا التدفق مع مضخة Peristaltic أو Membrane pump، بشرط أن تكون أنظمة محكمة الإغلاق بالكامل.
- مع أنواع أخرى من المضخات، قد يتلامس العينة أو المحلول القياسي مع المضخة مما يؤدي إلى تلوث وقرارات خاطئة.
- يجب أن يكون التدفق خاليًا من فقاعات الهواء.



الشكل ١٢

المخطط التخطيطي لخلية التدفق (Schematic of a flow cell)

التلوث من عينة لأخرى أو من معيار المعايرة إلى العينة يمكن أن يسبب قراءات غير صحيحة. يساعد الشطف بين كل قياس على تجنب هذا التلوث. لتقليل حجم العينة أو محلول المعايرة المهذور لأغراض الشطف، يمكن شطف الخلية والأنابيب بالماء المقطر بين القياسات. يُنصَح باتّباع الخطوات التالية:

١. الشطف جيدًا بالماء المقطر (يوصى بسرعة تدفق عالية)

٢. الشطف باستخدام العينة أو المعيار

٣. قياس العينة أو معايرتها باستخدام المعيار

٤. العودة إلى النقطة ١ مرة أخرى

تقدم شركة METTLER TOLEDO محاليل معيارية معتمدة ذات توصيلية تبلغ ١٠ ميكروسيمنز/سم وأقل. هذه المعايير مخصصة فقط للتحقق من قراءات قياسات التوصيل المنخفض، لأنها تتأثر بسهولة بأي سوء تعامل. لأفضل دقة في معايرات التوصيل المنخفض، يُنصَح باستخدام المعيار الذي تبلغ توصيلته ٨٤ ميكروسيمنز/سم. يتيح التماثل الخطي المستمر بين أنظمة قياس METTLER TOLEDO بين ٨٤ ميكروسيمنز/سم والقيم ذات التوصيلية المنخفضة دقة أفضل بكثير مما يتم عادة باستخدام محاليل معيارية ذات توصيلية أقل من ٨٤ ميكروسيمنز/سم.

١٤.٧.٥ الصيانة والتخزين

لا تتطلب حساسات التوصيل الكثير من الصيانة؛ هناك بعض النقاط الأساسية التي يجب مراعاتها. الأهم هو التأكد من نظافة الخلية. ينبغي شطف الحساس بالماء المقطر بعد كل قياس. إذا تعرض الحساس لمحلول غير قابل للامتزاج بالماء، يجب تنظيفه باستخدام مذيب مختلط مع الماء، مثل الإيثانول أو الأسيتون، ثم شطفه بعناية بالماء المقطر. إذا تراكمت مواد صلبة داخل خلية القياس، يُزال بلطف باستخدام قطعة قطن مغموسة في محلول المنظف، ثم يُشطف الحساس بالماء المقطر (تنبيه: يجب عدم تنظيف الحساسات ذات الأقطاب المطلية بالبلاطين ميكانيكيًا، حيث يمكن أن يتلف الحساس).

يجب تخزين حساسات التوصيل النظيفة على النحو التالي:

- تخزين قصير الأمد (> يوم واحد): جاف أو في الماء المقطر
- تخزين طويل الأمد (< يوم واحد): جاف
- تأكد من أن الدولاب نظيف وخالي من الرطوبة والأوساخ.

على عكس الحساسات الكهروكيميائية الأخرى مثل حساسات الرقم الهيدروجيني، لا تتعرض حساسات التوصيل للقدم، وبالتالي فإن عمرها يعتمد تمامًا على طريقة التعامل معها. ويجب دائمًا مراعاة النقاط الثلاث التالية:

- (١) لتجنب التلف الساكن للعداد، تجنب لمس خلية القياس للحساس. دائمًا افصل الحساس عن العداد قبل التنظيف.
- (٢) لا تستخدم مواد كيميائية قاسية أو مواد كاشطة عند التنظيف.
- (٣) لا تستخدم الحساس خارج النطاق الحراري الموصى به، حيث قد يتعرض للتلف الذي لا يمكن إصلاحه.

١٤.٧.٦ التطبيقات الخاصة Specific Applications

TDS (إجمالي المواد الذائبة)

يمثل إجمالي المواد الذائبة (TDS) الوزن الكلي للمواد الصلبة (الكاتيونات، الأنيونات، والمركبات الذائبة غير المت dissociation) في لتر واحد من الماء (ملغم/لتر). يُستخدم هذا المقياس غالبًا لتحليل المياه في مجالات مختلفة، مثل صناعة اللب والورق، أبراج التبريد، المراحل الصناعية، والاختبارات البيئية. والطريقة التقليدية لتحديد الـ TDS هي طريقة الوزن gravimetric. يتم تبخير حجم معين من العينة تحت ظروف مخبرية صارمة حتى يجف، ثم يُوزن الرواسب المتبقية. وهذه عادةً أفضل طريقة، لكنها تستغرق وقتًا طويلًا.

يوفر التوصيل حلاً أسرع وأسهل لتحديد الـ TDS. يمكن تحويل قراءة التوصيل إلى قيمة TDS بضربها بمعامل TDS. وللحصول على نتائج موثوقة، يجب مراعاة نقطتين هامتين:

- أ- المواد الصلبة التي تنتج أيونات عند إذابتها في الماء هي التي تسبب التوصيل. المواد الصلبة التي لا تنتج أيونات لا تؤثر على التوصيل، ولكنها تؤثر على قيمة الـ TDS الحقيقية للمحلول. يمكن توضيح ذلك بكوبين من القهوة، أحدهما بالسكر والآخر بدون. كلاهما له توصيلية ماثلة، لكن TDS الخاص بالقهوة المضاف

إليها سكر يكون أعلى بحوالي ٥٠٠ مرة.

ب- الأوزان المتساوية من مواد صلبة أيونية مختلفة تؤدي إلى قيم توصيل مختلفة.

الجدول (٨):

معامل التوصيل وعامل TDS لمختلف الأملاح

Salt	Conductivity Equivalent	TDS Factor
NaCl	1mg/L TDS = 2.04 μ S/cm	0.49
Na ₂ SO ₄	1mg/L TDS = 1.49 μ S/cm	0.67
CaSO ₄	1mg/L TDS = 1.36 μ S/cm	0.74
NaHCO ₃	1mg/L TDS = 1.06 μ S/cm	0.91

نظرًا لهذين السببين، فإن قياسات TDS الموثوقة باستخدام جهاز التوصيل ممكنة فقط عندما يكون الجزء الرئيسي من المواد الصلبة الذائبة أيونيًا. ينطبق ذلك على المياه الطبيعية والمياه المعالجة. وعلاوة على ذلك، تكون قياسات TDS دقيقة طالما أن تركيبة العينات تتغير قليلاً فقط. وأكثر خطوة تحديًا لقياس TDS باستخدام جهاز التوصيل هو تحديد عامل TDS المستخدم. هناك طرق مختلفة لذلك:

- إجراء معايرة باستخدام معيار ذو TDS معروف أو عينة تم تحديد TDS لها عن طريق المعايرة الوزنية. يتم حساب عامل TDS على النحو التالي:

$$\text{TDS factor} : \frac{TDS}{k_{25C^{\circ}}}$$

حيث يُصحح التوصيل المقاس (بالميكروسيمنز/سم) إلى ٢٥ درجة مئوية باستخدام وضع تصحيح درجة الحرارة. - افترض أن التوصيل ناتج عن ملح واحد. عادةً، يُستخدم عامل TDS يعتمد على ما يعادل التوصيل لمُح البوتاسيوم كلوريد (KCl) أو الصوديوم كلوريد (NaCl) لحساب TDS (انظر الملحق ٣). - عادةً، يتراوح عامل TDS للمياه الطبيعية بين ٠.٥٥ و ٠.٧٠، وغالبًا يُستخدم قيمة ٠.٦٥ لهذه العينات. يتم إجراء قياسات TDS بنفس طريقة قياس التوصيل. يقوم الجهاز بتصحيح القراءة إلى درجة الحرارة المرجعية وفقًا لوضع تصحيح درجة الحرارة المختار، ثم يحسب الـ TDS باستخدام الصيغة التالية:

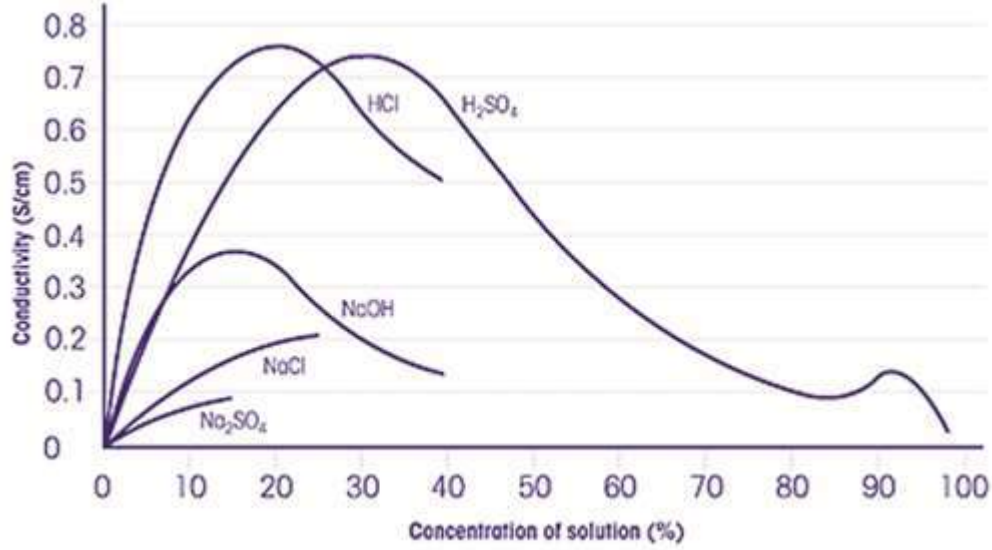
$$TDS (mg / L) = TDS \text{ factor} \times k_{25C^{\circ}}$$

عامل TDS هو مصدر إضافي للخطأ، لذلك يكون خطأ تحديد TDS أعلى من خطأ قياس التوصيل. عادةً، يكون الخطأ أقل من ١٥%.

قياسات التركيز Concentration Measurements

في المحاليل الثنائية (مذيب واحد ومحلل إلكتروليتي واحد)، يمكن استخدام التوصيل لقياس تركيز الإلكتروليت، لأن التوصيل يتناسب مباشرة مع التركيز. يمتلك كل إلكتروليت منحنى توصيل فريد (انظر الشكل ١٣). لمعظم الإلكتروليتات، يصل منحنى التوصيل إلى قيمة قصوى، ثم يعكس ميله. يمكن قياس التوصيل على الجزء الصاعد أو

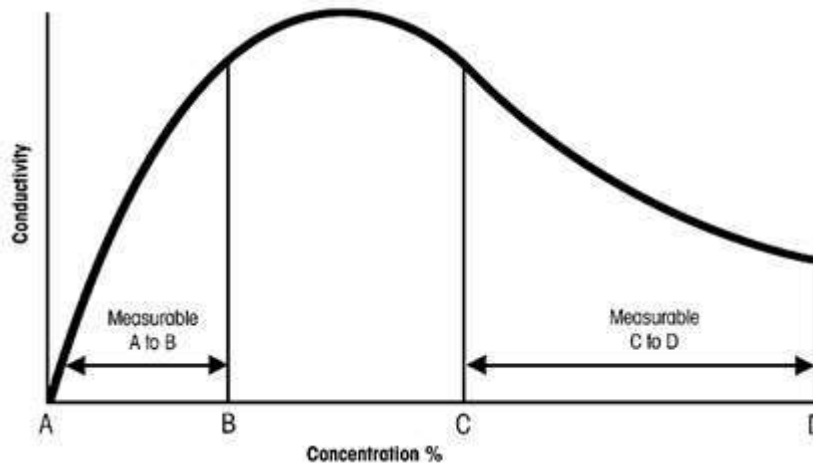
المنخفض من المنحنى، لكن لا يمكن استخدام التوصيل لقياس التركيز بالقرب من قمة المنحنى، حيث أن قيمتين مختلفتين من التركيز يمكن أن يكونا لهما نفس التوصيل.



الشكل ١٣:

منحنيات التوصيل مقابل التركيز لمختلف الإلكتروليتات

لقياسات التركيز، يجب معرفة التوصيل للمحلول كدالة لتركيز الإلكتروليت المعني. يمكن أن تأتي هذه البيانات من الأدبيات أو من قياسات مخبرية. يوصى بالعمل في درجة حرارة ثابتة لإجراء المعايرة والقياسات، لأن شكل المنحنى يتغير مع درجة الحرارة. يجب أن يكون هناك تغير قابل للقياس في التوصيل عبر مدى التركيز، ويجب أن يكون التوصيل في ازدياد أو نقصان خلال هذا المدى (انظر الشكل ١٤). كل منطقة قابلة للقياس تتطلب تحديدًا منفصلاً للميل والاعتراض.



الشكل ١٤:

منحنى التوصيل مقابل التركيز مع المناطق القابلة للقياس من NaOH

لقياسات التركيز، يجب إجراء معايرة باستخدام معيارين أو أكثر لمعرفة التركيز مسبقاً. في هذا الدليل، سيتم شرح المعايرة بنقطتين فقط. الخطوة الأولى هي قياس التوصيل للمحلولين المعياريين ذوي التركيز المعروف، ثم يتم حساب الميل لمنحنى المعايرة (بالمعادلة التالية):

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

والاعتراض (بالمعادلة التالية):

$$b = y_1 - m x x_1$$

حيث:

- m: الميل ، y_1, y_2 : التوصيل للمعيارين ١ و ٢

- x_1, x_2 : التركيز للمعيارين ١ و ٢

- b: الاعتراض

في الخطوة الثانية، يُقاس التوصيل للعينة، ثم يُحسب التركيز باستخدام المعادلة التالية:

$$x = \frac{(y - b)}{m}$$

حيث: y: التوصيل للعينة ، x: تركيز العينة

الملوحة (Salinity)

الملوحة (S) هي قياس بدون وحدة، ويعبر عن وزن الأملاح المذابة في مياه البحر. هناك تعريفات مختلفة للملوحة، وغالباً ما يُستخدم تعريف اليونسكو لعام ١٩٧٨. على الرغم من أن الملوحة رقم بدون وحدة، إلا أن الوحدة psu (وحدة الملوحة العملية) تُستخدم في كثير من الأحيان. يتم حساب الملوحة من علاقة تجريبية بين عينة من مياه البحر ومحلول KCl (32.4356 g/kg) عند درجة حرارة ١٥ درجة مئوية وضغط جوي قياسي. عندما يكون نسبة قراءتي التوصيل اثنين واحد، تكون الملوحة بالضبط ٣٥. بعبارة أخرى، ١ psu تساوي تقريباً محتوى الملح في ١ غرام/لتر.

الصيغة الحسابية معقدة قليلاً (المعادلة التالية)، ولكن جميع الحسابات تتم بواسطة الجهاز نفسه. عند اختيار وضع الملوحة في جهاز التوصيل، يتم إجراء القياسات كما هو الحال في قياس التوصيل. والعملية يتم حسابها باستخدام المعادلات التالية:

$$s = \sum_{j=0}^5 \alpha_j R_T^{j/2} - \frac{(T - 15)}{1 + k(T - 15)} \sum_{j=0}^5 b_j R_T^{j/2}$$

$$R_T = \frac{R_{sample}(T)}{R_{KCl}(T)}$$

الجدول (٩): قياسات الملوحة

$a_0 = 0.0080$	$b_0 = 0.0005$	$k = 0.00162$
$a_1 = -0.1692$	$b_1 = -0.0056$	
$a_2 = 25.3851$	$b_2 = -0.0066$	
$a_3 = 14.0941$	$b_3 = -0.0375$	
$a_4 = -7.0261$	$b_4 = 0.0636$	
$a_5 = 2.7081$	$b_5 = -0.0144$	

في بعض الأحيان، لا تزال تُستخدم التعريفات القديمة، وهي مقياس مياه البحر الطبيعي (اليونسكو ١٩٦٦b). تُحسب الملوحة Sppt لعينة ما بوحدة ppt (جزء في الألف) باستخدام المعادلة التالية عند درجة حرارة $T = 15^\circ\text{C}$ وتحت ضغط جوي قياسي:

$$S = -0.08996 + 28.2929729 \times R + 12.80832 \times R^2 - 10.67869 \times R^3 + 5.98624 \times R^4 - 1.32311 \times R^5$$

حيث:

➡ $R = k_{\text{sample}} / k$ with $T = 15^\circ\text{C}$

➡ $k_{\text{sample}} = \text{conductivity of the sample}$

➡ $K = 42.914 \text{ mS/cm}$ (Conductivity of Copenhagen Seawater Standard)

إذا لم يتم قياس المقاومة عند درجة حرارة 15°C ، يمكن تطبيق المعادلة التالية للمدى بين 10°C و 31°C :

$$R = R_T + 10^{-5} R_T (R_T - 1) (T - 15) (96.7 - 72.0 R_T + 37.3 R_T^2 - (0.63 + 0.21 R_T^2)(T - 15))$$

حيث:

$$R_T = k_{\text{sample}}(T)/k(T)$$

الماء النقي للغاية (Ultrapure Water)

الماء هو المادة الخام الأكثر استخدامًا في صناعة الأدوية. تُحدد المواصفات النوعية للماء من قبل الصيدليات، ويجب على المصنعين الدوائيين إثبات الامتثال لها. يُعد التوصيل أحد المعايير الرئيسية التي تتيح مراقبة جميع الشوائب الأيونية. تختلف المواصفات قليلاً حسب البلد ونوع جودة الماء المطلوب.

أهم الصيدليات المعتمدة هي:

- الصيدلية الأمريكية (USP) - الصيدلية الأوروبية (EP) - الصيدلية اليابانية (JP) - الصيدلية الصينية (ChP)
- الصيدلية الهندية (IP)

على مر السنين، تم اعتماد بعض تنسيق المواصفات، لكن لا تزال هناك اختلافات. يوضح الجدول ١٠ نظرة عامة على مواصفات التوصيل لنوعين مختلفين من جودة الماء.

الجدول (١٠):

نظرة عامة على حدود التوصيل المشار إليها في دساتير الأدوية المختلفة

Conductivity ($\mu\text{S/cm}$ at 25 °C)	USP	EP	JP	ChP	IP
Purified Water	1.3 $\mu\text{S/cm}$ (3 stage)	5.1 $\mu\text{S/cm}$ (1 stage)	on-line: 1.3 $\mu\text{S/cm}$ off-line: 2.1 $\mu\text{S/cm}$	5.1 $\mu\text{S/cm}$ (1 stage)	1.3 $\mu\text{S/cm}$ (3 stage)
Water for Injection	1.3 $\mu\text{S/cm}$ (3 stage)	1.3 $\mu\text{S/cm}$ (3 stage)	on-line: 1.3 $\mu\text{S/cm}$ off- line: 2.1 $\mu\text{S/cm}$	1.3 $\mu\text{S/cm}$ (3 stage)	1.3 $\mu\text{S/cm}$ (3 stage)

الجدول (١١):

متطلبات جهاز قياس الموصلية

Meter Requirements	
Specification	USP, EP, JP, ChP, and IP requirements
Conductivity sensor and cell constant accuracy	Cell constant must be known within $\pm 2\%$. Verification by: Direct method: Using a solution of known conductivity (certified conductivity standard). Indirect method: Comparing with a cell of known or certified cell constant.
Electrode material	Suitable material
Conductivity meter calibration	Conductivity cell is replaced with NIST (or equivalent national authority) traceable resistor. The reading must be accurate to $\pm 0.1\%$ of the stated value
Instrument resolution	0.1 $\mu\text{S/cm}$
Instrument accuracy (at 1.3 $\mu\text{S/cm}$)	0.1 $\mu\text{S/cm}$
Temperature compensation	None
Temperature accuracy	$\pm 2^\circ\text{C}$

الاختبار الأكثر انتشاراً هو طريقة الثلاثة مراحل وفقاً لـ USP <645>، والتي تُوصف بالتفصيل في القسم التالي.

طريقة الثلاثة مراحل لـ <٦٤٥>

تحتوي هذه الطريقة على ثلاث مراحل من القياسات المختلفة. يتوقف الاختبار عند المرحلة الأولى التي تُجتاز. إذا فشلت جميع المراحل الثلاث، فإن الماء لا يفي بالمتطلبات. المتطلبات العامة لجهاز التوصيل موضحة في الجدول ١١.

ملحوظة: قم بإيقاف تشغيل تصحيح درجة الحرارة.

المرحلة ١

قم بقياس المقاومة غير المعاييرة لدرجة الحرارة ودرجة الحرارة نفسها. يمكن إجراء القياس عبر الإنترنت (باستخدام خلية تدفق) أو خارج الخط (باستخدام زجاجة عينة). قم بتقريب درجة الحرارة إلى أقرب فاصل ٥ درجات مئوية

أدنى. ابحث عن حد المرحلة ١ لتلك الدرجة (انظر الجدول ١٢). إذا كانت المقاومة المقاسة ليست أكبر من الحد في الجدول، فإن الماء يفي بمتطلبات <٦٤٥>. إذا كانت المقاومة أعلى من قيمة الجدول، استمر بالمرحلة ٢.

الجدول (١٢):

حدود التوصيل القصوى للمرحلة الأولى

USP <645> Stage 1 Requirements For non-temperature compensated conductivity measurements			
Temperature (°C)	Maximum Conductivity (µS/cm)	Temperature (°C)	Maximum Conductivity (µS/cm)
0	0.6	55	2.1
5	0.8	60	2.2
10	0.9	65	2.4
15	1.0	70	2.5
20	1.1	75	2.7
25	1.3	80	2.7
30	1.4	85	2.7
35	1.5	90	2.7
40	1.7	95	2.9
45	1.8	100	3.1
50	1.9		

المرحلة ٢

قم بضبط درجة حرارة العينة إلى 25 ± 1 درجة مئوية وحركها أو هزها حتى يتوقف التوصيل عن الارتفاع ويصل إلى حالة توازن مع الهواء المحيط. يجب ألا يتجاوز القراءة ٢.١ ميكروسمنز/سم

المرحلة ٣

أضف محلول كلوريد البوتاسيوم المشبع (٠.٣ مل/١٠٠ مل) إلى العينة من المرحلة ٢ و قم بقياس قيمة الرقم الهيدروجيني. يجب ألا تتجاوز قيمة التوصيل المقاسة في المرحلة ٢ الحد المسموح للتوصيل عند ذلك الرقم الهيدروجيني وفقاً للجدول ١٣

متطلبات المرحلة ٣ لرقم الهيدروجيني والتوصيل وفقاً لـ USP <645>

الرقم الهيدروجيني الحد الأقصى للتوصيل (ميكروسمنز/سم)

الجدول (١٣):

حدود التوصيل القصوى للمرحلة الثالثة :

USP <645> Stage 3 pH and Conductivity Requirements	
pH	Maximum Conductivity (μS/cm)
5.0	4.7
5.1	4.1
5.2	3.6
5.3	3.3
5.4	3.0
5.5	2.8
5.6	2.6
5.7	2.5
5.8	2.4
5.9	2.4
6.0	2.4
6.1	2.4
6.2	2.5
6.3	2.4
6.4	2.3
6.5	2.2
6.6	2.1
6.7	2.6
6.8	3.1
6.9	3.8
7.0	4.6

الانتقال إلى المقاومة (Resistivity)

في حالات القياسات منخفضة التوصيل مثل فحص المياه النقية جدًا أو المذيبات العضوية، يُفضل أحيانًا قياس المقاومة بدلاً من قيمة التوصيل. المقاومة هي العكس للتوصيل (المعادلة ١٩). الماء النقي لديه توصيلية قدرها ٠.٠٥٥ ميكروسمنز/سم، وهو ما يعادل مقاومة قدرها ١٨.١٨ ميغا أوم.سم.

$$\rho = 1 / \kappa$$

حيث:

$$\rho = \text{المقاومة (ميغا أوم.سم)}$$

$$\kappa = \text{التوصيل (ميكروسمنز/سم)}$$

القياس للتوصيل (Conductivity Ash)

محتوى الرماد هو معيار مهم لجودة السكر ومشتقاته لقياس الشوائب غير العضوية. بعد حرق منتجات السكر عند ٥٥٠ درجة مئوية، يتم وزن البقايا الصلبة لحساب محتوى الرماد. بالمثل، يوفر التوصيل وسيلة أسرع لتقدير محتوى الرماد. إذا تم تحديد محتوى الرماد بواسطة التوصيل، يُطلق عليه اسم رماد التوصيل. حددت اللجنة الدولية للمقاييس الموحدة لتحليل السكر (ICUMSA) معيارين لتحديد رماد التوصيل.

يتم إذابة كمية معينة من عينة السكر في كمية محددة من الماء المقطر ذو التوصيلية المعروفة، ثم يُقاس التوصيل. يجب أن تتراوح درجة حرارة الحل بين ١٥ °C و ٢٥ °C. توفر أجهزة SevenCompact و SevenExcellence وضعية خاصة لرماد التوصيل التي تُبلغ عن النتيجة مباشرة كنسبة مئوية. مع مقاييس أخرى، يمكن حساب النتيجة وفقًا للمعادلة التالية:

معادلة حساب رماد التوصيل وفقًا لـ ICUMSA GS2/3-17 لمنتجات السكر المكررة:

قم بإذابة ٢٨ جرامًا من العينة في ١٠٠ جرام من الماء المقطر ذو التوصيلية المعروفة. يُحسب رماد التوصيل باستخدام المعادلة التالية:

$$\%(m/m) = 0.006 \times \left(\frac{k_1}{1 + 0.026 \times (T - 20)} \right) - 0.35 \times \left(\frac{k_2}{1 + 0.026 \times (T - 20)} \right) \times k$$

حيث:

κ_1 = التوصيل للمحلول بعد إذابة العينة ، و κ_2 = التوصيل للماء المقطر ذو التوصيلية المعروفة ، و T = درجة الحرارة بالدرجة المئوية

الجزء التالي يتضمن:

• معيار ICUMSA GS 1/3/4/7-13 للسكر الخام، السكر البني، العصير، الشراب، والشراب المركز:
قم بإذابة ٥ غرامات من العينة في ١٠٠ مل من الماء المقطر ذو التوصيلية المعروفة. يُحسب رماد التوصيل باستخدام المعادلة التالية:

$$\%(m/v) = 0.0018 \times \left(\frac{k_1}{1 + 0.023 \times (T - 20)} \right) - \left(\frac{k_2}{1 + 0.023 \times (T - 20)} \right) \times k$$

حيث:

κ_1 = التوصيل للمحلول بعد إذابة العينة بالميكروسمنز/سم
 κ_2 = التوصيل للماء المقطر المستخدم بالميكروسمنز/سم
 T = درجة الحرارة بالدرجة المئوية (يجب أن تكون بين ١٥ °C و ٢٥ °C)
 K = ثابت الخلية

البايوإيثانول Bioethanol

يمكن أن يحتوي البايوإيثانول على شوائب أيونية بكميات traces، وهذه الشوائب تزيد من خطر التآكل، مما قد يؤدي إلى تلف المحرك عند استخدامه كوقود أو كجزء من خليط وقود. التوصيل هو مقياس غير محدد يرتبط بتركيز وتنقل جميع الأيونات في المحلول، وكلما زادت مستويات التوصيل، زادت نسبة الأيونات المسببة للتآكل في الوقود. المعدات اللازمة لهذا القياس غير مكلفة وسهلة الاستخدام حتى في الموقع، لذلك يعتبر التوصيل مؤشرًا رئيسيًا على جودة البايوإيثانول.

مواصفة مهمة لقياس التوصيل في البايوإيثانول هو المعيار NBR 10547 (وقود الإيثانول – تحديد التوصيل الكهربائي) الذي وضعته الجمعية البرازيلية للمواصفات الفنية (ABNT). لقياس التوصيل وفقاً لهذا المعيار، يجب مراعاة النقاط التالية:

المعدات:

- جهاز قياس التوصيل بدقة لا تقل عن ١ ميكروسمن/م (٠.٠١ ميكروسمن/سم)
- خلية توصيل من البلاتين مع ثابت خلية 0.10 ± 0.02 سم^{-١}، وتحتوي على مسبار درجة حرارة مدمج أو خارجي بدقة ٠.١ درجة مئوية والجزء التالي يتضمن معلومات حول معدات وطرق قياس التوصيل الكهربائية، بالإضافة إلى أسئلة شائعة حول اختيار الحساسات ومعايير الكثافة الخلوية. ويجب استخدام جهاز ترموسات لضبط درجة حرارة العينة إلى 25 ± 0.1 °C، ومعياري توصيل معتمد بحيث يكون التوصيل فيه ٥٠٠ ميكروسمن/متر أو أقل، بالإضافة إلى وعاء عينة مصنوع من الزجاج أو البلاستيك أو الفولاذ المقاوم للصدأ.

لعملية المعايرة، يجب إيقاف وضع تصحيح درجة الحرارة في جهاز قياس التوصيل. ثم يتم ضبط درجة حرارة العينة القياسية إلى ٢٥ °C باستخدام الترموسات، ويتم التحريك بلطف لتحقيق توازن درجة الحرارة. بعد ذلك، يُوقف التحريك ويُنتظر دقيقتان قبل قراءة التوصيل. يجب أن تكون درجة حرارة العينة 25 ± 0.5 °C، ويجب أن يكون ثابت الخلية بين ٠.٠٨ و ٠.١٢ سم^{-١}.

لعملية القياس، هناك خياران:

- أ- ضبط درجة حرارة العينة إلى 25 ± 0.5 °C، أو
- ب- استخدام وضع تصحيح درجة الحرارة الخطي مع معامل تصحيح ٢.٢%/°C.

يتم التحريك بلطف لضمان توازن درجة الحرارة، ثم الانتظار دقيقتين قبل قراءة التوصيل. ويجب أن تكون النتيجة أقل من ٥٠٠ ميكروسمن/متر (٥ ميكروسمن/سم) لتحقيق المواصفات.

٨.٤١ الأسئلة الشائعة Frequently Asked Questions

كيف أختار الحساس المناسب؟

عند اختيار الحساس، يجب مراعاة ثلاثة معايير:

١. الثبات الكيميائي: يجب ألا يحدث تفاعل كيميائي بين مادة الحساس والعينة.
٢. نوع البناء:
- حساس ذو قطبين: الأفضل لقياسات التوصيل المنخفضة.
- حساس ذو أربعة أقطاب: الأفضل لقياسات التوصيل المتوسطة إلى العالية.
٣. ثابت الخلية: يُستخدم الحساس بثابت خلية منخفض (٠.٠١-٠.١ سم^{-١}) لقياسات التوصيل المنخفضة، وبثابت خلية أعلى (٠.٥-١.٠ سم^{-١}) لقياسات التوصيل المتوسطة إلى العالية.

ما الفرق بين ثابت الخلية الاسمي والمعتمد؟

ثابت الخلية يمكن أن يختلف بشكل كبير بسبب عملية الإنتاج.

الثابت الاسمي له دقة فقط $\pm 20\%$ ، ويُستخدم لاختيار الحساس الصحيح، لكنه غير دقيق بما يكفي لقياسات التوصيل ويجب معايرته أولاً.

الثابت المعتمد، الذي يُحدد بعد التصنيع مباشرة وفقاً لمعايير ASTM و NIST، بدقة تصل إلى $\pm 2\%$ ، وهو مناسب لقياسات التوصيل، ويُذكر على شهادة الجودة، وعلى كابل الحساس، ويُخزن في شريحة الحساس ISM.

متى يجب إجراء معايرة أو تحقق؟

إذا لم يكن ثابت الخلية دقيقاً، يجب إجراء المعايرة.

أما إذا كان ثابت الخلية معروفاً بدقة، فالكافية عملية التحقق، وهو الحال مع الحساسات ذات الثابت المعتمد أو التي تم معايرتها سابقاً.

الجزء التالي يوضح أنواع وضعية تصحيح درجة الحرارة التي يجب استخدامها حسب نوع العينة، بالإضافة إلى معلومات حول طريقة التحريك، وتنظيف الحساس، وكيفية التخزين، عمر معايير التوصيل المعتمدة، العمر الافتراضي للحساس، وإمكانية قياس التوصيل في السوائل غير المائية.

يجب اختيار وضعية تصحيح درجة الحرارة بناءً على نوع العينة المقاسة:

- وضعية خطية (Linear): للسوائل ذات التوصيل المتوسط إلى العالي مع استخدام قيمة α صحيحة.
- وضعية غير خطية (Non-linear): للمياه الطبيعية والمياه النقية (مثل الماء الفائق النقاء).
- عدم استخدام تصحيح (None): للعينات التي يتم التحكم في درجة حرارتها، وفقاً لمعايير معينة مثل USP 645 <<.

هل يجب تحريك العينة أثناء قياس التوصيل؟

في السوائل غير المختلطة، قد يحدث انحراف في القياس. بشكل عام، يُفضل إجراء القياسات في عينات ممزوجة أو مُحرّكة، مع ملاحظة أن في العينات ذات التوصيل المنخفض، قد يؤدي التحريك إلى زيادة تعرض العينة للهواء وثاني أكسيد الكربون، مما قد يؤثر على النتائج. مهم: يجب استخدام نفس ظروف التحريك في المعايرة والتحقق والقياس لضمان الاتساق.

كيف يتم تنظيف حساس التوصيل؟

- يجب شطف الحساس بعد كل قياس بماء مقطر خالي من الأيونات.
- إذا تعرض الحساس لمادة غير قابلة للذوبان في الماء، يُنظف باستخدام مذيب قابل للذوبان في الماء مثل الإيثانول أو الأسيتون، ثم يُشطف جيداً بماء مقطر.
- إذا تراكمت مواد صلبة داخل خلية القياس، يُزال بعناية باستخدام عود قطني مغموس في محلول منظف، ثم يُشطف الحساس مرة أخرى بماء مقطر.

- تحذير: الحساسات ذات الأقطاب المطلية بالبلاطين يجب ألا تُنظف ميكانيكيًا، حيث قد يتسبب ذلك في تلف الحساس.

كيف يُخزن حساس التوصيل؟

- للتخزين القصير (أقل من يوم): يُخزن جافًا أو في ماء مقطر.
- للتخزين طويل الأمد (أكثر من يوم): يُخزن جافًا.

ما عمر معايير التوصيل المعتمدة؟

تضمن شركة METTLER TOLEDO جودة الحلول القياسية غير المفتوحة لمدة عامين من تاريخ التصنيع.

القياسات ذات قيمة توصيل أقل من ١٠٠ ميكروسمن/سم لها عمر أقصر:

- ٨٤ ميكروسمن/سم: سنة واحدة

- ١٠ ميكروسمن/سم: ٦ أشهر

تاريخ انتهاء الصلاحية مطبوع على المنتج، وتغطي فترة الضمان حتى آخر يوم من الشهر المحدد.

ما هو العمر الافتراضي للحساس الحاصل على ثابت خلية معتمد؟

حساسات التوصيل لا تتدهور بنفس طريقة أقطاب pH، ولا يحد عمرها الافتراضي طالما لم تتعرض للمواد الكيميائية

القوية أو سوء الاستخدام أو التلف الميكانيكي أو التلوث.

يعتمد العمر الافتراضي بشكل رئيسي على الاستخدام الصحيح والتنظيف والتخزين الجيد.

هل يمكن قياس التوصيل في السوائل غير المائية؟

نعم، ممكن. إذ أن المركبات العضوية لها خصائص تفكك، لكن غالبًا تكون التوصيلية منخفضة. زيادة التوصيل قد

تشير إلى تلوث أيوني أو زيادة محتوى الماء، مما يسمح بتفكك أكبر.

معدات التوصيل من METTLER TOLEDO مصممة أساسًا للعينات المائية أو العينات غير المائية ذات محتوى

مائي منخفض.

قبل قياس العينات غير المائية، يُنصح بالتحقق من مقاومة مادة الحساس لضمان ملاءمتها للقياس.

المعجم (Glossary)

- Alternating current (AC) – التيار المتردد: تدفق الشحنة الكهربائية الذي يغيّر اتجاهه بشكل دوري.
- Anion – الأنيون: أيون ذو شحنة سالبة.
- Calibration – المعايرة: تحديد ثابت الخلية تجريبياً عبر قياس محلول قياسي.
- Cation – الكاتيون: أيون ذو شحنة موجبة.
- Cell constant $K [cm^{-1}]$ – ثابت الخلية: نظرياً: $(K = l / A)$ ، وهو نسبة المسافة بين الأقطاب (I) إلى المساحة المقطعية الفعالة للإلكتروليت بين الأقطاب (A). يُستخدم لتحويل الموصلية إلى التوصيلية ويُحدد عبر المعايرة. الفرق بين الثابت النظري والحقيقي ناتج عن خطوط المجال.
- Conductance $G [S]$ – الموصلية: قدرة المادة على توصيل الكهرباء. وهي مقلوب المقاومة الكهربائية.
- Direct current (DC) – التيار المستمر: تدفق الشحنة الكهربائية في اتجاه واحد فقط.
- Electrode – القطب: مرادف لـ Pole.
- Electrolyte – الإلكتروليت: محلول مائي من الأحماض أو القواعد أو الأملاح قادر على توصيل الكهرباء.
- Field effects – تأثيرات المجال: الجزء من مجال القياس الذي يقع خارج الحيز الهندسي لخلية القياس. أي تداخل مع خطوط المجال (مثل جدار الكأس) يؤثر على القياس.
- Fouling – التلوث/التراكم: تكوّن طبقة هلامية أو كتل غروية أو نمو بكتيري داخل خلية القياس، مما يؤثر سلبيًا على قراءة التوصيلية.
- Ion – الأيون: ذرة أو جزيء ذو شحنة كهربائية موجبة (كاتيون) أو سالبة (أنيون) نتيجة فقد أو اكتساب إلكترونات.
- Measurement uncertainty – عدم اليقين في القياس: نطاق القيم المحتملة التي يقع ضمنها القيمة الحقيقية للقياس عند احتمال محدد.
- Measuring cell – خلية القياس: الأقطاب الثنائية أو الرباعية معاً تُسمى خلية القياس.
- Polarization – الاستقطاب: تطبيق تيار كهربائي على الأقطاب في محلول قد يسبب تراكم أنواع أيونية قرب سطح الأقطاب، مما يؤدي إلى مقاومة استقطاب قد تعطي نتائج خاطئة.
- Pole – القطب: أحد الأقطاب الثنائية أو الرباعية التي يُطبق عليها تيار لقياس التوصيلية. يكون القطب على تماس مباشر مع محلول العينة ويكوّن خلية القياس مع الأقطاب الأخرى. يُسمى أيضاً Electrode.
- Quality certificate – شهادة الجودة: تؤثّق أن المنتج أو أجزاءه تحقق مستوى الجودة المطلوب ضمن حدود السماحية المتفق عليها، وأن التتبع مضمون خلال عملية الإنتاج الكاملة.
- Reference temperature – درجة الحرارة المرجعية: بما أن قياسات التوصيلية تعتمد بشدة على درجة الحرارة، تُحوّل القيم المقاسة إلى درجة حرارة مرجعية (عادةً ٢٠ °م أو ٢٥ °م) باستخدام وضع التصحيح الحراري، مما يجعل النتائج قابلة للمقارنة.
- Resistance $\Omega [ohm]$ – المقاومة: خاصية الموصل التي تجعله يقاوم مرور التيار الكهربائي خلاله.
- Salinity – الملوحة: تركيز المعادن الذائبة (خصوصاً أملاح الفلزات القلوية أو المغنيسيوم) في الماء.

- Standard solution – المحلول القياسي: محلول يحتوي على كمية محددة بدقة من مادة ما، أو في هذه الحالة توصيلية محددة بدقة.
- TDS [mg/L] – المواد الصلبة الذائبة الكلية: مقياس لكمية جميع المواد الصلبة غير المتطايرة الذائبة في سائل، ويُعبر عنها عادةً بـ mg/L أو ppm.
- Temperature correction mode – وضع التصحيح الحراري: طريقة تُستخدم لتحويل القيمة المقاسة وفقًا لمعادلة محددة مسبقًا إلى درجة الحرارة المرجعية المطلوبة، دون الحاجة إلى ضبط درجة حرارة العينة فعليًا.
- Verification – التحقق: فحص قراءة التوصيلية عبر إجراء قياس في محلول قياسي.

الملحق (١) Appendix

١- عوامل تصحيح درجة الحرارة f_{25} للتصحيح غير الخطي

°C	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
0	1.918	1.912	1.906	1.899	1.893	1.887	1.881	1.875	1.869	1.863
1	1.857	1.851	1.845	1.840	1.834	1.829	1.822	1.817	1.811	1.805
2	1.800	1.794	1.788	1.783	1.777	1.772	1.766	1.761	1.756	1.750
3	1.745	1.740	1.734	1.729	1.724	1.719	1.713	1.708	1.703	1.698
4	1.693	1.688	1.683	1.678	1.673	1.668	1.663	1.658	1.653	1.648
5	1.643	1.638	1.634	1.629	1.624	1.619	1.615	1.610	1.605	1.601
6	1.596	1.591	1.587	1.582	1.578	1.573	1.569	1.564	1.560	1.555
7	1.551	1.547	1.542	1.538	1.534	1.529	1.525	1.521	1.516	1.512
8	1.508	1.504	1.500	1.496	1.491	1.487	1.483	1.479	1.475	1.471
9	1.467	1.463	1.459	1.455	1.451	1.447	1.443	1.439	1.436	1.432
10	1.428	1.424	1.420	1.416	1.413	1.409	1.405	1.401	1.398	1.384
11	1.390	1.387	1.383	1.379	1.376	1.372	1.369	1.365	1.362	1.358
12	1.354	1.351	1.347	1.344	1.341	1.337	1.334	1.330	1.327	1.323
13	1.320	1.317	1.313	1.310	1.307	1.303	1.300	1.297	1.294	1.290
14	1.287	1.284	1.281	1.278	1.274	1.271	1.268	1.265	1.262	1.259
15	1.256	1.253	1.249	1.246	1.243	1.240	1.237	1.234	1.231	1.228
16	1.225	1.222	1.219	1.216	1.214	1.211	1.208	1.205	1.202	1.199
17	1.196	1.93	1.191	1.188	1.185	1.182	1.179	1.177	1.174	1.171
18	1.168	1.166	1.163	1.160	1.157	1.155	1.152	1.149	1.147	1.144
19	1.141	1.139	1.136	1.134	1.131	1.128	1.126	1.123	1.121	1.118
20	1.116	1.113	1.111	1.108	1.105	1.103	1.101	1.098	1.096	1.093
21	1.091	1.088	1.086	1.083	1.081	1.079	1.076	1.074	1.071	1.069
22	1.067	1.064	1.062	1.060	1.057	1.055	1.053	1.051	1.048	1.046
23	1.044	1.041	1.039	1.037	1.035	1.032	1.030	1.028	1.026	1.024
24	1.021	1.019	1.017	1.015	1.013	1.011	1.008	1.006	1.004	1.002
25	1.000	0.998	0.996	0.994	0.992	0.990	0.987	0.985	0.983	0.981
26	0.979	0.977	0.975	0.973	0.971	0.969	0.967	0.965	0.963	0.961
27	0.959	0.957	0.955	0.953	0.952	0.950	0.948	0.946	0.944	0.942
28	0.940	0.938	0.936	0.934	0.933	0.931	0.929	0.927	0.925	0.923
29	0.921	0.920	0.918	0.916	0.914	0.912	0.911	0.909	0.907	0.905
30	0.903	0.902	0.900	0.898	0.896	0.895	0.893	0.891	0.889	0.888
31	0.886	0.884	0.883	0.881	0.879	0.877	0.876	0.874	0.872	0.871
32	0.869	0.867	0.866	0.864	0.863	0.861	0.859	0.858	0.856	0.854
33	0.853	0.851	0.850	0.848	0.846	0.845	0.843	0.842	0.840	0.839
34	0.837	0.835	0.834	0.832	0.831	0.829	0.828	0.826	0.825	0.823
35	0.822	0.820	0.819	0.817	0.816	0.814	0.813	0.811	0.810	0.808

الملحق (٢) Appendix

معاملات درجة الحرارة (قيم ألفا) لمعايير التوصيل من شركة ميتلر توليدو
معييار التوصيل ١٢.٨٨ مللي سيمنز/سم

Measuring temperature	α at $T_{Ref} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$	α at $T_{Ref} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$
5 $^{\circ}\text{C}$	1.81%/°C	1.97%/°C
10 $^{\circ}\text{C}$	1.84%/°C	2.01%/°C
15 $^{\circ}\text{C}$	1.86%/°C	2.04%/°C
20 $^{\circ}\text{C}$	1.88%/°C	2.05%/°C
25 $^{\circ}\text{C}$	1.91%/°C	2.07%/°C
30 $^{\circ}\text{C}$	1.93%/°C	2.10%/°C
35 $^{\circ}\text{C}$	1.95%/°C	2.13%/°C

معييار التوصيل ١٤١٣ ميكروسيمنز/سم

Measuring temperature	α at $T_{Ref} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$	α at $T_{Ref} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$
5 $^{\circ}\text{C}$	1.83%/°C	1.99%/°C
10 $^{\circ}\text{C}$	1.85%/°C	2.02%/°C
15 $^{\circ}\text{C}$	1.88%/°C	2.05%/°C
20 $^{\circ}\text{C}$	1.91%/°C	2.08%/°C
25 $^{\circ}\text{C}$	1.94%/°C	2.11%/°C
30 $^{\circ}\text{C}$	1.97%/°C	2.14%/°C
35 $^{\circ}\text{C}$	2.00%/°C	2.18%/°C

معييار التوصيل ٨٤ ميكروثنائية/سم

Measuring temperature	α at $T_{Ref} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$	α at $T_{Ref} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$
5 $^{\circ}\text{C}$	1.84%/°C	2.00%/°C
10 $^{\circ}\text{C}$	1.88%/°C	2.04%/°C
15 $^{\circ}\text{C}$	1.95%/°C	2.16%/°C
20 $^{\circ}\text{C}$	1.95%/°C	2.16%/°C
25 $^{\circ}\text{C}$	1.95%/°C	2.16%/°C
30 $^{\circ}\text{C}$	1.95%/°C	2.16%/°C
35 $^{\circ}\text{C}$	2.01%/°C	2.21%/°C

معييار التوصيل ١٠ ميكروثنائية/سم

Measuring temperature	α at $T_{Ref} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$	α at $T_{Ref} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$
5 $^{\circ}\text{C}$	1.94%/°C	2.11%/°C
10 $^{\circ}\text{C}$	1.93%/°C	2.08%/°C
15 $^{\circ}\text{C}$	2.05%/°C	2.27%/°C
20 $^{\circ}\text{C}$	2.06%/°C	2.29%/°C
25 $^{\circ}\text{C}$	2.06%/°C	2.30%/°C
30 $^{\circ}\text{C}$	2.06%/°C	2.30%/°C
35 $^{\circ}\text{C}$	2.14%/°C	2.36%/°C

معييار التوصيل ٥ ميكروثنائية/سم

Measuring temperature	α at $T_{Ref} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$	α at $T_{Ref} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$
5 $^{\circ}\text{C}$	1.98%/°C	2.18%/°C
10 $^{\circ}\text{C}$	2.04%/°C	2.26%/°C
15 $^{\circ}\text{C}$	2.06%/°C	2.30%/°C
20 $^{\circ}\text{C}$	2.06%/°C	2.30%/°C
25 $^{\circ}\text{C}$	2.06%/°C	2.30%/°C
30 $^{\circ}\text{C}$	2.06%/°C	2.30%/°C
35 $^{\circ}\text{C}$	2.14%/°C	2.36%/°C

الملحق (٣) Appendix

عوامل تحويل الموصلية إلى المواد الصلبة الذاتية الكلية

Conductivity	TDS KCl		TDS NaCl	
	ppm value	factor	ppm value	factor
at 25 °C				
84 $\mu\text{S/cm}$	40.38	0.5048	38.04	0.4755
447 $\mu\text{S/cm}$	225.6	0.5047	215.5	0.4822
1413 $\mu\text{S/cm}$	744.7	0.527	702.1	0.4969
1500 $\mu\text{S/cm}$	757.1	0.5047	737.1	0.4914
8974 $\mu\text{S/cm}$	5101	0.5685	4487	0.5000
12'880 $\mu\text{S/cm}$	7447	0.5782	7230	0.5613
15'000 $\mu\text{S/cm}$	8759	0.5839	8532	0.5688
80 mS/cm	52'168	0.6521	48'384	0.6048

المراجع REFERENCES

- Ahmon, M. (1977). One-chip conductivity meter monitors salt concentration. *Electronics*, 15, 132–133.
- Alder, J. F., Fielden, P. R., & Clark, A. (1984). Simultaneous conductivity and permittivity detection with a single cell for liquid chromatography. **Analytical Chemistry**, 56, 985–988.
- ASTM D1125-91. (1992). Standard test methods for electrical conductivity and resistivity of water. In *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 11.01. American Society for Testing and Materials.
- Atkins, P. W. (1998). **Molecules in Motion: Physical Chemistry** (6th ed.). New York: W.H. Freeman and Company, pp. 737–744.
- Braunstein, J., & Robbins, J. D. (1971). Electrolytic conductance measurements and capacitive balance. **Journal of Chemical Education**, 48, 52–59.
- Brett, C. M. A., & Brett, A. M. O. (1993). **Electrochemistry Principles, Methods, and Applications**. New York: Oxford Science Publishing, pp. 26–31.
- Calvert, R., Cornelius, J. A., Griffiths, V. S., & Stock, D. I. (1958). The determination of the electrical conductivities of some concentrated electrolyte solutions using a transformer bridge. **Journal of Physical Chemistry**, 62, 47–53.
- Carvalho, A. Z., da Silva, J. A. F., & do Lago, C. (2003). Determination of mono- and disaccharides by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection. **Electrophoresis**, 24, 2138–2143.
- Coury, L. (1999). Conductance measurements part 1: theory. **Current Separations**, 18(3), 91–96.
- Dahmen, E. A. M. F. (1986). Non-Faradaic methods of electrochemical analysis. In **Electroanalysis: Theory and Applications in Aqueous and Non-Aqueous Media and in Automated Chemical Control** (Vol. 7). New York: Elsevier, pp. 11–25.
- Daum, P. H., & Nelson, D. F. (1973). Bipolar current method for the determination of solution resistance. **Analytical Chemistry**, 45, 463–470.
- Frankenthal, R. P. (1963). In L. Meites (Ed.), **Handbook of Analytical Chemistry** (pp. 5–30). New York: McGraw-Hill.
- Franklin, G. O. (1985). Development and applications of ion chromatography. **American Laboratory**, 17(6), 65–80.

- Fulford, G. D. (1985). Use of conductivity techniques to follow Al_2O_3 extraction at short digestion times. In H. O. Bohner (Ed.), **Light Metals** (p. 265). Warrendale, PA: The Metallurgical Society of America, AIME.
- Gow, W. A., McCreedy, H. H., & Kelly, F. J. (1966). *Canadian Mining and Metallurgy Bulletin*, July.
- Haddad, P. R., Jackson, P. E., & Shaw, M. J. (2003). Developments in suppressor technology for inorganic ion analysis by ion chromatography using conductivity detection. **Journal of Chromatography A**, 1000, 725–742.
- Hatsis, P., & Lucy, C. A. (2003). Improved sensitivity and characterization of high-speed ion chromatography of inorganic ions. **Analytical Chemistry**, 75, 995–1001.
- Hinkelmann, H. (1957). Ein Verfahren zur elektrodenlosen Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Elektrolyten. **Zeitschrift für Angewandte Physik, Einschließlich Nuklearphysik**, 9, 505.
- Kiggen, H. J., & Laumen, H. (1981). Self-balancing high-precision Wheatstone bridge for observing diffusion processes in electrolyte solutions. **Review of Scientific Instruments**, 52, 1761–1764.
- LaCourse, W. R. (1997). Amperometric detection in HPLC. In **Pulsed Electrochemical Detection in High-Performance Liquid Chromatography** (pp. 60–63). New York: John Wiley & Sons.
- Light, T. S. (1997). Measurement of electrolytic conductance. In G. W. Ewing (Ed.), **Ewing's Analytical Instrumentation Handbook** (2nd ed., pp. 1099–1122). New York: Marcel Dekker Inc.
- Light, T. S., & Licht, S. L. (1987). Conductivity and resistivity of water from melting to the critical point. **Analytical Chemistry**, 59(19), 2327–2330.
- Lopez-Ruiz, B. (2000). Advances in the determination of inorganic anions by ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, 881(1–2), 607–621.
- MacInnes, D. A. (1951). **The Principles of Electrochemistry**. New York: Dover, p. 339.
- Macka, M., Hutchinson, J., Zemann, A., Shusheng, Z., & Haddad, P. (2003). Miniaturized movable contactless conductivity detection cell for capillary electrophoresis. **Electrophoresis**, 24, 2144–2149.
- Meyer, V. (1997). Ion chromatography. In **Practical High-Performance Liquid Chromatography** (2nd ed., pp. 190–196). New York: John Wiley.
- Morash, K. R., Thornton, R. D., Saunders, C. C., Bevilacqua, A. C., & Light, T. S. (1994). Measurement of the resistivity of high-purity water at elevated temperatures. **Ultrapure Water**, 11(9), 18.
- Muha, G. M. (1977). A simple conductivity bridge for student use. **Journal of Chemical Education**, 54, 677.
- Musow, W. (1968). On-line causticity sensor and programmable monitor applied to slaked lime addition and control. **Canadian Pulp and Paper Association**, Montreal.
- Musow, W., & Ballard, A. (1984). Toroidal conductivity sensor technology applied to cyanidation of flotation tailings circuits. **Instrument Society of America**, 12th Annual Mining and Metallurgy Industries Symposium, Vancouver.
- Nilsson, J. W., & Riedel, S. A. (2001). **Electric Circuits** (6th ed.). New Jersey: Prentice Hall, pp. 77–78.
- Ormod, G. T. W. (1978). Electrodeless conductivity meters in the measurement and control of the amount of lime in alkaline slurries. **NIM-SAIMC Symposium in Metallurgical Process Instrumentation**, Johannesburg.

- Prest, J. E., Baldock, S. J., Bektas, N., Fielden, P. R., & Treves Brown, B. J. (1999). Single electrode conductivity detection for electrophoretic separation systems. **Journal of Chromatography A**, 836, 59–65.
- Pumera, M., Wang, J., Opekar, F., Jelinek, I., Feldman, J., Lowe, H., & Hardt, S. (2002). Contactless conductivity detector for microchip capillary electrophoresis. **Analytical Chemistry**, 74, 1968–1971.
- Pungor, E. (1965). **Oscillometry and Conductometry**. Oxford: Pergamon.
- Queen, A., & Shabaga, R. (1973). A simple automatic conductance bridge for measuring the rates of chemical reactions in solution. **Review of Scientific Instruments**, 44, 494–496.
- Queeney, K. M., & Downey, J. E. (1986). Applications of a microprocessor-based electrodeless conductivity monitor. **Advanced Instruments**, 41(Pt 1), 339.
- Rabin, S., Stillian, J., Barreto, V., Friedman, K., & Toofan, M. (1993). New membrane-based electrolytic suppressor device for suppressed conductivity detection in ion chromatography. **Journal of Chromatography**, 640, 97–109.
- Relis, M. J. (1951). Method and apparatus for measuring the electrical conductivity of a solution. U.S. Patent No. 2,542,057.
- Robinson, R. A., & Stokes, R. H. (1959). **Electrolyte Solutions**. London: Butterworth.
- Rosenthal, R. (1957). Electrical conductivity measurements. In D. M. Considine (Ed.), **Process Instruments and Controls Handbook** (pp. 6–159). New York: McGraw-Hill.
- Shugar, G. J., & Dean, J. A. (1990). **The Chemist's Ready Reference Handbook**. New York: McGraw-Hill, pp. 20.10–20.17.
- Small, H., Stevens, T. S., & Bauman, W. C. (1975). Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection. **Analytical Chemistry**, 47, 1801.
- Tanyanyiwa, J., Schweizer, K., & Hauser, P. C. (2003). High-voltage contactless conductivity detection of underivatized amino acids in capillary electrophoresis. **Electrophoresis**, 24, 2119–2124.
- Thornton, R. D., & Light, T. S. (1989). **Ultrapure Water**, 6(5), 14.
- Timm, A. R., Liebenberg, E. M., Ormrod, G. T. W., & Lombard, S. C. (1978). National Institute of Metallurgy, Report 2003, Johannesburg.
- Treves, B. J., Vairieanu, D.-I., & Fielden, P. R. (2000). Conductivity detectors for microscale analytical chemistry. **MicroTec Conference**, Hanover, Germany, September 25–27.
- Vairineau, D.-I., Fielden, P. R., & Treves Brown, B. J. (2000). A capacitively coupled conductivity detector for electroseparations. **Measurement Science and Technology**, 11, 244–251.
- Wang, J., Pumera, M., Collins, G. E., & Mulchandani, A. (2002a). Measurements of chemical warfare agent degradation products using an electrophoresis microchip with contactless conductivity detector. **Analytical Chemistry**, 74(23), 6121–6125.
- Wang, J., Pumera, M., Collins, G. E., & Opekar, F., & Jelinek, I. (2002b). A chip-based capillary electrophoresis-contactless conductivity microsystem for fast measurements of low explosive ionic components. **Analyst**, 127(6), 719–723.
- [www.analyzer.com](<http://www.analyzer.com>) (accessed August 2003)
- [www.radiometer-analytical.com](<http://www.radiometer-analytical.com>) (accessed August 2003)
- [www.theoprax-research.com](<http://www.theoprax-research.com>) (accessed November 2003)
- [www.topac.com/conductivityprobes.html](<http://www.topac.com/conductivityprobes.html>) (accessed August 2003)
- Zemann, A. J., Schnell, E., Volgger, D., & Bonn, G. K. (1998). Contactless conductivity detection for capillary electrophoresis. **Analytical Chemistry**, 70, 563–567.

CHAPTER (15)



التحليل الكهرووزني

ELECTROGRAVIMETRY

الفصل الخامس عشر (15) CHAPTER

التحليل الكهرووزني

ELECTROGRAVIMETRY

المقدمة INTRODUCTION

لطالما كانت الظواهر الكهربية والتفاعلات الكهربية جزءاً لا يتجزأ من حياة الإنسان والطبيعة، حيث تتجلى قوتها وجمالها في تطبيقاتها الواسعة التي تتجاوز حدود المختبر والبحث العلمي إلى عالم الصناعة والفنون والديكور. إن التحليل الكهرووزني، كفرع من فروع الكيمياء الكهربية، يعكس قدرة الإنسان على استثمار القوى الكهرومغناطيسية في فهم وتوجيه التفاعلات الكيميائية بطريقة دقيقة، ذات تأثيرات عملية وفلسفية عميقة.

ففي جوهره، يُظهر التحليل الكهرووزني أن الشحنة الكهربية ليست مجرد ظاهرة فيزيائية، بل أداة للتحكم والتوجيه في التفاعلات الكيميائية، مما يفتح آفاقاً جديدة لفهم طبيعة المادة وسلوكها. هو فن وعلم في آن واحد، حيث يُستخدم التيار والكهرباء كوسيلة للتحكم في تركيب المادة، وتوجيه العمليات الكيميائية بشكل دقيق، لتحقيق أهداف صناعية وفنية، من تزيين المجوهرات إلى صناعة السيارات، وحتى في عمليات التجميل والتطوير العلمي.

وفي السياق الفلسفي، يمكننا أن نرى أن التحليل الكهرووزني يعبر عن قدرة الإنسان على تحويل قوى الطبيعة إلى أدوات لتحقيق الجمال، الدقة، والابتكار، مما يعكس علاقة الإنسان مع المادة والطاقة. إن هذه التقنية ليست مجرد وسيلة قياس أو ترسيب، بل تجسيد لمبدأ السيطرة والتحكم، حيث يُعيد الإنسان تشكيل المادة وفقاً لمقاييسه الجمالية والعلمية، مستفيداً من قوانين الطبيعة التي لا تزال تُفهم وتُستخدم بشكل مستمر.

أما من الناحية العلمية، فإن التحليل الكهرووزني يُعد مثلاً حياً على تداخل الفيزياء والكيمياء، حيث تعتمد دقته على فهم عميق لخصائص المادة، وارتباطها الوثيق بالمبادئ الأساسية للكهرباء، مثل الشحنة، والدوائر، والتفاعلات الأيونية. وهو يعكس أيضاً فلسفة العلم التي تؤمن بأن المعرفة يمكن أن تُبنى على قوانين طبيعية ثابتة، وأن التحكم في هذه القوانين يمكن أن يؤدي إلى نتائج دقيقة وموثوقة.

وفي النهاية، فإن التحليل الكهرووزني هو شهادة على قدرة الإنسان على استثمار القوى الطبيعية، وتحويلها إلى أدوات للتقدم والجمال. هو جسر بين العلم والفن، بين القوة والجمال، بين المادة والطاقة، يعبر عن روح الابتكار والتفكير العلمي العميق الذي يواصل استكشاف أسرار الطبيعة بهدف تحسين حياة الإنسان وإثراء ثقافته.

لطالما تجاوزت ظاهرة التحليل الكهربائي حدود المختبر، حيث أصبحت تُستخدم على نطاق واسع في تشكيل مظهر ووظيفة الأشياء اليومية. فأسطح مصدات السيارات اللامعة، وأناقة الفضيات المصقولة، ولمعان المجوهرات الرفيعة، كلها تعود في جاذبيتها الجمالية إلى ترسيب المعادن بشكل متعمد من خلال عمليات كيميائية كهربائية منظمة. وحتى تمثال الأوسكار الأيقوني، الذي يُحتفى به كرمز للإنجاز الفني، هو نتاج سلسلة من خطوات الطلاء الكهربائي المخططة بعناية.



يقف التمثال بارتفاع ١٣.٥ إنش ويزن ٨.٥ أرطال، ويبدأ عادة كشكل منحوت من مادة "بريتانيوم"، وهو خليط من القصدير والنحاس والأنثيمون. يُغطى هذا الهيكل بطبقات متتالية من النحاس والنيكل لإغلاق سطحه، ثم يُغسل بالفضة لإضافة طبقة وسيطة تتماسك بشكل أنيق مع الذهب. ويختتم الأمر بترسيب الذهب عيار ٢٤، يليه عملية التلميع وطبقة واقية من الورنيش، ليكتمل التحول من قطعة معدنية إلى رمز ثقافي. ولتحديد كتلة الذهب المضافة في الخطوة الأخيرة، يمكن ببساطة وزن التمثال قبل وبعد التلبس بالذهب. هذا الأسلوب هو أساس الإلكتروغرافيمتري، وهي تقنية يتم فيها تحويل المادة محل التحليل بالكامل إلى منتج صلب يمكن جمعه وقياس كتلته بشكل دقيق. أو يمكن الاعتماد على الكولومتراتري، حيث يتم قياس الشحنة الكهربائية الكلية التي مرت خلال التحليل الكهربائي، وتحويلها، وفق قوانين فاراداي، إلى عدد المولات، وبالتالي إلى كتلة المعدن المترسبة. فكلا الطريقتين تستندان إلى الفكرة الأساسية التي تربط بين الشحنة الكهربائية والتغير الكيميائي بشكل لا ينفصل.

يفحص هذا الفصل هاتين الطريقتين التحليلية الكهربائية الكلاسيكية، لكنهما لا تزالان من أكثر التقنيات قوة وفعالية في التحليل الكهربائي. وتختلف هاتان الطريقتان عن الأساليب المحتوية التي نوقشت سابقاً، لأنها تتطلب ليس فقط جهداً كهربائياً مطبقاً، بل أيضاً تياراً صافياً وتفاعلاً كيميائياً في الخلية. الهدف من كلا الطريقتين هو التحول الكامل للمادة محل التحليل إلى منتج من تركيبة معروفة وثابتة.

في الإلكتروغرافيمتري، الهدف بسيط وواضح: ترسيب المادة على قطب كهربائي، وعزلها، ثم قياس كتلتها بدقة. أما في الكولومتراتري، فالمادة تُقاس بشكل غير مباشر من خلال كمية الشحنة اللازمة لأكسدةها أو اختزالها تماماً. العلاقات النظرية بين الشحنة، والنسبية الإلكترونية، والكتلة تمنح هاتين الطريقتين مستوى من الدقة والموثوقية يقارن أو يتفوق على العديد من التقنيات التحليلية الأخرى. كما أنهما لا يتطلبان معايرة باستخدام مراجع كيميائية خارجية؛ فالثوابت الذرية والكيميائية والطبيعية ذاتها توفر المعايرة.

قبل الخوض في دراسة هاتين الطريقتين بشكل مفصل، من المهم فهم تأثير مرور التيار داخل الخلية الكهروكيميائية. حتى الآن، كان تركيزنا على الأنظمة في حالة توازن أو قريبة من التوازن، حيث كانت التيارات ضئيلة. أما التحليل الكهربائي الكمي، فهو يفرض نظاماً مختلفاً تماماً، إذ إن مرور الإلكترونات المستمر يغير تركيب المحلول بشكل كامل. على الرغم من أن الطرق الفولتيمترية—التي سنتناقش في الفصول اللاحقة—تعتمد أيضاً على التيار، إلا أن

الأقطاب فيها صغيرة جدًا بحيث يبقى تركيب المحلول العام تقريبًا دون تغيير. على العكس، فإن الإلكتروليتات غرافيمترية والكولومترية يهدفان إلى إعادة تشكيل كيمياء كامل حجم المحلول، مما يسمح بتحول كامل وقابل للقياس.

١.٥ التيار والجهد Current and Voltage

التيار هو معدل تدفق الشحنة في دائرة أو محلول. يُعبر عنه بالأمبير، حيث يُعادل تدفق شحنة قدره ١ كولوم في الثانية (١ أمبير = ١ كولوم/ثانية). أما **الجهد**، أو الفرق في الجهد الكهربائي، فهو الطاقة المحتملة الناتجة عن فصل الشحنات. يُنتج جهد كهربائي مقداره فولت واحد عندما تتطلب طاقة محتملة قدرها جول واحد لفصل شحنة قدرها كولوم واحد (١ فولت = ١ جول/كولوم). لاحظ أن هذه الخلية عكسية، بحيث أنه في غياب مصدر الجهد الخارجي المبين في الشكل، يكون التفاعل العفوي في الاتجاه من اليمين إلى اليسار (أي أكسدة الكاديوم الصلب إلى أيونات Cd^{2+}). وإذا سمح بحدوث التفاعل العفوي عن طريق قصر الدائرة، فسيكون قطب الكاديوم هو الأنود.

قانون أوم

$$E = IR \text{ or } I = E/R$$

وحدات المقاومة هي الأوم (Ω). ويُعادل الأوم واحد فولت لكل أمبير. بالتالي، يكون ناتج ضرب التيار في المقاومة وحدة الفولت، أي:

$$\text{amperes} \times \text{volts/amperes} = \text{volts}$$



الجهد الأومي: انخفاض جهد IR

تقدم الخلايا الكهروكيميائية، مثل الموصلات المعدنية، مقاومة لتدفق التيار الكهربائي. يصف قانون أوم كيف تؤثر هذه المقاومة على مقدار التيار في الخلية. ناتج مقاومة الخلية R ، المعبر عنها بالأوم، والتيار I ، المعبر عنه بالأمبير، يُعرف باسم الجهد الأومي أو انخفاض جهد IR للخلية.

أندريه ماريا أمبير (١٧٧٥-١٨٣٦)

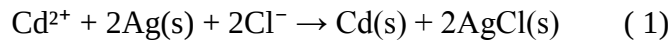
عالم رياضيات وفيزياء فرنسي، كان أول من طبق الرياضيات على دراسة التيار الكهربائي. وفقًا لتعريفات بنيامين فرانكلين للشحنة الموجبة والسالبة، عرّف أمبير التيار الموجب بأنه اتجاه تدفق الشحنة الموجبة. على الرغم من أننا نعلم الآن أن الإلكترونات السالبة هي التي تحمل التيار في المعادن، إلا أن تعريف أمبير بقي قائمًا حتى اليوم. وحدة التيار، الأمبير، سُميت على اسمه تكريمًا له.

١٥.١.١ تأثير التيار على جهد الخلية The Effect of Current on Cell Potential

عندما يكون هناك تيار صافٍ في خلية كهروكيميائية، فإن الجهد المقاس عبر القطبين لم يعد ببساطة الفرق بين جهود الأقطاب كما يُحسب من معادلة نيرنست. يجب أخذ ظاهرتين إضافيتين في الاعتبار عند وجود التيار: انخفاض جهد IR والقطبية polarization. بسبب هاتين الظاهرتين، تتطلب الخلايا الإلكترونية جهودًا أكبر من الجهد الديناميكي الحراري للتشغيل. وعند وجودهما في خلية جلفانية، يؤديان إلى تقليل الجهد الناتج عن التوقعات النظرية. دعونا الآن ندرس هاتين الظاهرتين بالتفصيل. كمثال، نأخذ الخلية الإلكترونية التالية لتحديد الكاديوم (II) في محاليل حمض الهيدروكلوريك باستخدام تقنية التوصيل الكهربائي أو الكولومترية:



يمكن استخدام خلايا مماثلة لتحديد النحاس (II) والزنك (II) في محلول حمضي. في هذه الخلية، القطب الأيمن هو قطب معدني مغطى بطبقة من الكاديوم. وبما أن هذا هو القطب الذي يحدث عنده اختزال أيونات Cd^{2+} ، فإنه يعمل كقطب حاوية، أي كقطب كاثود. أما القطب الأيسر فهو قطب فضة/كلوريد فضة، ويظل جهده الكهربائي ثابتًا تقريبًا خلال التحليل، ولهذا يُعتبر القطب المرجعي. لاحظ أن هذا المثال هو لخلية بدون فجوة سائلة. كما هو موضح في المشكلة المحلولة ١، لهذه الخلية، الجهد الحراري الديناميكي هو -0.734 فولت. الإشارة السالبة للجهد تعني أن التفاعل العفوي ليس اختزال Cd^{2+} على اليمين وأكسدة الفضة على اليسار. لكي نقوم باختزال Cd^{2+} إلى الكاديوم، علينا إنشاء خلية إلكترونية وتطبيق جهد أكثر سلبية من -0.734 فولت. وتُظهر الشكل ١ خلية كهروكيميائية من هذا النوع. إن تطبيق جهد أكثر سلبية من الجهد الحراري الديناميكي يدفع قطب الكاديوم ليصبح الكاثود، ويؤدي إلى حدوث التفاعل الصافي الموضح في المعادلة ١ من اليسار إلى اليمين:



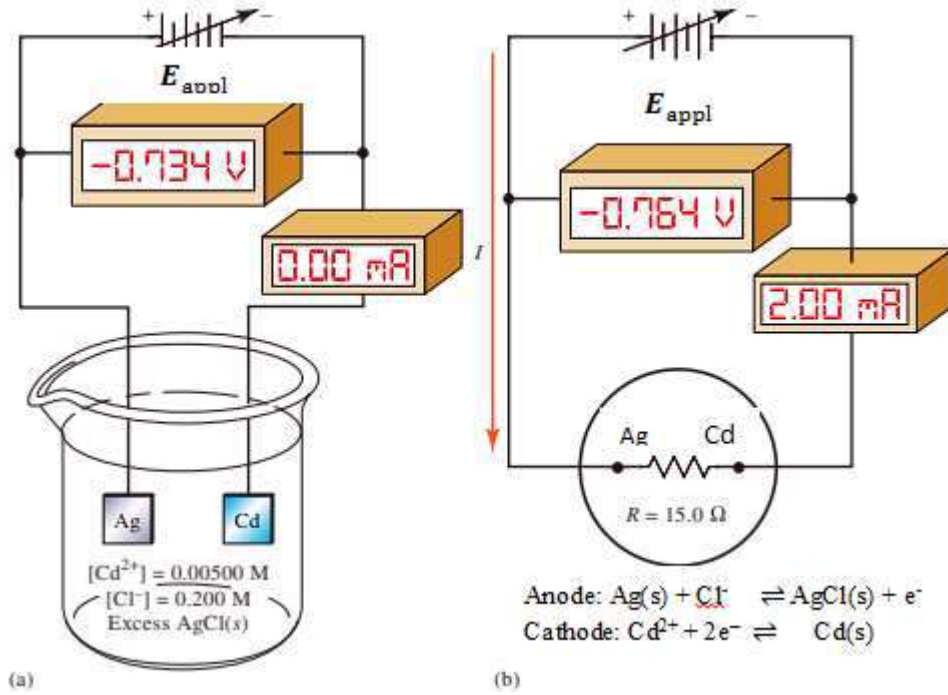
في الشكل ١ب، يُستخدم مقاوم R كممثل للمقاومة الداخلية الموضحة في الخلية في الشكل ١أ. لإنتاج تيار مقداره I أمبير في هذا النظام، يجب أن يُجعل الجهد المطبق أكثر سلبية من جهد الخلية الديناميكي الحراري بمقدار يساوي IR. يُعبر عن العلاقة على النحو التالي:

$$E_{\text{applied}} = E_{\text{cell}} - IR \quad (2)$$

حيث أن (E_{cell}) هو الفرق في الجهد بين الأقطاب اليمنى واليسرى. يضمن هذا التعديل أن التيار المفروض يتدفق رغم المقاومة الموجودة في الخلية.

لتقليل تأثير انخفاض جهد IR، غالبًا ما يتم ترتيب الظروف التجريبية بحيث يُحافظ على مقاومة الخلية صغيرة جدًا. يمكن تحقيق ذلك عن طريق زيادة القوة الأيونية للمحلول، أو باستخدام ترتيب بثلاثة أقطاب يتدفق التيار فيه بين القطب العامل وقطب مساعد، أو قطب معاكس. في مثل هذا الترتيب، يمر تيار ضئيل جدًا بين القطب العامل والقطب المرجعي، مما يقلل بشكل فعال من مساهمة IR ويُحافظ على دقة التحكم في الجهد عند سطح القطب العامل. والتيار المباشر يُعرف بأنه التيار الكهربائي الذي يتدفق باستمرار في اتجاه واحد. بالمقابل، التيار المتردد يعكس الاتجاه بشكل دوري. تنطبق هذه المصطلحات أيضًا على مصادر الجهد، حيث تصف ما إذا كانت خرجها موجبة الاتجاه أو تتغير

في القطبية. بالمثل، قد تكون الدوائر والأجهزة الكهربائية ومصادر الطاقة مصممة خصيصًا للعمل إما على التيار المباشر أو التيار المتردد. يُمثل مصدر جهد التيار المباشر عادة برمز البطارية، مع تحديد قطبيه الموجب والسالب، كما هو موضح في الشكل ١. وعند رسم سهم عبر الرمز، فهذا يدل على أن مقدار جهد التيار المباشر يمكن تعديله.



الشكل (١): خلية إلكتروكروميتية لتحديد (Cd^{2+}) . (أ) التيار = ٠.٠٠ مللي أمبير. (ب) مخطط للخلية في (أ) مع مقاومة داخلية مقدارها ١٥.٠ أوم، وزيادة الجهد المطبق ليعطي تيارًا مقداره ٢.٠٠ مللي أمبير.

مسألة محلولة ١:

كيف نحسب الجهد المطلوب لقياس كمية الكاديوم في محلول كلوريد باستخدام طريقة التحليل الكهربائي افترض أن الخلية الكهروكيميائية التالية تُستخدم لتحديد الكاديوم في وجود أيونات الكلوريد:

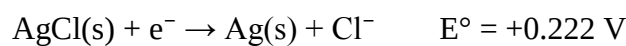
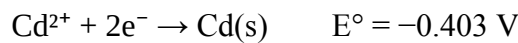


احسب:

- الجهد اللازم لمنع مرور أي تيار عند توصيل الأقطاب الكهربائية.
- الجهد اللازم لإنتاج تيار كهربائي شدته ٢.٠٠ مللي أمبير.
- افترض أن المقاومة الداخلية للخلية تساوي ١٥.٠ أوم.

الحل :

أ- الجهد المطبق اللازم للحفاظ على تيار صفري
من جهود الاختزال القياسية:



القطب الأيمن (الكاديوم):

$$\rightarrow E_{\text{right}} = E^{\circ} - (0.0592/2) \log (1 / 0.00500)$$

$$\rightarrow E_{\text{right}} = -0.403 - 0.0592/2 \times \log(200)$$

$$\rightarrow E_{\text{right}} = -0.471 \text{ V}$$

القطب الأيسر (الفضة/كلوريد الفضة):

$$\rightarrow E_{\text{left}} = 0.222 - 0.0592 \log(0.200)$$

$$\rightarrow E_{\text{left}} = 0.263 \text{ V}$$

إذن، جهد الخلية هو:

$$\rightarrow E_{\text{cell}} = E_{\text{right}} - E_{\text{left}}$$

$$\rightarrow E_{\text{cell}} = (-0.471) - 0.263$$

$$\rightarrow E_{\text{cell}} = -0.734 \text{ V}$$

لمنع أي تدفق للتيار، يجب أن يكون الجهد المطبق معاكسًا تمامًا لهذه القيمة:

$$E_{\text{applied}} = E_{\text{cell}}$$

$$E_{\text{applied}} = -0.734 \text{ V}$$

عند هذه النقطة، تكون الخلية في حالة توازن ولا تتدفق أي شحنة صافية. يُشكل هذا أساس قياسات دقيقة لنقطة الصفر: بضبط مصدر جهد خارجي حتى يصبح التيار المقاس صفرًا، يمكن قراءة جهد الخلية بدقة دون أي خطأ في القياس.

ب- الجهد المطبق المطلوب للحصول على تيار شدته ٢.٠٠ مللي أمبير
استخدم المعادلة:

$$E_{\text{applied}} = E_{\text{cell}} - IR$$

هنا،

$$\rightarrow I = 2.00 \times 10^{-3} \text{ A}$$

$$\rightarrow R = 15.0 \text{ ohms}$$

ج- احسب انخفاض الجهد المطبق:

$$\rightarrow IR = (2.00 \times 10^{-3} \text{ A})(15.0 \text{ ohm})$$

$$\rightarrow IR = 0.030 \text{ V}$$

طبّق التصحيح على الجهد الديناميكي الحراري:

$$\rightarrow E_{\text{applied}} = -0.734 - 0.030$$

$$\rightarrow E_{\text{applied}} = -0.764 \text{ V}$$

وبالتالي، يلزم جهد مطبق قدره -٠.٧٦٤ فولت لإنتاج تيار شدته ٢.٠٠ مللي أمبير في هذه الخلية.

١٥.١.٢ مبدأ الوزن الكهربائي التحليلي Electrolytic Gravitational Principle

يُطبق جهد خارجي من مصدر طاقة على المادة المراد تحليلها عبر قطبين من البلاتين، مصعد ومهبط. تُقدَّر كمية المادة بترسيبها على المهبط المصنوع من البلاتين والموزون مسبقاً، ثم يُجفف ويُوزن بعد عملية الترسيب. يمثل الفرق بين الوزنين مقدار المادة.

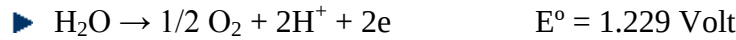
يُعد تقدير النحاس أحد أهم تطبيقات التحليل الوزني الكهربائي. فعلى سبيل المثال، في محلول يحتوي على أيونات النحاس وحمض الكبريتيك، تُلاحظ التفاعلات الآتية عند المهبط والمصعد:

Reactions at the cathode:

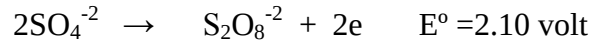


التفاعلات عند المصعد:

Reactions at the anode:



وبما أن جهد الأكسدة القياسي للكبريتات هو ٢.١٠ فولت، وهو أكثر إيجابية من جهد أكسدة الماء كمذيب، فإن الكبريتات تُعد خاملة كهربائياً في المحاليل المائية.



إذا أخذنا التراكيز الآتية: النحاس ٠.٠١ مولاري، حمض الكبريتيك ٠.٠٥ مولاري ($\text{H}^+ = 0.1$) عند ٢٥ درجة مئوية، يمكن حساب جهد كل نصف خلية باستخدام معادلة نرنست كما يأتي:

$$E_{\text{Cu}^{+2}, \text{Cu}} = 0.337 - (0.0592/2) \log 1/10^{-2} = + 0.278 \text{ V} \quad (1)$$

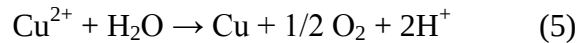
$$E_{\text{H}^+, \text{H}_2} = 0.000 - 0.0592 \log 1/10^{-1} = - 0.059 \text{ V} \quad (2)$$

$$E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}} = 1.229 - (0.0592/2) \log 1/10^{-2} = + 1.170 \text{ V} \quad (3)$$

وبما أن جهد النحاس أكثر إيجابية من جهد الهيدروجين، فإن النحاس يُختزل بسهولة ويترسب على سطح المهبط. ويكون تفاعل المهبط كما يلي:



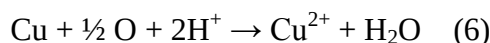
وعليه فإن التفاعل الكلي للخلية هو:



إن الجهد اللازم تطبيقه من المصدر الخارجي يعتمد على عدة عوامل، منها القوة الدافعة الكهربائية، وجهد التجاوز، والاستقطاب التركيزي، والجهد الأومي (مقاومة مرور التيار).

١٥.١.٣ القوة الدافعة الكهربائية العكسية Back electromotive force

إن التفاعل في المعادلة (٥) سيتقدم تلقائياً بالاتجاه العكسي في خلية غلفانية إذا تم وصل القطبين مباشرة دون وجود مصدر طاقة خارجي.



ولكي تكون الخلية كهربائية تحليلية، يجب وصل الخلية الغلفانية بمصدر طاقة خارجي يزود بجهد مساوٍ ومعاكس لجهد الخلية الغلفانية. وهذا ضروري للإبقاء على التفاعل في المعادلة (٦) مستمراً بالاتجاه العكسي كما في المعادلة (٥). يسمى الجهد اللازم لذلك القوة الدافعة الكهربائية العكسية، وفي هذه الحالة:

$$E_{\text{back}} = E_c - E_a = 1.170 - 0.278 = 0.892 \text{ V}$$

لذلك يجب وصل الخلية الغلفانية بمصدر طاقة قدره ٠.٨٩٢ فولت، بحيث يُوصَل القطب السالب للبطارية بمهبط البلاتين.

جهد التجاوز Overpotential

أظهرت التجارب أن جهد التحلل الكهربائي للالكتروليت يختلف باختلاف طبيعة الأقطاب المستخدمة في التحليل الكهربائي. وفي كثير من الحالات يكون أعلى من القيمة المحسوبة اعتماداً على فرق جهود الأقطاب. يُسمى الجهد الزائد عن القوة الدافعة الكهربائية المحسوبة بجهد التجاوز. ويمكن أن يحدث جهد التجاوز عند كل من المصعد والمهبط. ويُعطى جهد التحلل (ED) بالمعادلة:

$$E_D = E_{\text{cathode}} + E_{o.c.} - (E_{\text{anode}} + E_{o.a.})$$

حيث $E_{o.a}$ و $E_{o.c}$ هما جهدا التجاوز عند المهبط والمصعد على التوالي. ويكون جهد تجاوز الأكسجين حوالي ٠.٤-٠.٥ فولت عند مصعد بلاتيني مصقول في محلول حامضي، وحوالي ١ فولت في محلول قلوي عند كثافة تيار تتراوح بين ٠.٢-٠.٣ أمبير/سم^٢. وبصورة عامة، يكون جهد التجاوز المصاحب لترسيب الفلزات على المهبط صغيراً جداً (حوالي ٠.١-٠.٣ فولت) لأن الترسيب يحدث بصورة شبه عكسية.

الجدول (١): جهد التجاوز (فولت) لانطلاق الغازات عند كثافات تيار مختلفة عند ٢٥ درجة مئوية

Table 1: Overpotential (V) for gas evolution at various current densities at 25°C

Electrode	10 A/m ²		100 A/m ² 1 000 A/m ²		10 000 A/m ²		H ₂	O ₂
	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂		
Platinized Pt	0.015 4	0.398	0.030 0	0.521	0.040 5	0.638	0.048 3	0.766
Smooth Pt	0.024	0.721	0.068	0.85	0.288	1.28	0.676	1.49
Cu	0.479	0.422	0.584	0.580	0.801	0.660	1.254	0.793
Ag	0.475 1	0.580	0.761 8	0.729	0.874 9	0.984	1.089 0	1.131
Au	0.241	0.673	0.390	0.963	0.588	1.244	0.798	1.63
Graphite	0.599 5		0.778 8		0.977 4		1.220 0	
Pb	0.52		1.090		1.179		1.262	
Zn	0.716		0.746		1.064		1.229	
Hg	0.9		1.0		1.1		1.1	

SOURCE: International Critical Tables 1929, 6, 339. This reference also gives overpotentials for Cl₂, Br₂, and I₂.

الأهمية والاستخدامات Importance and Uses

يُعد التحليل الوزني الكهربائي، والذي يُشار إليه أحياناً بالترسيب الكهربائي، تقنية تحليلية مهمة تُستخدم لفصل وقياس كميات مختلفة من الفلزات في المحاليل المائية. ويتم ذلك بترسيب أيونات الفلز على سطح المهبط (القطب السالب) بواسطة التحليل الكهربائي. ويمكن بعد ذلك قياس كمية الفلز المترسب لتحديد تركيزه في المحلول الأصلي.

المنهجية Methodology

يمكن تصنيف طرق التحليل الوزني الكهربائي إلى نوعين رئيسيين اعتماداً على كيفية التحكم بالتيار أو الجهد خلال العملية:

١. طريقة التيار الثابت *Constant Current Method*:

في هذا الأسلوب يُحافظ على قيمة ثابتة للتيار المار عبر الخلية الكهروكيميائية. يتم التحكم بالتيار عبر ضبط الجهد المطبق على الخلية. يضمن هذا الأسلوب ثبات معدل ترسيب الفلز مع مرور الوقت.

٢. طريقة الجهد الثابت *Constant Voltage Method*:

في هذا الأسلوب يُثبت الجهد المطبق بين القطبين (جهد التشغيل)، بينما يتغير التيار الناتج تبعاً لظروف الخلية. يتيح هذا الأسلوب حدوث عملية الترسيب عند جهد ثابت، وقد يكون ذلك مفيداً للترسيب الانتقائي.

جهد الخلية (الجهد الكهربائي) وجهد التجاوز *Cell Potential (Voltage) and Overpotential*:

في بعض المراجع، يُطلق على الجهد المطلوب لتشغيل الخلية الإلكتروليتية اسم الجهد العكسي أو جهد التجاوز، ويرمز له بـ E_{back} . وهو الجهد الأدنى اللازم لبدء عملية التحليل الكهربائي، ويُعرف أيضاً بجهد التفكك للفلز المُحلَّل كهربائياً.

يُعرف جهد التفكك بأنه الجهد الذي يحدث عنده الأكسدة أو الاختزال (تفكك الأيونات) للفلز. ولا يمر تيار ذو أهمية ما لم يكن الجهد المطبق مساوياً أو أكبر من جهد التفكك. وإذا تجاوز الجهد هذا الحد، فإن التيار يعتمد عندها على مقاومة الخلية. وعندما يكون الجهد المطبق كافياً بالكاد لإحداث تفكك أيون الفلز، تبدأ عملية التحليل الكهربائي. وإذا زاد الجهد بعد ذلك، فإن التيار يزداد تبعاً لمقاومة الخلية، وذلك طبقاً لقانون أوم.

١٥.١.٤ تأثيرات الاستقطاب Polarization Effects

عند إعادة ترتيب المعادلة :

$$E_{\text{applied}} = E_{\text{cell}} - IR$$

لحل التيار، نحصل على

$$I = \frac{E_{\text{cell}} - E_{\text{applied}}}{R} = -\frac{E_{\text{applied}}}{R} + \frac{E_{\text{cell}}}{R}$$

يخبرنا هذا التعبير بقصة مهمة: إذا قمنا برسم التيار المار عبر خلية إلكتروليتية مقابل الجهد المطبق، يجب أن تكون النتيجة خطاً مستقيماً. يمثل ميل هذا الخط السالب مقلوب المقاومة، بينما يمثل الجزء المقطوع من المحور النسبة بين جهد الخلية والمقاومة. كما هو موضح في الشكل ٢، تكون العلاقة خطية بالفعل طالما أن التيار يبقى صغيراً. وقد

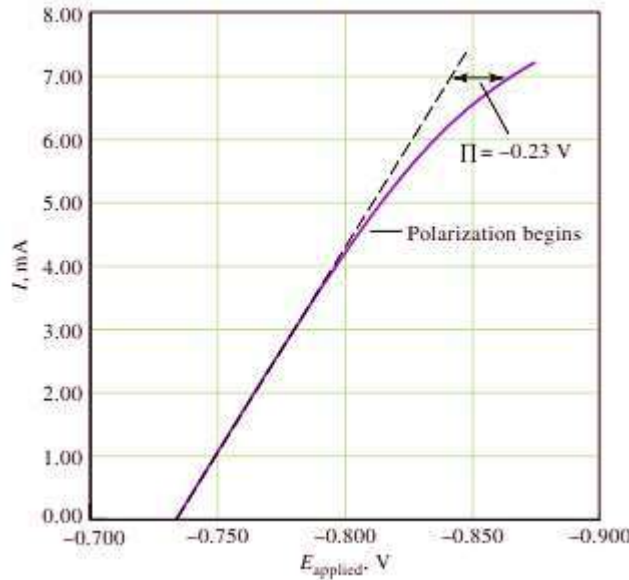
أُجريت التجربة بسرعة كافية بحيث لم يتغير جهد الأقطاب بشكل ملحوظ أثناء التفاعل الكهروكيميائي. ولكن عند زيادة الجهد المطبق، يبدأ التيار في الانحراف عن هذا السلوك الخطي المثالي.

هذا الانحراف يكشف أحد أكثر الظواهر إثارة في الكيمياء الكهربائية: الاستقطاب. يشير المصطلح إلى ابتعاد جهد القطب عن القيمة التي تنتبأ بها معادلة نرنست عند مرور تيار. وكلما أصبحت استجابة الخلية غير خطية عند التيارات العالية، فإن الاستقطاب يكون هو السبب. ويُعبّر عن مدى هذا التأثير بجهد إضافي يُرمز له غالباً بـ P ، ويمثل مقدار الجهد الإضافي المطلوب لدفع التيار للوصول إلى قيمته المتوقعة. ففي الشكل ٢، يتطلب الوصول إلى تيار مقداره ٧.٠٠ ملي أمبير زيادة في الجهد بنحو ٢٠.٢٣ فولت فوق المتطلب النظري.

عندما تتعرض الخلية الإلكتروليتية لجهد تجاوز، تتحول المعادلة $E_{\text{applied}} = E_{\text{cell}} - IR$ إلى:

$$E_{\text{applied}} = E_{\text{cell}} - IR - \Pi$$

قد يؤثر الاستقطاب في أحد الأقطاب أو كليهما معاً. وتختلف شدته بشكل كبير: ففي بعض الأنظمة يكون ضعيفاً للغاية، بينما في أنظمة أخرى يصبح قوياً لدرجة أن التيار لا يستجيب لتغيرات الجهد المطبق. وعندها يقال إن القطب أصبح مستقطباً بالكامل. وتنقسم ظواهر الاستقطاب إلى فئتين رئيسيتين: الاستقطاب التركيزي والاستقطاب الحركي. وتسهم عدة عوامل في مقدار الاستقطاب الكلي، منها تصميم الأقطاب وتركيبها، تركيب الإلكتروليت، درجة الحرارة، تحريك المحلول، شدة التيار، والحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة. وتلعب عملية انتقال الكتلة دوراً مركزياً في هذه التأثيرات. وهي حركة المادة، مثل الأيونات أو الجزيئات، من منطقة إلى أخرى داخل النظام، خصوصاً بين المحلول الكتلي وسطح القطب.



الشكل (٢): منحنى التيار/الجهد التجريبي لتشغيل الخلية الموضحة في الشكل ١. الخط المتقطع يمثل المنحنى النظري بافتراض عدم وجود استقطاب. جهد التجاوز P هو فرق الجهد بين المنحنى النظري والمنحنى التجريبي.

١٥.٢ الاستقطاب التركيزي Concentration Polarization

ينشأ الاستقطاب التركيزي بسبب محدودية معدل انتقال الكتلة بين المحلول و سطح القطب. لا يمكن أن يحدث انتقال الإلكترونات إلا داخل طبقة بينية رقيقة جداً ملاصقة للقطب، وهي منطقة لا يتجاوز سمكها أجزاء من النانومتر. ولا يمكن لهذه الطبقة أن تحتوي إلا على كمية محدودة من المواد المتفاعلة. وللحفاظ على تيار ثابت، يجب تعويض الأيونات أو الجزيئات المستهلكة بشكل مستمر من المحلول الكتلي. ومن دون هذا الإمداد المستمر، تصبح المنطقة البينية مستنزفة.

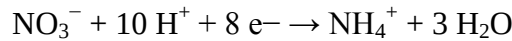
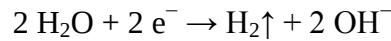
انظر إلى الخلية في الشكل ١b. للحفاظ على تيار مقداره ٢.٠ ملي أمبير، يجب أن تصل أيونات الكادميوم إلى المهبط بمعدل يقارب 1×10^{-8} مول/ثانية، وهو ما يعادل نحو ستة كوادريليون أيون في الثانية. وفي المقابل، يجب أن تغادر أيونات الفضة المصعد بمعدل يساوي ضعف ذلك تقريباً. إذا لم تستطع أيونات المتفاعل الوصول إلى القطب بالسرعة الكافية، أو لم تستطع أيونات الناتج مغادرة السطح بكفاءة، تصبح الخلية غير قادرة على الحفاظ على التيار المتوقع.

وعندما يحدث ذلك، ينخفض التيار عن القيمة التي تتوقعها المعادلة $E_{\text{applied}} = E_{\text{cell}} - IR$ ، وهو ما يشير إلى بداية الاستقطاب التركيزي. تتجه المواد المتفاعلة نحو القطب عبر الانتشار والهجرة والحمل، وتُزال المواد الناتجة عن السطح بالآليات نفسها. وكلما عجزت هذه الآليات عن مجاراة سرعة التفاعل الكهروكيميائي، يصبح الاستقطاب التركيزي أمراً لا مفر منه.

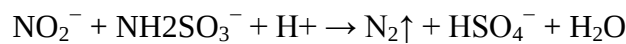
١٥.٢.١ مزيلات الاستقطاب في التحليل الوزني الكهربائي Depolarizers in

:Electrogravimetric Analysis

مزيلات الاستقطاب في التحليل الوزني الكهربائي هي مواد تشارك في تفاعلات الأقطاب بسرعة أكبر من التفاعلات الجانبية غير المرغوب فيها، وبذلك تمنع حدوث هذه التفاعلات وتؤدي إلى ترسيب أفضل. ما هو مزيل الاستقطاب الشائع في المهبط ولماذا يُضاف في التحليل الوزني الكهربائي؟ المزيل الشائع في المهبط هو أيون النيترات. فهو يسهل انطلاق غاز الهيدروجين على سطح القطب السالب، مما يؤدي إلى ترسيب مسامي ضعيف الجودة. لذلك تُضاف أيونات النيترات لأن اختزالها على سطح المهبط أسهل من انطلاق غاز الهيدروجين، كما أنها تعطي ناتجاً غير غازي:



وجود أيونات النترت يؤدي إلى تكوين راسب ضعيف الجودة. ولمنع ذلك، يُضاف حمض السلفاميك الذي يتفاعل مع أيونات النترت ليُطلق غاز النيتروجين:



ما هو مزيل الاستقطاب الشائع في المصعد ولماذا يُضاف في التحليل الوزني الكهربائي؟

عند استخدام إلكتروليات تحتوي على أيونات الكلوريد، ينطلق غاز الكلور عند المصعد. ويمكن لهذا الغاز أن يسبب أكسدة للبلاطين المستخدم في المصعد، وأن يهاجم الفلز المترسب على المهبط. كما قد يؤدي إلى إعادة أكسدة الفلز المترسب، مما يسبب ترسيب البلاطين على القطب السالب. ولمنع ذلك، يُضاف مزال مصعدي مثل كلوريد الهيدروكسيل أمين أو الهيدرازين، اللذين يتأكسدان بسهولة ليُطلقا غاز النيتروجين غير المؤثر في الراسب:



تُستخدم إلكتروليات مثل النترات والكبريتات والبيروكلورات، بينما تُتجنب إلكتروليات الكلوريد عموماً.

١٥.٢.٢ مكونات جهاز التحليل الكهروويزي Electrolysis and deposition apparatus components

يحتوي جهاز التحليل الكهربائي والترسيب على أقطاب من البلاطين بسبب المزايا الآتية:

١. تمتلك مقاومة عالية لمعظم التأثيرات الكيميائية.
٢. يمكن تسخينها إلى درجات حرارة عالية لإزالة المواد العضوية أو الدهنية أو الغازية التي تشوّه المواد المترسبة.
٣. يكون المهبط عادة على شكل شبكة سلكية أو لولب يمكن تدويره لتحريك المحلول، إذ إن التحريك الميكانيكي ضروري ومهم. وعندما تكون عدة أيونات قابلة للاختزال عند المهبط، يُختزل أولاً الأيون ذو أعلى جهد اختزال. فعلى سبيل المثال، في محلول يحتوي على نترات الفضة ونترات النحاس، تُختزل نترات الفضة أولاً ($E^0 = +0.799$) فولت، ثم تليها نترات النحاس ($E^0 = +0.337$) فولت).

عند المصعد تحدث عدة تفاعلات، منها:

١. انحلال معدن المصعد في المحلول، ولهذا تُستخدم أقطاب البلاطين.
٢. الأكسدة إلى حالة أعلى، مثل Fe^{2+} إلى Fe^{3+} . وهذا لا يؤثر في العملية لأن الإلكتروليت يُحافظ عليه بحيث ينطلق غاز عند المصعد.
٣. انطلاق غازات مثل الأكسجين والنيتروجين والكلور، وهو أمر يُفضل تجنبه. لذلك تُعد محاليل النترات والكبريتات والبيروكلورات هي الأنسب لترسيب المعادن في التحليل الكهربائي. أما محاليل حمض الهيدروكلوريك فيُتجنب استخدامها لأنها تُطلق غاز الكلور.

الانتشار^{٤١٩} Diffusion

عندما تحتوي منطقتان من المحلول على تركيزين مختلفين من مادة ما، تبدأ الجزيئات أو الأيونات بالتحرك طبيعياً من المنطقة الأعلى تركيزاً نحو المنطقة الأقل تركيزاً. تُعرف هذه العملية التلقائية بالانتشار، وتستمر حتى يختفي فرق التركيز تماماً. ويزداد معدل الانتشار بشكل يتناسب طردياً مع مقدار تدرج التركيز. وتتجلى أهمية هذا السلوك عند استهلاك الأيونات عند سطح القطب. انظر إلى الحالة في الشكل -٣a، حيث تُختزل أيونات الكاديوم إلى كاديوم فلزي عند قطب من الكاديوم. ومع تقدم عملية الاختزال، ينخفض تركيز عند سطح القطب عن تركيزه في المحلول الكلي. ويُنشئ الفرق بين التركيزين تدرجاً يقود أيونات الكاديوم نحو السطح، كما هو موضح في الشكل -٣b.

⁴¹⁹ Diffusion is the movement of a species under the influence of a concentration gradient. It is the process that causes ions or molecules to move from a more concentrated part of a solution to a more dilute.

يمكن التعبير عن معدل انتشار الأيونات نحو المهبط بالمعادلة:

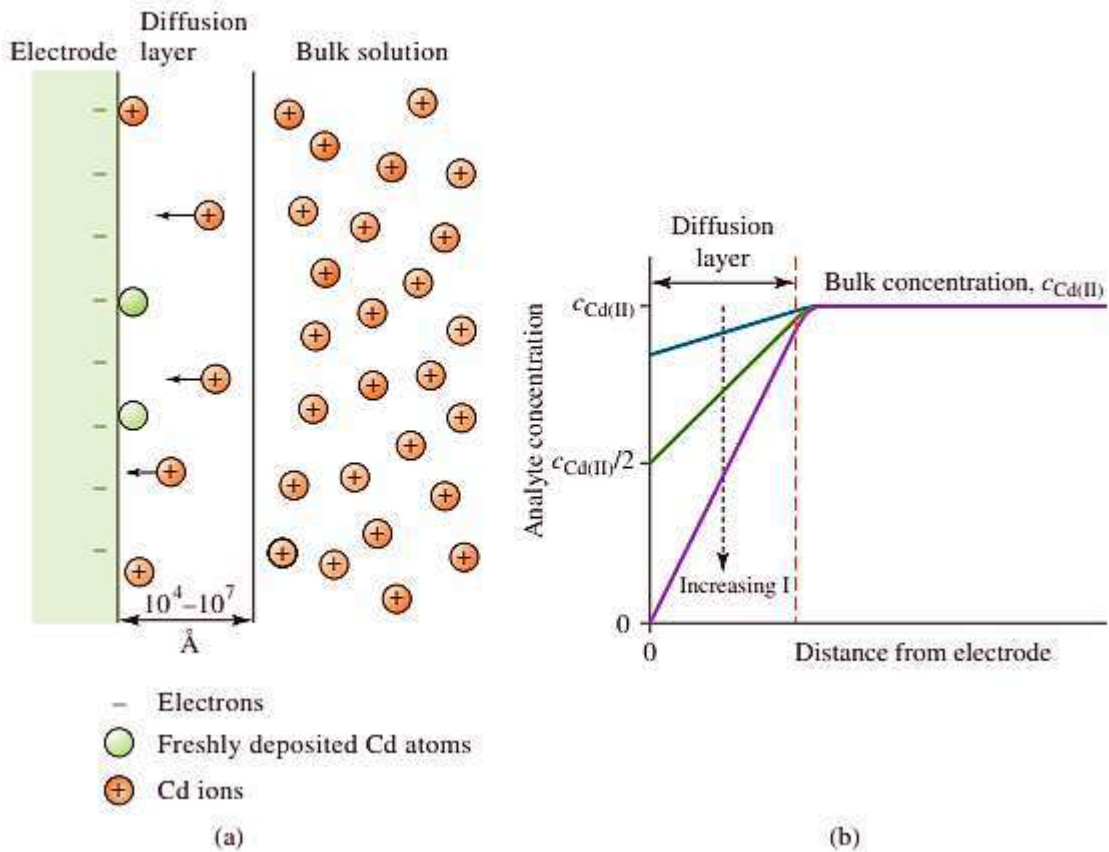
$$k ([Cd^{2+}] - [Cd^{2+}]_0) = \text{معدل الانتشار نحو سطح المهبط}$$

➡ rate of diffusion to the cathode surface = $k ([Cd^{2+}] - [Cd^{2+}]_0)$

حيث يمثل تركيز المحلول الكلي، بينما يمثل التركيز عند السطح في حالة التوازن. ويتحكم الجهد المطبق على القطب بشكل كامل في هذا التركيز السطحي، ويمكن حسابه من معادلة نرنست:

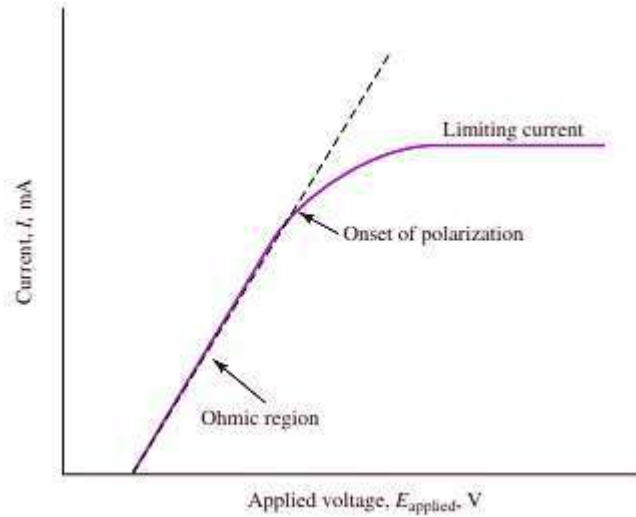
$$E_{cathode} = E^{\circ}_{Cd^{+2}/Cd} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[Cd^{+2}]_0}$$

كلما أصبح جهد القطب أكثر سلبية، انخفض التركيز السطحي. ونتيجة لذلك يزداد معدل الانتشار ويزداد التيار. لكن النظام يصل في النهاية إلى حدٍّ معين. فعندما ينخفض التركيز السطحي إلى الصفر، لا يمكن للانتشار أن يزداد أكثر، ويصل التيار إلى قيمته العظمى الممكنة، والتي تُعرف بالتيار المحدد. ويظهر هذا السلوك بشكل واضح في الشكل ٤، حيث يرتفع التيار مع الجهد، ثم يبدأ بالاستواء، ثم يتخذ شكلاً شبه مستوٍ على هيئة هضبة.



الشكل (٣):

يوضح الشكل ٣- كيفية تطوّر تغيّر التركيز عند سطح قطب الكاديوم. يُظهر الجزء (a) تمثيلاً بصرياً لاستهلاك أيونات الكاديوم أثناء تحولها إلى كاديوم فلزي، بينما يعرض الجزء (b) منحنى يربط بين التركيز والمسافة من سطح القطب. ومع اختزال أيونات الكاديوم، ينخفض تركيزها عند السطح عن قيمته في المحلول الكلي، مما يخلق تدرجاً قوياً. هذا التدرج يسحب الأيونات نحو القطب. ومع ازدياد التيار، يصبح التدرج أكثر انحداراً حتى يصل التركيز السطحي إلى الصفر. وعند هذه النقطة لا يمكن حدوث أي زيادة إضافية في التيار، ويظهر التيار المحدد.



الشكل (٤):

يعرض الشكل ٤ منحنى التيار مقابل الجهد لعملية إلكتروليتيّة. في البداية يزداد التيار خطياً مع الجهد المطبق، مما يعكس سلوكاً أومياً بسيطاً. وبعد ذلك يبدأ القطب في الاستقطاب، فيرتفع التيار ببطء أكبر. وفي النهاية يصل المنحنى إلى منطقة شبه أفقية تمثل التيار المحدّد. في هذه المنطقة يكون القطب مستقطباً بالكامل، أي أن تغيّر الجهد لا يكاد يؤثر في التيار.

الهجرة^{٤٢٠} Migration

الهجرة هي حركة الأيونات تحت تأثير المجال الكهربائي. وهي عملية كهربائية ساكنة تنتقل فيها الأيونات الموجبة نحو القطب السالب، وتحرك الأيونات السالبة نحو القطب الموجب. تمثل هذه الآلية جزءاً مهماً من انتقال الكتلة في المحلول الكتلي للخلية الكهروكيميائية كما هو موضح في الشكل ٥. وتزداد سرعة الهجرة عموماً مع ازدياد الجهد المطبق. وبسبب أن الهجرة تتضمن انتقال شحنة، فهي تسهم مباشرة في التيار المقاس داخل الخلية. إلا أن الهجرة تكون غير مرغوبة في كثير من طرق التحليل الكهروكيميائي. فعند القطب السالب نرغب في اختزال كلّ من الأيونات الموجبة والسالبة بحرية، وعند القطب الموجب نرغب في أكسدة الأنواع المختلفة دون قيود. ولمنع حركة أيونات المادة المراد تحليلها بشكل مفرط، يُضاف تركيز كبير من إلكتروليت داعم خامل. يقوم هذا الإلكتروليت بحمل معظم التيار، ويقلل من هجرة المادة المحللة، ويخفض مقاومة المحلول، مما يقلل من الهبوط في الجهد الناتج عن IR.

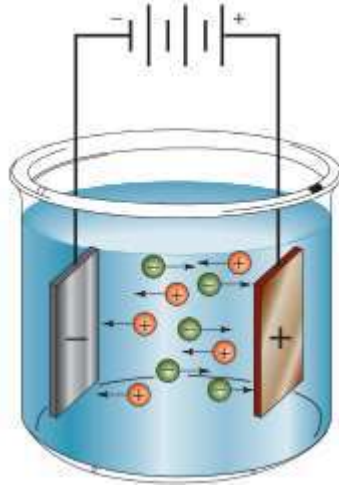
الحمل (الحمل الحراري) Convection

يشمل الحمل الحركة الفيزيائية للمحلول الناتجة عن التحريك أو الدوران أو الاهتزاز أو فروق الحرارة. يقلل الحمل القسري—مثل التحريك—من سمك طبقة الانتشار عند سطح القطب، وبالتالي يساعد في تقليل الاستقطاب التركيزي. كما يسهم الحمل الطبيعي الناتج عن فروق الكثافة أو الحرارة في نقل الأيونات والجزيئات من وإلى سطح القطب.

⁴²⁰ Migration is the movement of ions through a solution as a result of electrostatic attraction between the electrodes and the ions.

١٥.٢.٣ أهمية الاستقطاب التركيزي Importance of Concentration Polarization

يظهر الاستقطاب التركيزي كلما عجزت عمليات الانتشار والهجرة والحمل عن تزويد القطب بالمواد المتفاعلة أو إزالة المواد الناتجة بالسرعة الكافية للحفاظ على التيار المتوقع. وفي مثل هذه الحالات، يلزم تطبيق جهود أكبر للحفاظ على تيار معين في خلية إلكتروليتيّة. وهذا هو سبب انحراف المنحنى التجريبي في الشكل ٢ عن التوقعات النظرية. أما في الخلايا الغلفانية، فيكون للاستقطاب التركيزي تأثير معاكس: إذ يقلل جهد الخلية عن قيمته النظرية لأن تركيزات المواد المتفاعلة عند أسطح الأقطاب تهبط عن مستوياتها في حالة التوازن.



الشكل (٥):

يُظهر الشكل ٥ هجرة الأيونات نحو الأقطاب تحت تأثير المجال الكهربائي. تتحرك الأنواع الموجبة نحو المهبط، بينما تهجر الأيونات السالبة نحو المصعد. وتشكل هذه الحركة الموجهة للشحنة مساهمة رئيسية في التيار عندما لا يكون هناك إلكتروليت داعم موجود.

العوامل التجريبية التي تؤثر على استقطاب التركيز Experimental Variables Influencing Concentration Polarization

Concentration Polarization

تحدد عدة عوامل تجريبية مدى استقطاب التركيز في نظام كهروكيميائي:

١. تركيز المادة المتفاعلة
٢. التركيز الكلي للملح الكهربائي
٣. درجة التحريك الميكانيكي
٤. حجم وشكل القطب الكهربائي

١٥.٢.٤ الاستقطاب الحركية Kinetic Polarization

تخيل خلية كهروكيميائية كمعركة مشغولة حيث تتسابق الإلكترونات ذهابًا وإيابًا. أحيانًا، تتحرك هذه الإلكترونات بسرعة، وأحيانًا تتردد، وتتباطأ، أو حتى تتوقف. هذا التباطؤ هو ما نسميه الاستقطاب الحركية. يحدث ذلك لأن بعض التفاعلات عند الأقطاب ليست سهلة البدء؛ فهي تحتاج إلى طاقة إضافية للانطلاق. تُسمى هذه الطاقة الإضافية الفولطية الزائدة، وهي بمثابة دفع لفتح باب ثقيل.

تكون الاستطالة الحركية واضحة بشكل خاص عندما تُنتج غازات خلال التفاعل، مثل الهيدروجين أو الأكسجين. تكوين الغاز عملية معقدة وبطيئة، لذلك فهي تتطلب طاقة إضافية أكثر — أحياناً أكثر من فولط واحد! تجعل هذه الفولطية الزائدة الجهد الكلي المطلوب للتفاعل أعلى مما تتوقع النظرية البسيطة. إنها مثل محاولة دفع حجر كبير لأعلى التل؛ يتطلب جهداً أكثر مما تتوقع.

تكون الاستطالة الحركية أكثر وضوحاً في العمليات التي تُنتج غازات، لأن حركية تطور الغاز معقدة وغالباً ما تكون بطيئة. يمكن أن تكون الاستطالة الحركية غير مهمة عند ترسيب أو إذابة معادن مثل النحاس، الفضة، الزنك، الكاديوم، والزنابق. ومع ذلك، قد تكون الاستطالة الحركية مهمة جداً عند التفاعلات التي تتضمن معادن انتقالية، مثل الحديد، الكروم، النيكل، والكوبالت. عموماً، تقل آثار الاستطالة الحركية مع ارتفاع درجة الحرارة وانخفاض كثافة التيار. كما تعتمد هذه الآثار على تركيب القطب وتكون أكثر وضوحاً مع المعادن الأليين، مثل الرصاص، الزنك، وخصوصاً الزنابق. لا يمكن التنبؤ بحجم تأثيرات الفولطية الزائدة من خلال النظرية الحالية، ويمكن فقط تقديرها من المعلومات التجريبية الموجودة في الأدبيات.

تماماً كما هو الحال مع انخفاض الجهد عبر المقاومة، تتطلب تأثيرات الفولطية الزائدة تطبيق جهود أكبر من تلك المحسوبة لتشغيل خلية كهروكيميائية عند التيار المطلوب. كما أن الاستطالة الحركية تتسبب أيضاً في أن يكون جهد خلية جلفانية أقل من ما يُحسب من معادلة نيرنست ومن انخفاض الجهد عبر المقاومة^(٤١). غالباً ما تكون الفولطية الزائدة المرتبطة بتكوين الهيدروجين والأكسجين أكبر من فولط واحد، وتُعد مهمة جداً لأنها غالباً ما تُنتج بواسطة التفاعلات الكهروكيميائية. على سبيل المثال، يُناقش تأثير الفولطية الزائدة للهيدروجين على بطارية الرصاص-حمض المستخدمة في السيارات في خاصية ١. تعتبر الفولطية الزائدة العالية للهيدروجين مع معادن مثل النحاس والزنك والرصاص والزنابق ذات أهمية خاصة للأغراض التحليلية. يمكن لهذه المعادن وغيرها أن تُترسب دون تدخل من تطور الهيدروجين. من الناحية النظرية، ليس من الممكن ترسيب الزنك من محلول مائي متعادل، لأن الهيدروجين يتكون عند جهد أقل بكثير من الجهد المطلوب لترسيب الزنك. في الواقع، يمكن ترسيب الزنك على قطب من النحاس دون تكوين هيدروجين ملحوظ، لأن معدل تكوين الغاز على الزنك والنحاس يكون ضئيلاً، كما يُظهر الفولطية الزائدة العالية للهيدروجين المرتبطة بهذه المعادن.

■ التيار في خلية ذات استطالة حركية يتحدد بسرعة انتقال الإلكترونات أكثر من سرعة انتقال الكتلة.

■ كثافة التيار هي التيار لكل وحدة مساحة من سطح القطب.

■ تُعد الاستطالة الحركية أكثر ما يُواجه عندما يكون المتفاعل أو المنتج في خلية كهروكيميائية غازاً.

ميزة (خاصية)(١):

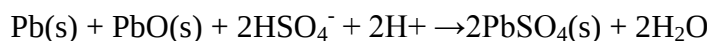
كثافة التيار هي التيار لكل وحدة مساحة سطح القطب. والاستطالة الحركية تكون أكثر شيوعاً عندما يكون المتفاعل أو المنتج في خلية كهروكيميائية غازاً.

الفولطية الزائدة وبطارية الرصاص-حمض

لو لم تكن الفولطية الزائدة العالية للهيدروجين على أقطاب الرصاص وأكسيد الرصاص، لما كانت بطاريات الرصاص-حمض الموجودة في السيارات والشاحنات (انظر الشكل F-1) تعمل، بسبب تكوين الهيدروجين عند

⁴²¹ Overvoltage data for various gaseous species on different electrode surfaces have been compiled in J. A. Dean, Analytical Chemistry Handbook, Section 14, pp. 14.96–14.97, New York: McGraw-Hill, 1995.

الكاثود أثناء الشحن والاستخدام. بعض المعادن الدقيقة في النظام تقلل من هذه الفولطية الزائدة وفي النهاية تؤدي إلى تكون غاز، أو تكوين الهيدروجين، مما يحد من عمر البطارية. الاختلاف الأساسي بين بطارية بضممان ٤٨ شهراً وأخرى بضممان ٧٢ شهراً هو تركيز هذه المعادن الدقيقة في النظام. التفاعل العام للخلية عندما تكون في حالة تفريغ هو



الفولطية الزائدة العالية للهيدروجين تعني أن التفاعل $\text{H}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow$ غاز الهيدروجين لا يحدث بسرعة كافية، لذا فإن تطور الهيدروجين لا يحدث إلا بشكل محدود ويتم تكوين الماء بدلاً من ذلك. وتتصرف بطارية الرصاص-حمض كمصباح جلفاني أثناء التفريغ وكمصباح كهربية عند الشحن. كانت هذه البطاريات، التي تعمل كمصباح جلفاني، تُستخدم سابقاً كمصدر جهد للتحليل الكهربائي. وقد حل محلها الآن مصادر طاقة حديثة تعمل على التيار الكهربائي من الشبكة.

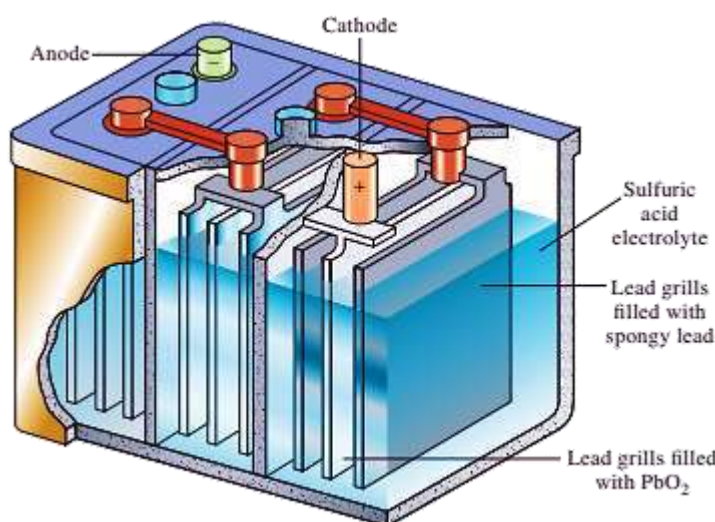


FIGURE F-1 The lead-acid storage battery.

الشكل F-1 : بطارية الرصاص-حمض.

اختيارية الطرق الكهروكيميائية

نظرياً، تعتبر الطرق الكهروكيميائية انتقائية بشكل معقول لفصل وتحديد عدد من الأيونات. يمكن استنتاج جدوى الفصل والشروط النظرية لتحقيقه من خلال الجهود الكهروكيميائية القياسية للأنواع ذات الاهتمام، كما هو موضح في مسألة ٢ المحلولة.

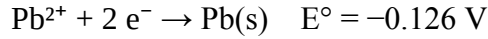
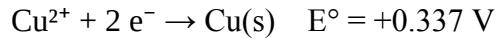
مسألة محلولة ٢:

هل من الممكن نظرياً فصل كمي لأيوني Cu^{2+} و Pb^{2+} بالترسيب الكهربائي؟ إن أمكن، حدّد مدى جهود المهيبط بالنسبة لقطب الكالوميل المشبع (SCE) التي تسمح بترسيب النحاس بالكامل مع ترك الرصاص في المحلول. يحتوي المحلول الابتدائي على ٠.١٠٠٠ مولاري من كل أيون. نعتبر أن أي أيون أُزيل كميّاً عندما ينخفض تركيزه إلى جزء واحد في عشرة آلاف من قيمته الأصلية.

الحل

المعطيات:

جهود الاختزال القياسية:



ملاحظة عامة: نظرياً، الأيون ذو جهد الاختزال الأكثر إيجابية يُختزل أولاً، إذ يبدأ النحاس في الترسيب عند جهود أقل سلبية من الرصاص.

الخطوة الأولى — جهد المهبط المطلوب لتخفيض $[\text{Cu}^{2+}]$ إلى عشر آلاف من القيمة الابتدائية

■ التركيز الابتدائي للنحاس: 0.1000 M

■ التركيز النهائي المطلوب: $1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$

نستخدم معادلة نرنست للنصف خلية الاختزال $\text{Cu}^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow \text{Cu}$:

$$E = E^{\circ} - (0.0592/n) \log Q$$

بالنسبة لهذه المعادلة، معامل النشاط للمنحل هو $Q = 1/[\text{Cu}^{2+}]$ لأن حالة $\text{Cu(s)} = 1$. بالتالي تكون الصورة العملية المستخدمة هنا:

$$E = E^{\circ} - (0.0592/2) \log(1/[\text{Cu}^{2+}])$$

بالتعويض بـ $[\text{Cu}^{2+}] = 1.00 \times 10^{-5}$:

$$\log(1/[\text{Cu}^{2+}]) = \log(1 / 1.00 \times 10^{-5}) = \log(1.00 \times 10^5) = 5$$

إذاً:

$$E = 0.337 - (0.0592/2) \times 5 = 0.337 - 0.0296 \times 5 = 0.337 - 0.148 = 0.189 \text{ V}$$

استنتاج: النحاس سيستمر في الترسيب حتى يصل جهد المهبط إلى 0.189 V . فولت بالنسبة لقطب الهيدروجين القياسي (SHE).

الخطوة الثانية — الجهد الذي يبدأ عنده ترسيب Pb^{2+} من التركيز الابتدائي 0.1000 M مولاري

نطبق نفس معادلة نرنست لنصف تفاعل الرصاص: $Q = 1/[\text{Pb}^{2+}]$ مع $n = 2$. نريد الجهد الذي يبدأ

عنده الترسيب من $[\text{Pb}^{2+}] = 0.1000$.

حساباً:

$$\log(1/[\text{Pb}^{2+}]) = \log(1 / 0.1000) = \log(10) = 1$$

$$E = E^{\circ} - (0.0592/2) \times 1 = -0.126 - 0.0296 = -0.1556 \text{ V} \approx -0.156 \text{ V}$$

معنى ذلك أن أي جهد أكثر إيجابية من -0.156 V فولت (نسبة إلى SHE) لن يؤدي إلى ترسيب الرصاص.

الخطوة الثالثة — نافذة الجهد الانتقائي لترسيب النحاس دون ترسيب الرصاص

لتكون عملية الفصل الانتقائي ممكنة، يجب أن يبقى جهد المهبط بين:

$$+0.189 \text{ V} \quad (\text{copper still deposits})$$

$$-0.156 \text{ V} \quad (\text{lead has not yet begun to deposit})$$

الخطوة الرابعة — التحويل إلى جهد بالنسبة لقطب الكالوميل المشبع (SCE)

جهد SCE بالنسبة إلى SHE هو +0.244 V. للتحويل نقول:

$$\blacktriangleright E_{SCE} = +0.244 \text{ V}$$

بالنسبة لترسيب النحاس حتى الحد المطلوب:

$$\blacktriangleright E_{cell} = E_{cathode} - E_{SCE} = 0.189 - 0.244 = -0.055 \text{ V (vs SCE)}$$

بالنسبة لمنع ترسيب الرصاص:

$$E_{cell} = E_{cathode} - E_{SCE} = -0.156 - 0.244 = -0.400 \text{ V (vs SCE)}$$

النتيجة النهائية

لتحقيق ترسيب كمي لنيو Cu^{2+} مع ترك Pb^{2+} في المحلول، يجب المحافظة على جهد المهبط بين -0.055 فولت و -0.400 فولت بالنسبة لقطب الكالوميل المشبع. ضمن هذا النطاق يكون النحاس قد أُزيل كيميائياً إلى مستوى جزء واحد في عشرة آلاف بينما لم يبدأ الرصاص في الترسيب.

تتيح الحسابات، مثل تلك الواردة في المسألة المحلولة ٢، تحديد الفروق في جهود الأقطاب القياسية اللازمة نظرياً لتمييز أيون محدد دون تداخل من أيون آخر. تتراوح هذه الفروق من نحو 0.04 فولت للأيونات ثلاثية الشحنة إلى ما يقرب من 0.24 فولت للأنواع أحادية الشحنة. يمكن الاقتراب من هذه الحدود النظرية للفصل فقط من خلال الحفاظ على جهد القطب العامل، وغالباً ما يكون المهبط، عند المستوى المطلوب لترسيب الفلز. ولا يمكن التحكم في جهد هذا القطب إلا عبر تغيير الجهد المطبق على الخلية. وتشير النتائج والمعادلات إلى أن التغيرات في الجهد المطبق تؤثر ليس فقط في جهد المهبط، ولكن أيضاً في جهد المصعد، وهبوط الجهد عبر المقاومة الداخلية، وجهد التجاوز. وبسبب هذه التأثيرات، فإن الطريقة العملية الوحيدة لتحقيق فصل بين أنواع تختلف جهود أقطابها ببضعة أعشار من الفولت، هي قياس جهد المهبط بشكل مستمر مقابل قطب مرجعي معلوم الجهد. ويمكن بعد ذلك تعديل الجهد المطبق على الخلية للحفاظ على جهد المهبط عند المستوى المطلوب. ويُطلق على التحليل الذي يتم بهذه الطريقة اسم التحليل الكهربائي مضبوط الجهد.

١٥.٣ الطرق الكهربية الوزنية

استُخدم الترسيب الكهربائي لأكثر من قرن في التحديد الوزني للفلزات. في معظم التطبيقات، يُرسب الفلز على مهبط من البلاتين مُسبق الوزن، ويُقاس مقدار الزيادة في الكتلة. وتستخدم بعض الطرق الترسيب المصعدي، مثل تحديد الرصاص على هيئة ثاني أكسيد الرصاص على البلاتين، وتحديد الكلوريد على هيئة كلوريد الفضة على الفضة. وتوجد نوعان عامان من الطرق الكهربية الوزنية. في النوع الأول، يكون جهد القطب العامل غير مُحكم، ويُضبط الجهد المطبق على الخلية عند مستوى شبه ثابت يوفر تياراً كافياً لإتمام التحليل الكهربائي خلال زمن معقول. أما النوع الثاني من الطرق الكهربية الوزنية فهو طريقة الجهد المضبوط أو الطريقة الجهدية.

١٥.٣.١ الطرق الوزنية الكهربائية بدون ضبط للجهد

تستخدم الإجراءات الكهربائية التي لا يكون فيها جهد القطب العامل مضبوطاً أجهزة بسيطة وغير مكلفة، وتتطلب انتبهاً قليلاً من المشغل. في هذه الإجراءات، يُحافظ على الجهد المطبق عبر الخلية بالكامل عند مستوى شبه ثابت طوال مراحل التحليل الكهربائي.

الأجهزة

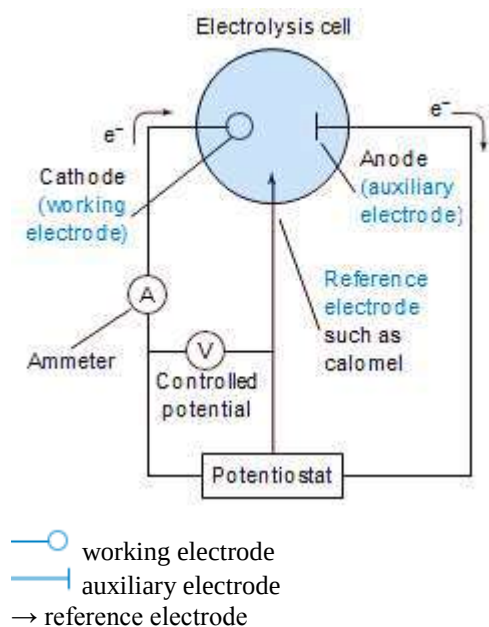
كما هو موضح في الشكل ٦، يتكون جهاز الترسيب التحليلي دون ضبط لجهد المهبط من خلية مناسبة ومصدر تيار مستمر بجهد بين ستة واثني عشر فولت. يتم التحكم في الجهد المطبق على الخلية بواسطة المقاومة المتغيرة. ويبيّن كل من الأميتر والفولتميتر مقدار التيار والجهد المطبقين بصورة تقريبية. ولتنفيذ ترسيب تحليلي بهذه الأجهزة، يُضبط الجهد المطبق بواسطة المقياس المتغير للحصول على تيار مقداره بضعة أعشار الأمبير، ثم يُحافظ على الجهد عند مستواه الأولي تقريباً حتى يُحكم بأن عملية الترسيب قد اكتملت.

خلايا التحليل الكهربائي

يبين الشكل ٦ خلية نموذجية لترسيب فلز على قطب صلب. وغالباً ما يكون القطب العامل أسطوانة من شبك البلاتين ذات مساحة سطح كبيرة، قطرها اثنان أو ثلاثة سنتيمترات وطولها نحو ستة سنتيمترات. وقد استُخدمت أيضاً أقطاب من شبك النحاس وسبائك مختلفة. وكثيراً ما يتخذ المصعد شكل مضرب تحريك صلب من البلاتين يُوضع داخل القطب العامل ويرتبط به عبر الدائرة الخارجية.

الخواص الفيزيائية للرواسب الكهربائية

من الناحية المثالية، ينبغي أن يكون الفلز المترسب كهربائياً شديداً الالتصاق وكثيفاً وذا سطح أملس، بحيث يمكن غسله وتجفيفه وزنه دون فقد ميكانيكي أو تفاعل مع الجو. تكون الرواسب المعدنية الجيدة دقيقة الحبيبات ولها بريق معدني. أما الرواسب الإسفنجية أو المسحوقة أو القشرية فتكون عادة أقل نقاءً وأقل التصاقاً من الرواسب الدقيقة. العوامل الأساسية التي تؤثر في الخصائص الفيزيائية للرواسب هي كثافة التيار ودرجة الحرارة ووجود عوامل مكونة للمُعقدات. وتتكون أفضل الرواسب عادة عند كثافات تيار منخفضة، أقل من نحو ١.٠ أمبير لكل سنتيمتر مربع. ويمكن تحقيق ذلك غالباً باستخدام مهبط ذي مساحة سطح عالية، كما في الشكل ٦. كما أن التحريك اللطيف يحسن في العادة جودة الرواسب. أما تأثيرات درجة الحرارة فغير متوقعة ويجب تحديدها تجريبياً. وغالباً ما تُكوّن الفلزات المترسبة من محاليل معقداتها المعدنية أغشية أكثر نعومة وأفضل التصاقاً مقارنة بالترسيب من الأيونات البسيطة. وتوفر معقدات السيانيد والأمونيوم عادة أفضل الرواسب.



Circuit used for controlled- potential electrolysis with a three-electrode cell

الدائرة المستخدمة في التحليل الكهربائي المتحكم فيه بالجهد باستخدام خلية ثلاثية الأقطاب

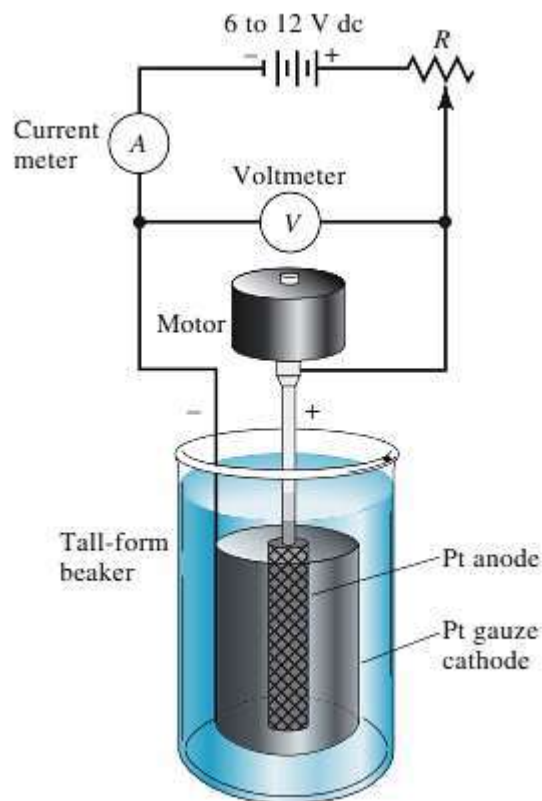


FIGURE 6
Apparatus for electrodeposition of metals without cathode potential control. Note that this is a two-electrode cell

الشكل (٦):

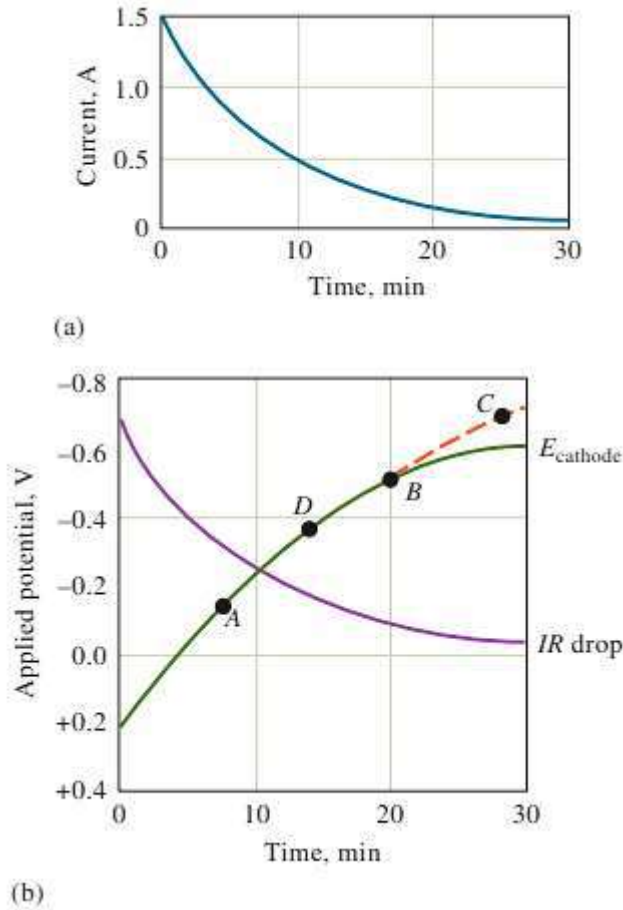
جهاز ترسيب كهربائي للمعادن بدون تحكم بجهد الكاثود.
تجدر الإشارة إلى أن هذه خلية ثنائية القطب.

١٥.٣.١.١ تطبيقات الطرق الكهربائية الوزنية

عملياً، يقتصر التحليل الكهربائي عند جهد خلية ثابت على فصل الكاتيونات السهلة الاختزال عن تلك التي يكون اختزالها أصعب من اختزال أيون الهيدروجين أو أيون النترات. وتوضّح الشكل ٧ سبب هذا القيد، حيث يبين التغيرات في التيار وهبوط الجهد عبر المقاومة وجهد المهبط أثناء التحليل الكهربائي في الخلية المبينة في الشكل ٦. المادة المحللة هنا هي أيونات النحاس الثنائي في محلول يحتوي على فائض من حمض الكبريتيك أو حمض النيتريك. في البداية، يُضبط المتغير بحيث يكون الجهد المطبق على الخلية نحو ٢٢.٥ فولت، وهو ما يؤدي، كما في الشكل ٧a، إلى تيار يقارب ١.٥ أمبير. ويُستكمل الترسيب الكهربائي للنحاس عند هذا الجهد المطبق. كما يظهر في الشكل ٧b، ينخفض هبوط الجهد عبر المقاومة باستمرار مع تقدم التفاعل. ويعود سبب هذا الانخفاض أساساً إلى الاستقطاب التركيزي عند المهبط، والذي يحد من المعدل الذي تُجلب به أيونات النحاس إلى سطح القطب، مما يحد بدوره من التيار. ومن المعادلة ١٧-٤، يمكن ملاحظة أن الانخفاض في قيمة هبوط الجهد عبر المقاومة يجب أن يقابله ارتفاع في جهد المهبط طالما أن جهد الخلية المطبق ثابت.

وفي النهاية، يتباطأ الانخفاض في التيار والارتفاع في جهد المهبط عند النقطة ب بفعل اختزال أيونات الهيدروجين. وبسبب أن المحلول يحتوي على فائض كبير من الحمض، لم يعد التيار محدوداً بالاستقطاب التركيزي، ويحدث

الترسيب المتزامن لكل من النحاس والهيدروجين إلى أن يكتمل ترسيب ما تبقى من أيونات النحاس. وتحت هذه الظروف يقال إن المهبط قد تمت إزالة استقطابه بواسطة أيونات الهيدروجين. انظر الآن إلى مصير أيون فلزي مثل الرصاص الثنائي، الذي يبدأ ترسيبه عند النقطة أ على منحنى جهد المهبط. فسوف يترسب الرصاص الثنائي مع النحاس قبل اكتمال ترسيب النحاس، وبالتالي يتداخل مع تقدير النحاس. وعلى النقيض، فإن أيوناً معدنياً مثل الكوبالت الثنائي، الذي يتفاعل عند جهد مهبط مقابل للنقطة ج على المنحنى، لن يتداخل، لأن إزالة الاستقطاب بواسطة تكون غاز الهيدروجين تمنع المهبط من الوصول إلى هذا الجهد.



الشكل (٧):

(أ) التيار. (ب) هبوط الجهد عبر المقاومة وتغير جهد المهبط أثناء الترسيب الكهربائي للنحاس عند جهد خلية مطبق ثابت. ينخفض التيار (أ) وهبوط الجهد عبر المقاومة (ب) تدريجياً مع الزمن. يتحول جهد المهبط إلى قيمة أكثر سلبية لتعويض الانخفاض في هبوط الجهد عبر المقاومة (ب). عند النقطة ب، يزال استقطاب المهبط باختزال أيونات الهيدروجين. تتداخل الفلزات التي تترسب عند النقطتين أ أو د مع النحاس بسبب الترسيب المتزامن. أما الفلز الذي يترسب عند النقطة ج فلا يتداخل.

إن الترسيب المتزامن للهيدروجين أثناء التحليل الكهربائي يؤدي غالباً إلى تكوين رواسب لا تتمتع بتماسك جيد، وتكون عادة غير مناسبة للأغراض التحليلية^(٤٢٢). ويمكن حل هذه المشكلة بإدخال نوع آخر يُختزل عند جهد أقل سالبة من أيون الهيدروجين ولا يؤثر سلباً في الخصائص الفيزيائية للرواسب. ومن أمثلة المواد المذيبة لاستقطاب المهبط أيون النتريت. كما تستخدم الهيدرازين والهيدروكسيل أمين بشكل شائع أيضاً. وعلى الرغم من محدودية طرق التحليل الكهربائي التي تُجرى دون ضبط جهد القطب العامل بسبب افتقارها للانتقائية، فإن لها عدة تطبيقات عملية مهمة. يعرض الجدول ٢ العناصر الشائعة التي غالباً ما يتم تقديرها بهذه الطريقة.

الجدول (٢): بعض تطبيقات الطرق الكهربائية الوزنية دون ضبط للجهد

TABLE 2. Some Applications of Electrogravimetry Without Potential Control

Analyte Material	Weighed During Analysis	Cathode	Anode	Conditions
Ag^+	Ag	Pt	Pt	Alkaline CN^- solution
Br^-	AgBr (at the anode)	Pt	Ag	Alkaline CN^- solution
Cd^{2+}	Cd	Cu on Pt	Pt	Alkaline CN^- solution
Cu^{2+}	Cu	Pt	Pt	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ solution
Mn^{2+}	MnO_2 (at the anode)	Pt	Pt dish	$\text{HCOOH}/\text{HCOONa}$ solution
Ni^{2+}	Ni	Cu on Pt	Pt	Ammonia solution
Pb^{2+}	PbO_2 (at the anode)	Pt	Pt	Nitric acid nitrate solution
Zn^{2+}	Zn	Cu on Pt	Pt	Acidic citrate solution

٢.٣.١ الطرق الكهربائية الوزنية بضبط الجهد

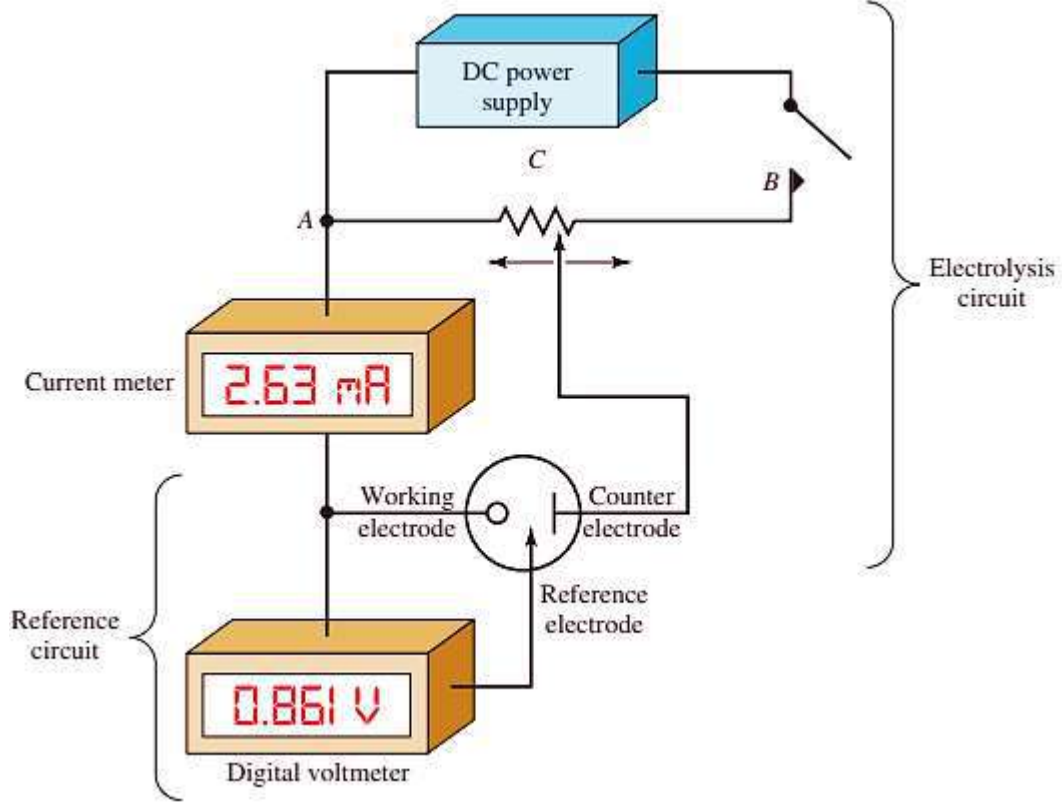
في المناقشة التالية، افترض أن القطب العامل هو المهبط حيث يُرسب المحلل على هيئة فلز. ومع ذلك، يمكن تمديد هذه المبادئ لتشمل القطب العامل المصعدي حيث تتشكل الرواسب غير المعدنية. ومن أمثلة الترسيب المصعدي تحديد البروم عن طريق تكوين بروميد الفضة وتحديد أيونات المنغنيز الثنائية عن طريق تكوين أكسيد المنغنيز.

الأجهزة

لفصل الأنواع التي تختلف جهود أقطابها ببضعة أعشار من الفولت فقط، يجب استخدام نهج أكثر تقدماً من الطريقة الموصوفة سابقاً. وإلا، فإن الاستقطاب التركيزي عند المهبط يتسبب في أن يصبح جهد القطب سالباً جداً، مما يؤدي إلى الترسيب المتزامن للأنواع الأخرى الموجودة قبل أن يكتمل ترسيب المحلل. ويمكن تجنب الانجراف السالب الكبير في جهد المهبط باستخدام نظام الأقطاب الثلاثة المبين في الشكل ٨ بدلاً من نظام القطبين في الشكل ٥. يتكون جهاز التحليل الكهربائي بضبط الجهد المبين في الشكل ٨ من دائرتين كهربائيتين مستقلتين تتشارك في القطب العامل حيث يُرسب المحلل. تتكون دائرة التحليل الكهربائي من مصدر تيار مستمر، ومقياس متغير يسمح بتغيير الجهد المطبق بين القطب العامل والقطب الموازن بشكل مستمر، وجهاز قياس التيار. أما دائرة التحكم فتتكون من قطب مرجعي، عادة ما يكون القطب الكالوميلى المشبع، وفولتميتر رقمي عالي المقاومة، والقطب العامل. تكون

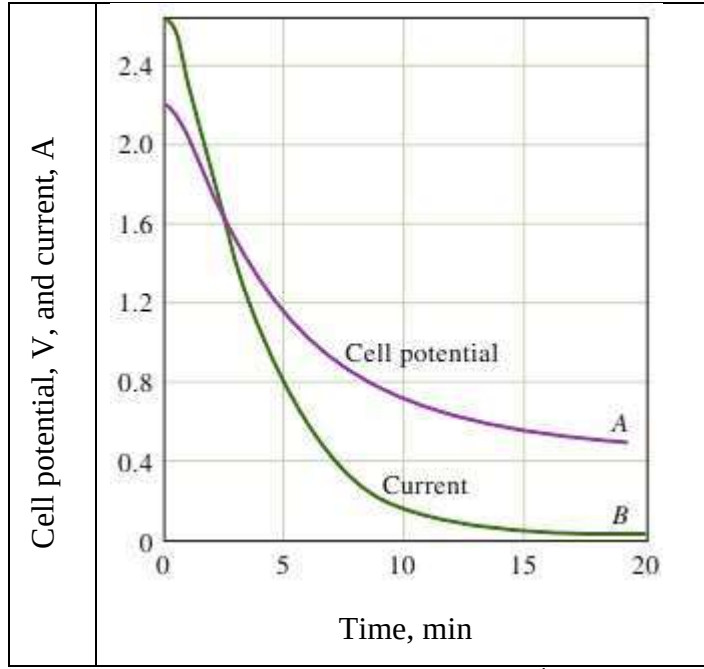
⁴²² A depolarizer is a species that is easily reduced (or oxidized). It helps maintain the potential of the working electrode at a relatively small constant value and prevents reactions that would occur under more reducing or oxidizing conditions.

مقاومة دائرة التحكم عالية جداً بحيث تزود دائرة التحليل الكهربائي معظم التيار اللازم للتحليل الكهربائي. كما تراقب دائرة التحكم باستمرار الجهد بين القطب العامل والقطب المرجعي وتحافظ عليه عند قيمة مضبوطة.



الشكل (٨): جهاز للتحليل الكهربائي بضبط الجهد. يراقب الفولتميتر الرقمي الجهد بين القطب العامل والقطب المرجعي. ويُعدل الجهد المطبق بين القطب العامل والقطب الموازن عن طريق ضبط الاتصال في المقياس المتغير للحفاظ على القطب العامل (المهبط في هذا المثال) عند جهد ثابت مقابل القطب المرجعي. ويكون التيار في القطب المرجعي صفراً تقريباً في جميع الأوقات. وتُعتبر الأجهزة الحديثة المضبوطة تلقائياً، وغالباً ما تتحكم بها الحواسيب. أما رموز الأقطاب الموضحة فهي الرموز المعتمدة حالياً.

ويُوضح الشكل ٩ التغيرات التي تطرأ على التيار وجهد الخلية في عملية تحليل كهربائي عند جهد ثابت نموذجية. ومن الجدير بالملاحظة أنه يجب خفض جهد الخلية المطبق باستمرار طوال التحليل، وهو أمر شاق ويستغرق وقتاً عند القيام به يدوياً. وتُجرى التحليلات الكهربائية الحديثة بضبط الجهد باستخدام أجهزة تسمى المقومون الجهديون، التي تحافظ تلقائياً على جهد القطب العامل عند قيمة مضبوطة مقابل القطب المرجعي. يمر تيار التحليل الكهربائي بين القطب العامل والقطب الموازن. ولا يؤثر القطب الموازن في التفاعل الذي يحدث عند القطب العامل. يقوم جهاز المقوم الجهدي بالحفاظ على جهد القطب العامل عند قيمة ثابتة بالنسبة للقطب المرجعي. تحدي: هل يُتوقع أن يتداخل أيون الرصاص الثنائي مع التحليل الكهربائي المبين في الشكل ٩؟ ولماذا؟



الشكل (٩): تغيرات جهد الخلية والتيار أثناء ترسيب النحاس عند جهد ثابت. يُحافظ على جهد المهبط عند ٢٠.٣٦ فولت مقابل القطب المرجعي طوال التجربة.

خلايا التحليل الكهربائي

يبين الشكل ١٠ خلية تحليل كهربائي تجارية. غالباً ما تُستخدم أكوام طويلة الشكل، وتُحرك المحاليل ميكانيكياً لتقليل الاستقطاب التركيزي. وغالباً ما يُدور المصعد ليعمل كمحرك ميكانيكي.



يكون القطب العامل عادة أسطوانة من شبك معدني كما هو موضح في الشكل ٦. وغالباً ما تُصنع الأقطاب من البلاتين، على الرغم من أن النحاس والنحاس الأصفر وبعض المعادن الأخرى تُستخدم أحياناً. بعض المعادن، مثل البزموت والزنك والغاليوم، لا يمكن ترسيبها مباشرة على البلاتين دون التسبب في تلف دائم للقطب. وبسبب هذا التعارض، يُغطى القطب المعدني بالبلاتين بطبقة واقية من النحاس قبل تحليل هذه المعادن كهربائياً.

الشكل (١٠): خلية تحليل كهربائي تجارية واسعة النطاق

القطب المهبطي من الزئبق

يعتبر القطب المهبطي من الزئبق، كما في الشكل ١١، مفيداً بشكل خاص لإزالة العناصر سهلة الاختزال كخطوة أولية في التحليل. على سبيل المثال، يُفصل النحاس والنيكل والكوبالت والفضة والكاديوم عند هذا القطب عن أيونات مثل الألمنيوم والتيتانيوم ومعادن القلوية والكبريتات والفوسفات. تذوب المعادن المترسبة في الزئبق مع تطور قليل للهيدروجين بسبب الجهد الزائد العالي للهيدروجين على الزئبق. وتتشكل الأملاح المعدنية في الزئبق، وهي مهمة في عدة أشكال من الفولتامترية. ولا تُحدد المعادن المترسبة عادة بعد التحليل الكهربائي، بل تُزال فقط من محلول المحلل.

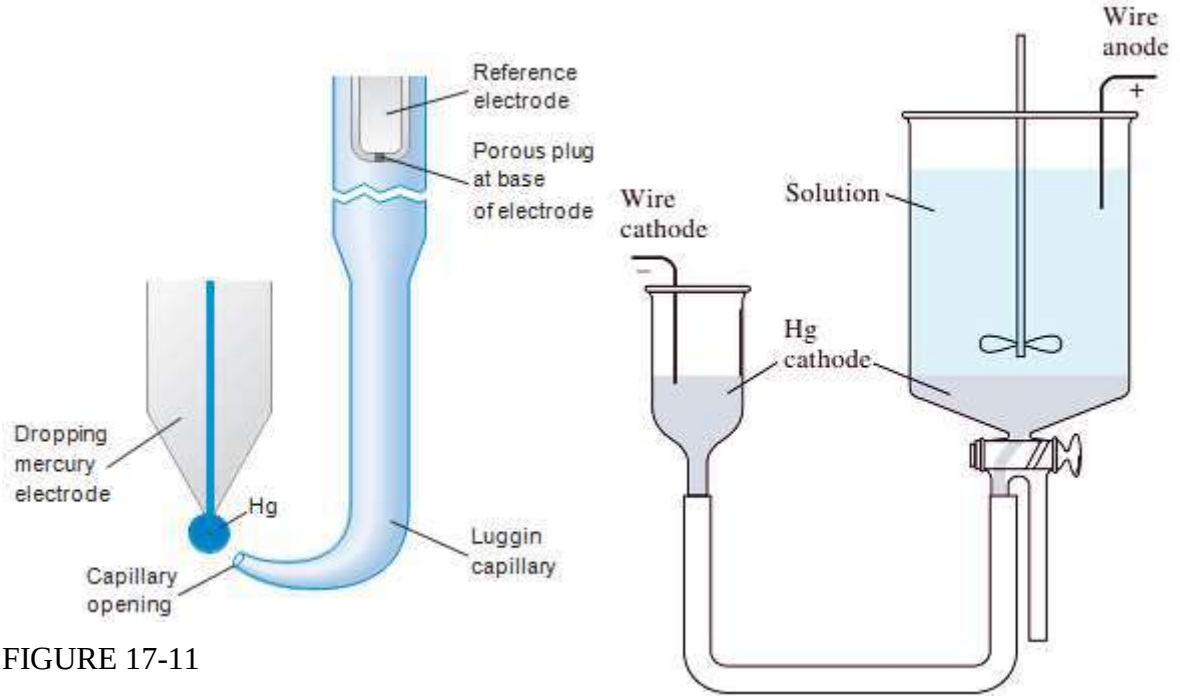


FIGURE 17-11

A mercury cathode for the electrolytic removal of metal ions from solution.

الشكل (١١): قطب مهبطي من الزئبق لإزالة أيونات المعادن من المحلول كهربائياً

١٥.٣.٢.١ تطبيقات الطرق الكهربائية الوزنية بضبط الجهد

يُعد التحليل الكهربائي بضبط الجهد أداة قوية لفصل وتحديد الأنواع المعدنية التي تختلف جهودها القياسية ببضعة أعشار من الفولت فقط. على سبيل المثال، يمكن تحديد النحاس والزنك والرصاص والكاديوم والزنك والقصدير في خليط عن طريق الترسيب المتتابع لهذه المعادن على مهبط من البلاتين مُسبق الوزن. تُرسب العناصر الثلاثة الأولى من محلول شبه متعادل يحتوي على أيون الطرطرات لتكوين مركب مع القصدير الرباعي ومنع ترسيبه. يُختزل النحاس أولاً بشكل كمي عن طريق الحفاظ على جهد المهبط عند ٢٠.٢ فولت بالنسبة للقطب المرجعي. بعد الوزن، يُعاد المهبط المغطى بالنحاس إلى المحلول، ويُزال الزئبق عند جهد ٢٠.٤ فولت. ثم يُرسب الرصاص بشكل كمي عن طريق زيادة جهد المهبط إلى ٢٠.٦ فولت. وعندما يكتمل ترسيب الرصاص، يُحوّل المحلول إلى محلول قلوي قوي، ويُرسب الكاديوم والزنك على التوالي عند ٢١.٢ و ٢١.٥ فولت. أخيراً، يُحمّض المحلول لتفكيك مركب القصدير والطرطرات بتكوين حمض الطرطريك غير المتأين. ثم يُرسب القصدير عند جهد مهبط ٢٠.٦٥ فولت.

ويجب استخدام مهبط جديد هنا لأن الزنك يذوب مرة أخرى تحت هذه الظروف. ويُعد إجراء من هذا النوع جذاباً بشكل خاص عند استخدام المقومون الجهديون المحوسبون، لأنه يتطلب وقتاً قليلاً من المشغل لإتمام التحليل. يعرض الجدول ٣ بعض العمليات الأخرى التي يتم تنفيذها بواسطة التحليل الكهربائي بضبط الجهد. وبسبب محدودية الحساسية والزمن المطلوب لغسل وتجفيف ووزن الأقطاب، تم استبدال العديد من الطرق الكهربائية الوزنية بالطرق الكولومترية التي تُناقش في القسم التالي.

الجدول (٣): بعض تطبيقات التحليل الكهربائي بضبط الجهد

Table 3: Some Applications of Controlled-Potential Electrolysis⁽⁴²³⁾

Metal	Potential Versus SCE	Electrolyte	Other Elements That Can Be Present
Ag	+0.10	Acetic acid/acetate buffer	Cu and heavy metals
Cu	-0.30	Tartarate + hydrazine + Cl ⁻	Bi, Sb, Pb, Sn, Ni, Cd, Zn
Bi	-0.40	Tartarate + hydrazine + Cl ⁻	Pb, Zn, Sb, Cd, Sn
Sb	-0.35	HCl + hydrazine at 70°C	Pb, Sn
Sn	-0.60	HCl + hydroxylamine	Cd, Zn, Mn, Fe
Pb	-0.60	Tartarate + hydrazine	Cd, Sn, Ni, Zn, Mn, Al, Fe
Cd	-0.80	HCl + hydroxylamine	Zn
Ni	-1.10	Ammoniacal tartarate + sodium sulfite	Zn, Al, Fe

Reference

1. Methods of Electrochemical Analysis Theoretical Part General Organization for Technical and Vocational Training Kingdom of Saudi Arabia 1429 AH
2. Jamil Al-Dhubab Modern Methods and Techniques in Automated Chemical Analysis College of Science Al-Mustansiriya University 2013
3. Mohamed Magdy Waseel Fundamentals of Analytical Chemistry Dar Al-Fajr Publishing and Distribution
4. Douglas A. Skoog Donald M. West Fundamentals of Analytical Chemistry Translated by Zohair Muti Qasir Edmond Mikhail Lutf Razaq University of Basrah Iraq 1986

Lectures on Automatic Analysis

1. Ali Rasool Mahmoud Alkaba Methods of Automated Chemical Analysis University of Tripoli Genzour
2. Assistant Professor Dr. Faiq Fath Allah Karam Assistant Professor Dr. Firas Fadhel Ali Precipitation and Coulometric Titration College of Science University of Qadisiyah
3. Ahmed Bin Hamed Al-Ghamdi Electrochemical Analysis Methods 353 Chemistry
4. Analytical Chemistry Automated Analysis Assistant Professor Dr. Ibrahim Al-Zamil

Online References

1. Standard Methods Used in Chemical Analysis of Drinking Water Calculation Methods Chemicals and Devices Used in Chemical Analyses

⁴²³ Sources: H. Diehl, *Electrochemical Analysis with Graded Cathode Potential Control*, G. F. Smith Chemical Co., Columbus, OH, 1948; H. J. S. Sand, *Electrochemistry and Electrochemical Analysis*, Blackie and Sons, Ltd., London, Vol. II, 1940; J. J. Lingane and S. L. Jones, *Anal. Chem.*, 1951, 23, 1798, DOI: 10.1021/ac60060a023; J. J. Lingane, *Anal. Chim. Acta*, 1948, 2, 584, DOI: 10.1016/s0003-2670(01)93842-5.

Foreign References

1. D. A. Skoog and D. M. West Principles of Instrumental Methods of Analysis Seventh Edition Holf Rinehart & Wiston from J. Meija et al Pure and Applied Chemistry 2016 88 265 DOI 10.1515/pac-2015-0305
2. F. W. Fifiield and D. Kealey Principles and Practice of Analytical Chemistry Fifth Edition Blackwell Science Ltd 2000
3. David Harvey Modern Analytical Chemistry McGraw-Hill 2000
4. F. James Holler Stanley R. Crouch Fundamentals of Analytical Chemistry 2013
5. G. H. Jeffery J. Mendham J. Bassett R. C. Denney Textbook of Quantitative Chemical Analysis 1989
6. Daniel C. Harris Quantitative Chemical Analysis 2010
7. G. W. Ewing Instrumental Methods of Chemical Analysis Fourth Edition McGraw-Hill New York 1975
8. J. S. Fritz and G. H. Schenk Quantitative Chemistry Fourth Edition Allyn Bacon Boston 1979
9. USEPA Methods for Chemical Analysis of Water and Wastewater Cincinnati Ohio 1983 Method 160.2
10. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater United Book Press Maryland 1995 Method 254 D

CHAPTER (16)



الطرق الكولومترية

**COULOMETRIC
METHODS**

الفصل السادس عشر (16) CHAPTER

الطرق الكولومترية

COULOMETRIC METHODS

المقدمة Introduction

يُعد التحليل الكولومتري الكهربائي أحد الركائز الأساسية في ميدان الكيمياء التحليلية، إذ يُعتمد عليه كوسيلة فعالة ودقيقة لتحديد التركيزات الكيميائية للمواد العضوية وغير العضوية على حد سواء. يعتمد هذا الأسلوب على قياس الشحنة الكهربائية المارة خلال تفاعل كيميائي معين، حيث يُمكن من خلاله تحديد كمية المادة المتفاعلة أو الناتجة بدقة عالية، وذلك استناداً إلى قوانين فاراداي التي تربط بين الشحنة الكهربائية وكمية المادة المتفاعلة أو الناتجة. تتجلى أهمية التحليل الكولومتري في تطبيقاته الواسعة عبر عدة مجالات، منها الصناعة، والطب، والبيئة، وعلوم المواد، حيث يُستخدم في مراقبة جودة المنتجات، وتحليل المياه، وتحديد مستويات المعادن النزرة، وتطوير مواد جديدة ذات خصائص كيميائية متخصصة. كما يُعد أداة حيوية في الأبحاث العلمية، إذ يُمكن من دراسة التفاعلات الكيميائية بشكل ديناميكي، وفهم آلياتها، وتطوير طرق تحليلية أكثر دقة وموثوقية.

من الناحية الفلسفية، يُعبر التحليل الكولومتري عن تفاعل بين المبادئ الفيزيائية والكيميائية، حيث يُدمج القياس الكهربائي مع فهم عميق للعمليات الكيميائية في نظام مغلق، مما يعكس التكامل بين الظواهر الطبيعية والنظريات العلمية. إنه يمثل تجسيداً للابتكار التكنولوجي الذي يُعزز من قدرات الإنسان على استغلال المعرفة العلمية لتحقيق التقدم التكنولوجي والصحي والبيئي، مما يرسخ مكانة الكيمياء التحليلية كعصب رئيسي في مسيرة التطور العلمي.

١٦.١ المبادئ والتقنيات والتطبيقات PRINCIPLES, TECHNIQUES, AND

APPLICATIONS

الكولومترية هي تقنية تحليل كهربائي ترتبط ارتباطاً وثيقاً بالطرق الكهربائية الوزنية، ولكن بدلاً من قياس كتلة المادة المترسبة، تقوم بقياس كمية الكهرباء بالوحدات الكولومبية المستهلكة أثناء تفاعل اختزال-أكسدة. وهذا يجعلها قابلة للتطبيق على جميع التفاعلات الحافزة للاختزال والأكسدة، وليس فقط ترسيب المعادن. على عكس الطرق الكهربائية الوزنية، لا تتطلب الكولومترية وزن الأقطاب، مما يجعلها أسرع وأكثر توفيراً وأبسط من الناحية التشغيلية. ومع ذلك، لتحقيق نتائج دقيقة، يجب أن تكون كفاءة التيار ١٠٠ بالمئة، أي ألا تحدث أي تفاعلات جانبية، وأن تُستخدم كل الشحنة الكهربائية حصرياً لتحليل المادة المحللة.

التقنيات الكولومترية Coulometric Techniques

تُجرى الكولومترية باستخدام نهجين رئيسيين:

١. الكولومترية بجهد ثابت Constant Potential Coulometry

- يُطبق جهد ثابت على الخلية.
- مع استهلاك المحلل، ينخفض التيار تدريجياً حتى يصل إلى الصفر.
- هذه الطريقة بسيطة لكنها تستغرق وقتاً، حيث يتباطأ التفاعل قرب نهايته.

٢. الكولومترية بتيار ثابت (التيتر الكولومتري) Constant Current Coulometry (Coulometric Titration)

- يُحافظ على تيار ثابت طوال التفاعل.
- تُحسب الشحنة الكلية من حاصل ضرب التيار في الزمن.
- هذه التقنية أكثر دقة وأسرع وتُستخدم على نطاق واسع في الأنظمة المؤتمتة.

قانون فاراداي في الكولومترية Faraday's Law in Coulometry

تعتمد الطريقتان على قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي لربط الشحنة الكهربائية بكمية المادة:

$$Wt. = \frac{it(M.Wt)}{zf}$$

حيث: Wt = كتلة المُحلل (جم)، التيار = i (أمبير)، الزمن = t (ثانية)، الكتلة M = الكتلة المولية (جم/مول)، عدد الإلكترونات المنقولة = z = عدد الإلكترونات، ثابت فاراداي $F = 96485$ كولوم/مول.

الكولومترية المباشرة مقابل الكولومترية غير المباشرة Direct vs. Indirect Coulometry

الكولومترية المباشرة Direct Coulometry

- ▶ يُختزل أو يُؤكسد المحلل مباشرة على القطب.
- ▶ تتطلب كفاءة تيار ١٠٠ بالمئة.
- ▶ مناسبة للأنظمة الحمراء-الخضراء البسيطة والمستقرة.

الكولومترية غير المباشرة Indirect Coulometry

- ▶ يُنتج عامل مساعد ثانوي كهربائياً بمعدل مضبوط.
- ▶ يتفاعل هذا العامل مع المحلل في المحلول.
- ▶ يُرصد التفاعل عبر التيار والزمن، مما يسمح بالتحليل الكمي.
- ▶ تُستخدم بشكل أكثر شيوعاً، لأنها تتجنب التعقيدات مثل تطور الأكسجين ولا تتطلب كفاءة تيار مثالية.

الجدول ١٦-١ : مقارنة مع الطرق الكهربية الوزنية

Table 16.1 Comparison with Electrogravimetry

Feature	Coulometry	Electrogravimetry
Measurement Basis	Electrical charge (Q)	Mass of deposited substance
Applicable Reactions	Oxidation, reduction, complexation	Mainly metal deposition
Equipment Calibration	Not required (based on physical constants)	Not required
Speed	Fast	Slower
Electrode Handling	No weighing required	Requires cleaning and weighing
Automation Potential	High	Moderate
Deposit Quality Dependency	Not required	Critical (smooth, adherent, etc.)

مزايا الطرق الكولومترية Advantages of Coulometric Methods

- دقة عالية نظراً لاعتمادها على الثوابت الفيزيائية.
- لا حاجة للمعايرة أو استخدام المحاليل القياسية.
- أسرع من الطرق الوزنية.
- لا تعتمد على جودة الرواسب.
- يسهل أتمنتها للتحليل الروتيني.

ملخص الفروقات الأساسية Summary of Key Differences

تشبه الكولومترية الطرق الكهربية الوزنية، لكنها تختلف بعدة جوانب مهمة:

- تقيس الكولومترية الشحنة الكهربية، بينما تقيس الطرق الكهربية الوزنية الكتلة.
- تُطبق الكولومترية على جميع التفاعلات الحمراء-الخضراء، وليس فقط الترسيب.
- مناسبة حتى في حال عدم توفر شروط الترسيب المثالية، مثل الرواسب الملساء والملتصقة.

العلاقات الجهدية أثناء التحليل الكهربائي Voltage Relationships during Electrolysis

يمكن إجراء التحليل الكهربائي في ثلاثة أوضاع تشغيلية:

- أ- عند جهد خلية مطبق ثابت.
 - ب- عند تيار تحليل كهربائي ثابت.
 - ج- عند جهد القطب العامل ثابت.
- من المفيد دراسة تأثيرات كل وضع من أوضاع التشغيل. في جميع الحالات الثلاث، يُحكم سلوك خلية التحليل الكهربائي بمعادلة عامة مماثلة للمعادلة (١):

$$E_{cell} = (E_{cathod} - E_{anod}) + (\eta_{cathod} - \eta_{anod}) - IR \quad (1)$$

أو، بالمكافئ:

$$E_{appl} = (E_r - E_l) + (\eta_{rc} - \eta_{rk}) - (\eta_{lc} - \eta_{lk}) - IR \quad (2)$$

حيث أن E_{appl} هو الجهد المطبق خارجياً، و E_r و E_l هما الجهود العكسية (الحرارية الديناميكية) المرتبطة بالقطب الأيمن والأيسر على التوالي.

تشير المصطلحات η_{rc} و η_{rk} إلى الزيادة في الجهد الناتجة عن استقطاب التركيز واستقطاب الحركية عند القطب الأيمن، بينما η_{rc} و η_{rk} تمثل الزيادات المقابلة في الجهد عند القطب الأيسر.

يمكن حساب الجهود العكسية E_r و E_l من خلال المعادلات القياسية للأقطاب باستخدام معادلة نرنست. في العديد من الأنظمة العملية، يُظهر القطب الأيمن فقط استقطاباً، في حين غالباً ما يكون القطب الأيسر بمثابة قطب مرجعي غير قابل للاستقطاب. ويمثل الجهد الزائد (η) الجهد الإضافي - إلى جانب القيمة الديناميكية الحرارية - المطلوب لتحفيز التفاعل الكهربائي عند معدل معين، مما يؤدي إلى توليد تيار داخل الخلية. من بين المصطلحات في المعادلة (٢)، يمكن اشتقاق E_r و E_l نظرياً فقط؛ أما المعلمات المتبقية فيجب تحديدها تجريبياً.

المناقشة العامة General Discussion

التحليل الكولومري وقانون فاراداي Coulometric Analysis and Faraday's Law

التحليل الكولومري هو تطبيق مباشر للقانون الأول لفاراداي في التحليل الكهربائي، والذي ينص على أن مدى التفاعل الكيميائي عند القطب يتناسب طردياً مع كمية الكهرباء المارة عبر النظام. لتحفيز مول واحد من التغير الكيميائي عند القطب، يلزم شحنة مقدارها:

$$Q = 96485 \cdot n \text{ coulombs}$$

حيث يمثل ٩٦٤٨٥ كولوم لكل مول ثابت فاراداي، ويمثل عدد الإلكترونات عدد الإلكترونات المشاركة في تفاعل القطب. وتُحسب كتلة المادة المنتجة أو المستهلكة أثناء التحليل الكهربائي باستخدام العلاقة:

$$W = \frac{Mr \times Q}{96487n}$$

حيث: W = كتلة المادة (جم)، و Mr = الكتلة الذرية أو الجزيئية النسبية، و Q = الشحنة الكلية المارة (C). و n = عدد الإلكترونات المنقولة. و F = ثابت فاراداي = ٩٦٤٨٥ كولوم لكل مول $F=96485 \text{ C/mol} \approx 96500 \text{ C/mol}$. تُعرف الطرق التحليلية القائمة على قياس كمية الكهرباء وتطبيق هذه المعادلة بالطرق الكولومترية، وهو مصطلح مشتق من وحدة الشحنة الكهربائية، الكولوم.

المتطلب الأساسي Essential Requirement

المتطلب الأساسي لتحقيق تحليل كولومري دقيق هو كفاءة تيار تساوي ١٠٠ بالمئة. ويعني ذلك أن جميع الشحنة الكهربائية يجب أن تُستخدم حصرياً للتفاعل المطلوب عند القطب، دون حدوث أي تفاعلات جانبية. وتحت هذه الظروف، يمكن حساب كمية المادة المحللة بدقة من الشحنة المقاسة باستخدام قانون فاراداي.

الكولومترية الأولية مقابل الكولومترية الثانوية Primary vs. Secondary Coulometry

- ▶ الكولومترية الأولية: يخضع المحلل للاختزال أو الأكسدة مباشرة عند القطب.
- ▶ الكولومترية الثانوية: يُنتج عامل مساعد ثانوي كهربائياً ويتفاعل مع المحلل في المحلول. ثم تُحدد كمية المحلل من الشحنة المستخدمة لإنتاج هذا العامل.

القوانين الحاكمة للتحليل الكولومتري والمعايرة الكولومترية Governing Laws of Coulometric

Analysis and Titration

تعتمد الطرق الكولومترية على قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي، لا سيما في التحليل الكولومتري المباشر، حيث يُقاس إجمالي الشحنة المارة عبر المحلول أثناء التفاعل الكهربائي.

قانون فاراداي

ترتبط الشحنة الكلية المارة خلال التحليل الكهربائي بالكمية المطلقة للمادة المحللة كما يلي:

$$Q = nFN$$

الشحنة الكلية = عدد الإلكترونات × ثابت فاراداي × عدد مولات المحلل

حيث:

▶ عدد الإلكترونات n = عدد مولات الإلكترونات المنقولة لكل مول من المحلل

▶ ثابت فاراداي $F = 96485$ كولوم لكل مول

▶ عدد مولات المحلل N = عدد المولات الكلية للمادة المحللة

الكولوم يساوي أمبير في الثانية، أي أمبير × ثانية. $Coulomb = C = Ampere \times sec = A.s$

بالنسبة لتيار ثابت:

الشحنة الكلية = التيار × زمن التحليل الكهربائي

$$Q = it_e ; \quad (t_e = \text{electrolysis time})$$

بالنسبة للكولومترية بجهد ثابت، يتغير التيار مع الزمن، وبالتالي يتم حساب الشحنة الكلية عن طريق التكامل على الزمن.

$$Q = \int_{t=0}^{t=t_e} i(t) dt$$

المتطلب الأساسي لكلا الطريقتين هو كفاءة تيار ١٠٠ بالمئة، أي أن جميع الإلكترونات يجب أن تشارك في التفاعل الكهربائي المطلوب. إذا لم يكن الأمر كذلك، فإن التيار المستخدم سيكون أكبر مما ينبغي، مما يؤدي إلى تقدير مبالغ فيه لكمية المحلل.

الطرق الأمبيروستاتية (التيتير الكولومتري) Amperostatic Methods (Coulometric Titrations)

أساسيات: يتم تحليل المحلل في المحلول باستخدام الكولومترية عند تيار ثابت لإنتاج كمية معروفة من المعايير كهربائياً. ويتم ضبط الجهد حسب محتويات الخلية.

* مثال: ترسيب أيونات الكلوريد باستخدام أيون الفضة، حيث يتفاعل الفضة الصلبة لتكوين أيونات الفضة والإلكترون واحد لكل تفاعل.



لتحديد نقطة النهاية، يُستخدم قطب ثانٍ لمراقبة تراكم المعايير بعد الوصول إلى نقطة النهاية.

١٦.١.١ المعايرة الكولومترية Coulometric Titration

المبادئ والآلية والتطبيقات

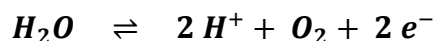
المعايرة الكولومترية هو شكل متخصص من التحليل الكهربائي يعتمد على التوليد الكهربائي للمعايير، سواء كان قابلاً للذوبان أو غير قابل للذوبان، عند أحد الأقطاب، عادة المصعد، من خلال تطبيق جهد مسيطر عليه بين المصعد والمهبط. ثم يتفاعل النوع المتولد مع المحلل الموجود في محلول تركيزه غير معروف.

مثال: المعايرة الكولومترية لقاعدة قوية

لتحديد كمية قاعدة قوية بالكولومترية، تُولد أيونات الهيدروجين عند المصعد عن طريق أكسدة الماء:

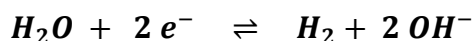
➤ عند المصعد (الأكسدة): تتحول جزيئات الماء إلى أيونات هيدروجين وأكسجين وإلكترونات.

Anode (oxidation):



➤ عند المهبط (الاختزال): تتحول جزيئات الماء مع الإلكترونات إلى غاز الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيد.

Cathode (reduction):



ولمنع أيونات الهيدروكسيد المتولدة عند المهبط من الاختلاط مع محلول المحلل، يُستخدم حاجز واقٍ، عادة درع زجاجي يحتوي على غشاء تبادل أيوني. يعمل هذا الغشاء على منع هجرة أيونات الهيدروكسيد إلى منطقة التيتير، مما يضمن الحصول على نتائج دقيقة.

أنظمة الأقطاب Electrode Systems

يتطلب التيتير الكولومتري وجود نظامين متميزين من الأقطاب:

➤ **نظام المؤشر:**

يتكون من قطب زجاجي وقطب كالوميل مشبع، ويُستخدم لمراقبة التغير في الرقم الهيدروجيني أو الجهد أثناء التيتير.

➤ **نظام التوليد:**

يتألف من قطبين من البلاتين، أحدهما يعمل كمصعد لتوليد المعايير، والآخر كمهبط.

التوليد الكهربائي للمعايير Electrochemical Generation of Titrants

تتيح المعايرة الكولومترية إنشاء مجموعة واسعة من المعايير في الموقع، بما في ذلك:

• Cations: ○ Ag^+, OH^-, H^+ • Oxidants: ○ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, Fe^{4+}, Mn^{6+}, Ag^{2+}, Cl_2, Br_2 • Reductants: ○ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, CuBr_2, Ti^{2+}, Fe^{2+} • Complexing Agents: ○ EDTA, cyanide	■ الكاتيونات: أيون الفضة، أيون الهيدروكسيد، أيون الهيدروجين. ■ المواد المؤكسدة: أيون الحديد السيانيدي ثلاثي التكافؤ، أيون الحديد الرباعي، أيون المنغنيز السادس، أيون الفضة الثنائي، غازي الكلور والبروم. ■ المواد المختزلة: أيون الحديد السيانيدي الرباعي، بروميد النحاس، أيون التيتانيوم الثنائي، أيون الحديد الثنائي. ■ عوامل المعقدات: EDTA، السيانيد.

يمكن استخدام هذه المعايير كبديل لطرق المعايرة الحجمية الكلاسيكية، مما يوفر عدة مزايا في الدقة والسرعة وإمكانية الأتمتة.

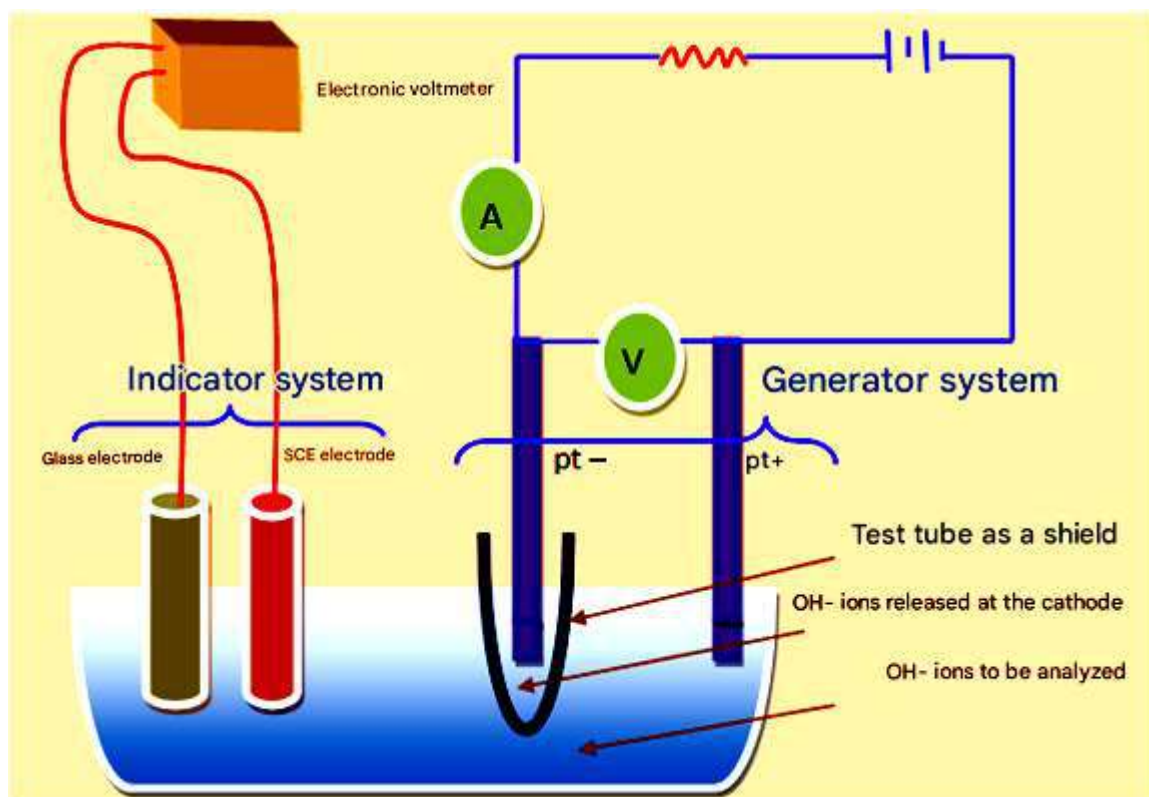


Figure (16.1): Diagram of a coulometric metering device

الشكل (١٦.١): رسم تخطيطي لجهاز قياس الكولومتر

مزايا المعايرة الكولومترية

- أ- لا حاجة لتحضير أو تخزين المحاليل القياسية، حيث يتم توليد المعايير عند الطلب.
- ب- قابلة للتطبيق على جميع أنواع المعايير بغض النظر عن الطبيعة الكيميائية للمحل.

- ج- مناسبة لعينات صغيرة جداً وتركيزات منخفضة، تصل إلى عشر مرات أو مئة مرة أصغر من الطرق التقليدية.
- د- دقة وموثوقية عالية، غالباً تفوق تلك الخاصة بتقنيات المعايرة التقليدية.

القيود

تكون المعايرة الكولومترية أقل فاعلية للعينات ذات التركيزات العالية، لأن:

- أ- التيارات الكبيرة تكون مطلوبة لتوليد كمية كافية من المعايير.
- ب- فترات التحليل الطويلة تقلل كفاءة التيار، والتي قد تنخفض عن ١٠٠ بالمئة.
- ج- هذا يؤدي إلى تقليل دقة التحليل.

التطبيق العملي للطرق الكولومترية Practical Implementation of Coulometric Methods

يمكن إجراء الكولومترية باستخدام وضعين رئيسيين للتشغيل، لكل منهما مزايا محددة تعتمد على طبيعة المحلل والدقة المطلوبة:

١. وضع التيار الثابت Constant Current Mode

- يُطبق تيار ثابت طوال فترة التحليل الكهربائي.
- كمية المادة المترسبة أو المتفاعلة تتناسب طردياً مع الزمن الذي يُطبق فيه التيار.
- هذه الطريقة مباشرة ودقيقة للغاية، خصوصاً عندما تكون كفاءة التيار ١٠٠ بالمئة.

٢. وضع الجهد الثابت Constant Potential Mode

- يُطبق جهد ثابت عبر الأقطاب.
- ينخفض التيار الناتج تدريجياً من قيمة عالية أولية إلى مستوى قريب من الصفر مع استهلاك المحلل.
- هذا النهج مفيد للتفاعلات التي تتطلب التحكم الدقيق في جهد القطب لتجنب التفاعلات الجانبية.

قياس الشحنة في كلا الوضعين Charge Measurement in Both Modes

في كلا التقنيتين، تعتبر الشحنة الكلية المارة عبر النظام هي الكمية القابلة للقياس:

الشحنة الكلية = التيار × الزمن

$$Q = \int i dt \Rightarrow Q = i * t$$

حيث:

- Q = total charge (coulombs) , i = current (amperes) , t = time (seconds)

الشحنة الكلية Q = كولوم ، و التيار i = أمبير ، و الزمن t = ثواني

قابلية تطبيق التحليل الكولومتري Applicability of Coulometric Analysis

يمكن تطبيق الطرق الكولومترية على مجموعة واسعة من التفاعلات الكيميائية، بما في ذلك:

- الترسيب الكهربائي
- تفاعلات الأكسدة والاختزال
- عمليات الذوبان التي تشمل مواد قابلة للذوبان أو غير قابلة للذوبان
- المطلوب الوحيد هو أن يكون تفاعل القطب محدداً جيداً ويكون إما:
 - مباشر، حيث يخضع المحلل للاختزال أو الأكسدة عند القطب، أو
 - غير مباشر، حيث يتفاعل المحلل مع نوع يُولد كهربائياً من مادة أخرى في المحلول.
- في كلا الحالتين، يجب أن يسير التفاعل بنسبة ستوكيومترية معروفة، ويفضل أن تكون كفاءة التيار ١٠٠ بالمئة لضمان تحديد كمية المادة بدقة باستخدام قانون فاراداي.

١٦.١.٢ قياس الكولومترية عند تيار ثابت: المعايرة الكولومترية

Coulometry at Constant Current: Coulometric Titrations

المبادئ، الآلية، والأجهزة Principles, Mechanism, and Instrumentation

تُعد المعايرة الكولومترية عند تيار ثابت تقنية تحليلية فعّالة، حيث يمرر تيار ثابت ومعلوم عبر محلول لفترة زمنية محددة (t). تُحسب الشحنة الكلية (Q) المارة على النحو التالي:

$$[Q = i.t]$$

حيث: Q = الشحنة بالكولوم، i = التيار بالأمبير، t = الزمن بالثواني.

تُستخدم هذه الشحنة بعد ذلك لتحديد كمية المادة المؤكسدة أو المختزلة عند الأقطاب الكهربائية.

مسألة رقم (١)

تم تطبيق تيار ثابت بقيمة ٠.٨٠٠ أمبير على خلية كهروكيميائية يُترسب فيها النحاس عند المهبط ويتحرر غاز الأكسجين عند المصعد. احسب كتلة كل منتج متكون خلال ١٥.٢ دقيقة من التحليل الكهربائي، بافتراض عدم حدوث تفاعلات جانبية.

المعطيات:

- التيار: ٠.٨٠٠ أمبير
- الزمن: ١٥.٢ دقيقة
- نصف التفاعلات:
 - عند المهبط: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$
 - عند المصعد: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
- ثابت فاراداي: ٩٦٤٨٥ كولوم/مول إلكترون
- الكتلة المولية للنحاس: ٦٣.٥٥ جرام/مول
- الكتلة المولية للأكسجين: ٣٢.٠٠ جرام/مول

الحل خطوة بخطوة:

بناءً على هذه المعادلات، يتطلب مول واحد من النحاس مولين من الإلكترونات لترسيبه، ويقابل مول واحد من الأكسجين انتقال أربعة مولات من الإلكترونات.

يمكن حساب الشحنة الكلية المارة عبر الخلية من العلاقة التالية:

$$\rightarrow Q = I \times t$$

$$\rightarrow Q = 0.800 \text{ A} \times 15.2 \text{ min} \times 60 \text{ s/min}$$

$$\rightarrow Q = 729.6 \text{ C}$$

بعد ذلك، يُستخدم عدد مولات الإلكترونات لتحديد كمية كل ناتج، باستخدام ثابت فاراداي (٩٦,٤٨٥ كربون لكل مول من الإلكترونات).

مولات النحاس الناتجة:

$$\rightarrow n(\text{Cu}) = Q / (2 \times 96485)$$

$$\rightarrow n(\text{Cu}) = 729.6 / 192970$$

$$\rightarrow n(\text{Cu}) = 3.78 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

مولات الأكسجين الناتجة:

$$\rightarrow n(\text{O}_2) = Q / (4 \times 96485)$$

$$\rightarrow n(\text{O}_2) = 729.6 / 385940$$

$$\rightarrow n(\text{O}_2) = 1.89 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

أخيراً، حوّل كل كمية إلى كتلة.

كتلة النحاس:

$$\rightarrow \text{mass}(\text{Cu}) = n(\text{Cu}) \times \text{molar mass of Cu}$$

$$\rightarrow \text{mass}(\text{Cu}) = 3.78 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 63.55 \text{ g/mol}$$

$$\rightarrow \text{mass}(\text{Cu}) = 0.240 \text{ g}$$

كتلة الأكسجين:

$$\rightarrow \text{mass}(\text{O}_2) = n(\text{O}_2) \times \text{molar mass of O}_2$$

$$\rightarrow \text{mass}(\text{O}_2) = 1.89 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 32.00 \text{ g/mol}$$

$$\rightarrow \text{mass}(\text{O}_2) = 0.0605 \text{ g}$$

النتيجة النهائية:

خلال ١٥.٢ دقيقة من التحليل الكهربائي، تنتج الخلية ٠.٢٤٠ جرام من النحاس المعدني عند الكاثود و ٠.٠٦٠٥ جرام من غاز الأكسجين عند الأنود.

دور الوسائط وعوامل الأكسدة والاختزال Role of Mediators and Redox Agents

في الواقع، يصعب تحقيق كفاءة تيار ١٠٠%، خاصةً عند التيارات العالية. وللتغلب على ذلك، تُضاف وسائط الأكسدة والاختزال بتركيزات عالية. تخضع هذه المواد للأكسدة أو الاختزال عند قطب التوليد (ويُسمى أيضًا قطب العمل)، وتُنتج محلولًا معيارًا يتفاعل كمياً مع المُحلل. يضمن هذا استهلاك التيار بالكامل في تفاعل كيميائي مُتحكم فيه، سواءً بشكل مباشر أو غير مباشر، مما يُعطي نتائج دقيقة.

إعداد المعايرة الكولومترية Coulometric Titration Setup

يتضمن جهاز المعايرة الكولومترية بالتيار الثابت ما يلي:

- قطب توليد (أنود أو كاثود)، حيث يُنتج محلول المعايرة كهروكيميائيًا.
- قطب مساعد، معزول فيزيائيًا عن محلول المُحلل لمنع إعادة أكسدة أو إعادة اختزال محلول المعايرة.
- مصدر تيار ثابت (عادةً ما يكون جلفانوستات) يحافظ على التيار المطلوب طوال عملية المعايرة.

كشف نقطة النهاية Endpoint Detection

تستمر عملية المعايرة حتى يُستهلك المُحلل بالكامل. يمكن كشف نقطة النهاية من خلال:

- مؤشرات بصرية (نادرة الحدوث بسبب انخفاض التركيزات)
 - طرق قياس الجهد (قياس تغيرات الجهد)
 - طرق قياس التيار الكهربائي (مراقبة تغيرات التيار)
 - طرق قياس التوصيل (تتبع تحولات التوصيل)
- غالبًا ما تتضمن الأنظمة الحديثة مكاملات إلكترونية لحساب إجمالي الشحنة المارة تلقائيًا.

سلوك القطب والتفاعلات الجانبية Electrode Behavior and Side Reactions

عند التحكم في التيار عن طريق تعديل الجهد المطبق، قد ينحرف جهد القطب المولد بسبب تغيرات التركيز. قد يؤدي هذا إلى تفاعلات جانبية تتضمن شوائب أو أنواعًا أخرى من المواد في المحلول، مما يجعل الشحنة المقاسة تعكس أكثر من مجرد المادة المحللة. لتقليل ذلك، يُفصل القطب المساعد ماديًا عن محلول المادة المحللة، وقد صُمم النظام بعناية للحفاظ على الانتقائية والكفاءة.

١٦.٢ الأدوات الرئيسية المستخدمة في التحليل الكولومتري

16.2 Main Instruments Used in Coulometric Analysis

التطبيق في مختبرات الكيمياء التحليلية

يتطلب التحليل الكولومتري مجموعة من الأجهزة المتخصصة لضمان التحكم الدقيق في الظروف الكهروكيميائية وقياس الشحنة الكهربائية بدقة. وتشمل المكونات الأساسية لأي مختبر كيمياء تحليلية مجهز جيداً لإجراء الطرق الكولومترية ما يلي:

١. الكولومتر *Coulometer*

الكولومتر هو الأداة المركزية في التحليل الكولومتري، ويشمل عادةً:

مصدر تيار/جهد مستقر ودقيق:

يوفر تياراً ثابتاً أو جهداً مسيطراً لدفع التفاعل الكهروكيميائي داخل الخلية.

نظام قياس الشحنة:

يقيس بدقة الشحنة الكلية المارة عبر الخلية عادةً عن طريق تكامل التيار مع الزمن.

نظام التحكم والمراقبة:

يمكن من التحكم الفوري ومراقبة التيار والجهد والزمن أثناء التجربة.

العرض وتسجيل البيانات:

يعرض معلومات التجربة ويسجل البيانات للتحليل والتوثيق.

٢. الخلية الكهروكيميائية *Electrochemical Cell*

الخلية الكهروكيميائية هي المكان الذي يحدث فيه التفاعل التأكسدي-الاختزالي، وتتكون من:

القطب العامل:

موقع أكسدة أو اختزال المحلل. المواد الشائعة تشمل البلاتين والذهب والكربون والزنابق، ويُختار وفقاً لنوع التفاعل.

القطب المساعد (القطب العكسي):

يكمل الدائرة الكهربائية ويوازن الشحنة. غالباً ما يُفصل عن محلول المحلل باستخدام فريت مسامي لمنع التداخل من المنتجات الجانبية.

القطب المرجعي:

يوفر جهد ثابت للمقارنة والتحكم في جهد القطب العامل. يُستخدم عادةً في الكولومترية ذات الجهد المسيطر.

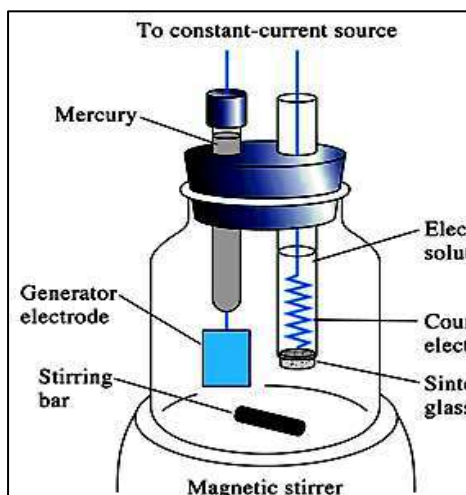


Figure 16.3: Typical coulometric titration cell.

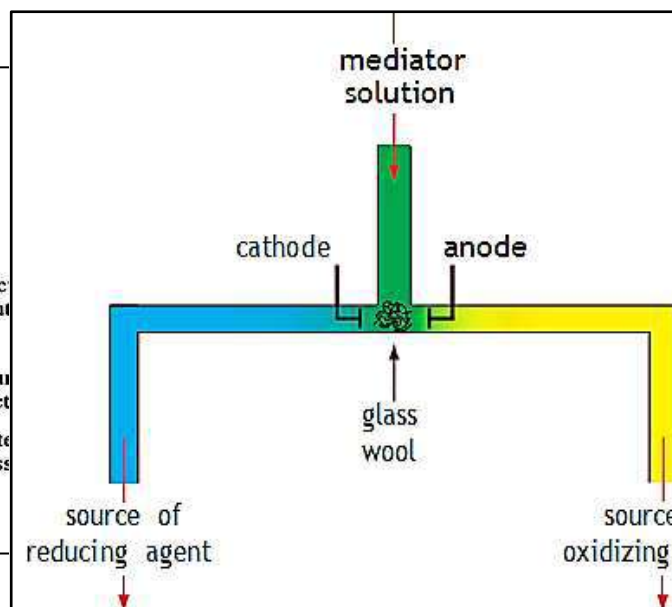


Figure 16.2: Example of a device for generating oxidizing and reducing agents in controlled-current coulometry.

الشكل ١٦.٣: خلية المعايرة الكولومترية.
النموذجية.

الشكل ١٦.٢: مثال لجهاز لتوليد المواد المؤكسدة والمختزلة في الكولومترية ذات التيار المسيطر.

٣. نظام الكشف عن النقطة النهائية End-Point Detection System

(يستخدم بشكل رئيسي في المعايرات الكولومترية)

▶ المؤشرات الكيميائية

○ مواد تتغير لونها عند نقطة التكافؤ (مثل الميثيل أورانج للبرومين، والنشا لليود).

▶ جهاز البولنتر

○ يقيس التغير في الجهد بين قطب المؤشر وقطب مرجعي للكشف عن النقطة النهائية (المعايرة

البولنترية).

▶ الأميتر

○ يراقب تغير التيار عند جهد ثابت للكشف عن النقطة النهائية (المعايرة الأميترية).

▶ الأقطاب الانتقائية لأيونات (ISEs)

○ تكشف عن النقطة النهائية استناداً إلى تغيرات في تركيز أيونات معينة في المحلول.

٤. نظام التحريك Stirring System

▶ يضمن خلطاً متجانساً لمحلول التحليل.

▶ يعزز النقل الكتلي الفعال للمواد المتفاعلة إلى سطح القطب.

▶ يقلل من سمك طبقة الانتشار، مما يحسن حركية التفاعل ووضوح نقطة النهاية.



Figure 16.4: Mechanism of a coulometric titration

الشكل ١٦.٤: آلية المعايرة الكولومترية

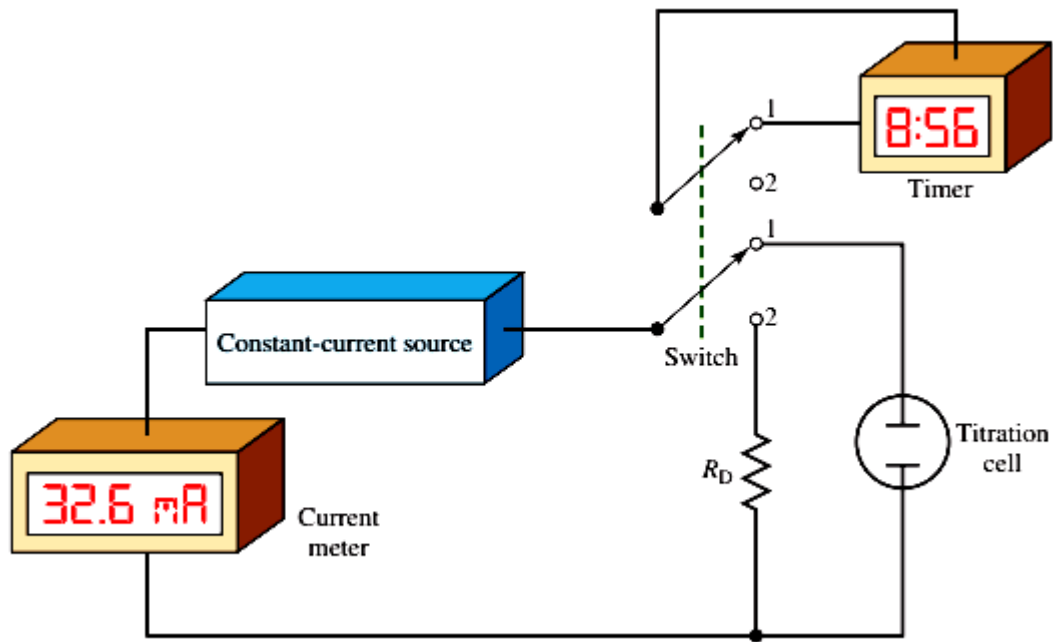


Figure 16.5: Conceptual diagram of a coulometric titration system.

الشكل ١٦.٥: مخطط مفاهيمي لنظام المعايرة الكولومترية.

١٦.٢.١ المواد والمعدات الأساسية للتحليل الكولومتري Essential Materials and

Equipment for Coulometric Analysis

التطبيق في مختبرات الكيمياء التحليلية Application in Analytical Chemistry Laboratories

تتطلب الطرق الكولومترية إعدادًا دقيقًا ومجهزًا جيدًا لضمان نتائج دقيقة وقابلة للتكرار. فيما يلي نظرة شاملة على المواد والأدوات والاعتبارات التشغيلية الضرورية للنجاح في التحليل الكولومتري.

١. المواد الكيميائية *Chemical Materials*

- الإلكتروليت الداعم
 - يعزز توصيلية المحلول ويقلل من تأثيرات هجرة الأيونات.
- الكواشف
 - تتفاعل بشكل خاص مع المادة التحليلية، خاصة في المعايير الكولومترية حيث يتم توليد الكاشف إلكترونياً.
- المحاليل القياسية
 - تستخدم لمعايرة الأجهزة والتحقق من صحة الطريقة، وتكون أقل حاجة إليها بسبب الطابع المطلق للكميات الكولومترية.
- الكواشف الكيميائية
 - تكشف عن نقطة النهاية في المعايير الكولومترية عبر تغير اللون.
- الماء المقطر أو المعقم
 - يضمن النقاء ويمنع التلوث في التفاعلات الكهروكيميائية.

٢. الأقطاب *Electrodes*

- الأقطاب العاملة
 - موادها: البلاتين (Pt)، الذهب (Au)، الكربون (C)، الزئبق (Hg)
 - مكان أكسدة أو اختزال المادة التحليلية.
- الأقطاب المساعدة
 - موادها: سلك البلاتين، قضيب الكربون
 - تكمل الدائرة وغالباً تفصل بواسطة فريت مسامي لمنع التداخل.
- الأقطاب المرجعية
 - أمثلة: قطب الكالوميل المشبع (SCE)، الفضة/كلوريد الفضة (Ag/AgCl)
 - توفر جهداً مستقرًا للتحكم في الجهد في الكولومترية ذات الجهد المحدد.
- الأقطاب المؤشرة
 - تستخدم في الكشف عن نقطة النهاية، وتُختار بناءً على طريقة الكشف (الجهدية، الأميترية، إلخ).

٣. الأدوات الزجاجية والبلاستيكية *Glassware and Plasticware*

- أواني الخلايا الكهروكيميائية
 - مصممة لتثبيت الأقطاب والحفاظ على ثبات المحاليل.
- أنابيب المعايرة والماصات
 - للتحكم الدقيق في أخذ العينات وإضافة الكواشف.
- أنابيب المعايرة

- تستخدم إذا أُضيفت الكواشف يدوياً.

٤. معدات إضافية Additional Equipment

- ميزان تحليلي عالي الدقة
- للوزن الدقيق للعينات والكواشف.
- محرض مغناطيسي وقطع التحريك
- يضمن خلطاً موحداً ونقلاً فعالاً للمواد إلى سطح القطب.

١٦.٢.٢ المتطلبات التشغيلية للتحليل الكولومتري Operational Requirements for

Coulometric Analysis

لضمان نتائج موثوقة ودقيقة، يجب تلبية الشروط التالية:

١. دقة الجهاز : يجب أن يتحكم الكولوميتر وقياس التيار والجهد والوقت بدقة.
٢. كفاءة التيار ١٠٠ % : يجب أن يُستخدم جميع الإلكترونات حصرياً في التفاعل الكهروكيميائي للمادة التحليلية، بدون تفاعلات جانبية.
٣. الكشف الدقيق لنقطة النهاية : خصوصاً في المعايير الكولومترية، يجب أن يكون الكشف عن نقطة النهاية دقيقاً باستخدام الطرق المناسبة.
٤. معرفة رقم انتقال الإلكترون (n) : يجب أن يكون معروفاً عدد الإلكترونات المشاركة في تفاعل نصف الخلية لحساب كمية المادة التحليلية.
٥. ظروف تجريبية محسنة : يجب تحسين درجة الحرارة، معدل التحريك، وتكوين الإلكتروليت الداعم لضمان القابلية للتكرار.
٦. التطبيق الصحيح لقوانين فاراداي : يعتمد حساب التركيز الدقيق على الاستخدام الصحيح لمعادلات فاراداي.
٧. تدريب العاملين : يجب أن يفهم الموظفون مبادئ التحليل الكولومتري، وتشغيل الأجهزة، وتفسير البيانات.
٨. ضمان الجودة : استخدام مواد مرجعية والتحقق الدوري من دقة الأجهزة وأداء الطرق.

١٦.٣ أنواع الطرق الكولومترية Types of Coulometric Methods

يُقسم التحليل الكولومتري إلى تقنيتين رئيسيتين، كل منهما موجهة لاحتياجات تحليلية محددة وأنواع تفاعلات معينة:

١. الكولومترية ذات الجهد المسيطر Controlled-Potential Coulometry

- يُطبق جهد ثابت على القطب العامل، لضمان أن المادة التحليلية تخضع للأكسدة أو الاختزال بشكل كامل بدون تدخل من تفاعلات جانبية.
- يُراقب التيار مع مرور الوقت، وينقص تدريجياً مع استهلاك المادة التحليلية.
- يُحسب الشحنة الكلية (Q) عن طريق تكامل منحنى التيار-الزمن حتى يقترب التيار من الصفر، مما يدل على اكتمال التفاعل: $[Q = i, t]$
- يُستخدم هذا الأسلوب بشكل خاص للـ:

- ▶ كميات صغيرة من المادة التحليلية
- ▶ التفاعلات متعددة الخطوات
- ▶ الحالات التي تتطلب تحكم دقيق في جهد القطب

٢. الكولومترية ذات التيار المسيطر (المعايرة الكولومترية) *Controlled-Current Coulometry (Coulometric Titration)*

- يُمرر تيار معروف وثابت عبر الخلية الكهروكيميائية لإنتاج مادة متفاعلة تتفاعل كمياً مع المادة التحليلية.
 - يُقاس الوقت اللازم لاستهلاك المادة التحليلية بالكامل.
 - يُحسب الشحنة الكلية (Q) باستخدام: $[Q = I \cdot t]$ حيث:
 - ▶ I = التيار الثابت (بالأمبيرات)
 - ▶ t = الوقت (بالثواني)
 - يُكشف عن نقطة النهاية باستخدام:
 - مؤشرات كيميائية (أقل شيوعاً بسبب التركيزات المنخفضة)
 - طرق فيزيائية مثل:
 - قياس الجهد (البوتنوميترية)
 - مراقبة التيار (الأميترية)
 - التوصيلية (تغيرات التوصيلية)
- يُعرف هذا الأسلوب أحياناً بالت titration الكولومتري، لأنه يشبه الت titration الحجمي الكلاسيكي، ولكن بدلاً من إضافة حجم معروف من المادة القياسية، يُنتج كمية معروفة من المادة المتفاعلة كهروكيميائياً.

الجدول ١٦.٢ : ملخص الاختلافات الرئيسية

Table 16.2 Summary of Key Differences

Feature	Controlled-Potential Coulometry	Controlled-Current Coulometry (Titration)
Control Parameter	Electrode potential	Current
Reaction Monitoring	Current decay over time	Time to endpoint
Charge Calculation	Integration of current-time curve	Product of current and time
Reagent Source	Direct reaction at electrode	Electrochemical generation
Endpoint Detection	Current approaches zero	Indicator or physical signal
Typical Applications	Trace analysis, multi-step reactions	Quantitative titration, automation

١٦.٣.١ الكولومترية عند التيار الثابت: المعايرة الكولومترية Coulometry at Constant

Current: Coulometric Titrations

المبادئ، الآلية، والأجهزة

تعد المعايرة الكولومترية عند التيار الثابت تقنية تحليل كهربائي عالية الدقة، حيث يُمرر تيار معروف وثابت عبر خلية كهروكيميائية لمدة محسوبة (t). يُحسب الشحنة الكلية (Q) المارة باستخدام المعادلة:

$$[Q = I \cdot t]$$

ويتم استخدام هذه الشحنة لتحديد كمية المادة التحليلية التي تفاعلت، سواء بالترسيب أو الأكسدة أو الاختزال على الأقطاب.

دور الوسطاء والعوامل الاختزالية والأكسدية Role of Mediators and Redox Agents

في الممارسة، من الصعب تحقيق كفاءة تيار ١٠٠%، خاصة عند التيارات العالية. لضمان تفاعل كامل وانتقائي للمادة التحليلية، تُضاف وسطاء أكسدة/اختزال بكميات عالية. يقوم هؤلاء الوسطاء بعملية أكسدة أو اختزال عند القطب المولد (المعروف أيضًا بالقطب العامل) وينتجون مادة متفاعلة تتفاعل كيميائياً مع المادة التحليلية. تتضمن هذه العملية استهلاك التيار بالكامل في تفاعل كيميائي منظم، سواء بشكل مباشر أو غير مباشر، مما يعطي نتائج دقيقة.

الأجهزة وتصميم الخلية Apparatus and Cell Design

يتضمن إعداد المعايرة الكولومترية:

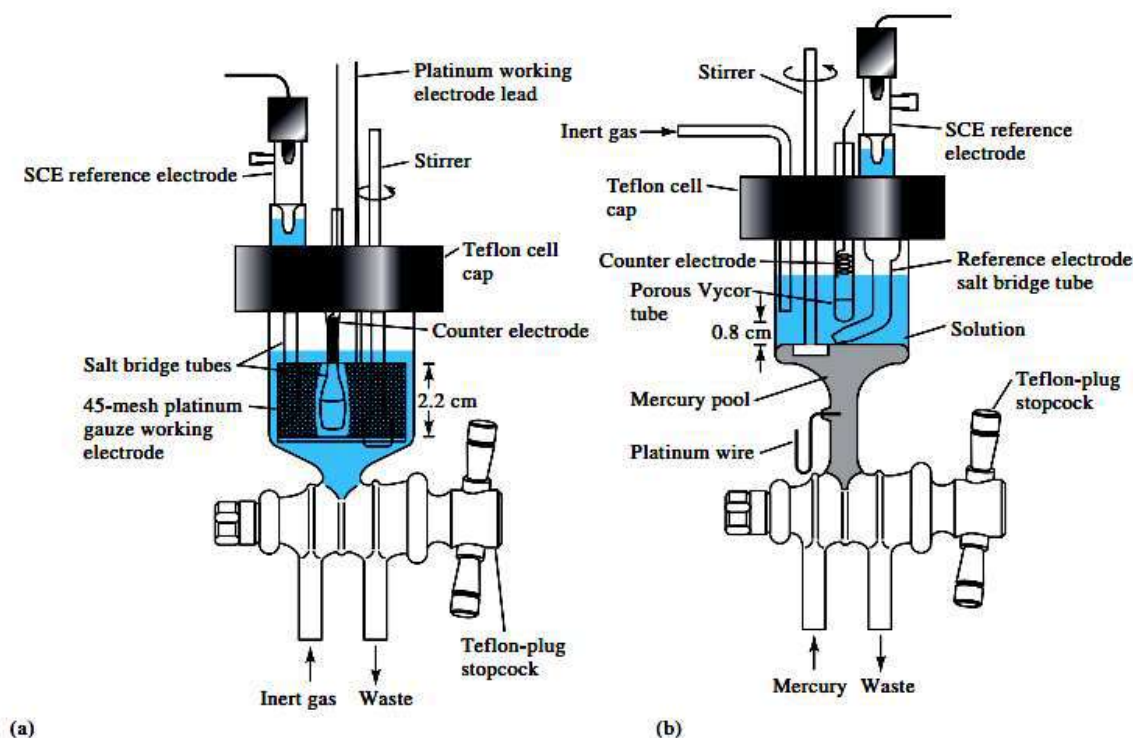
- قطب مولد (الأنود أو الكاثود)، حيث يُنتج المتفاعل الكهروكيميائي.
- قطب مساعد، معزول فعليًا عن محلول المادة التحليلية لمنع إعادة الأكسدة أو الاختزال للمتفاعل.
- مصدر تيار ثابت، عادة جلفانومتر، يضبط الجهد المطبق للحفاظ على التيار المطلوب.

الكشف عن نقطة النهاية Endpoint Detection

تستمر المعايرة حتى يُستهلك كامل المادة التحليلية. يمكن الكشف عن نقطة النهاية باستخدام:

- مؤشرات بصرية (نادرًا بسبب التركيزات المنخفضة)
- طرق بونتوميترية (لقياس تغيرات الجهد)
- طرق أميترية (مراقبة تغيرات التيار)
- طرق توصيلية (تتبع تغيرات التوصيلية)

غالبًا ما تتضمن الأنظمة الحديثة أدوات تكامل إلكترونية لحساب الشحنة المارة تلقائيًا.



الشكل ١٦.٦: خلايا التحليل الكهربائي للكروماتي عند السيطرة على الجهد (٤٢٤)
القطب العامل: (أ) شبكة البلاتين، (ب) بركة الزئبق

١٦.٣.٢ مناقشة عامة حول المعايرة الكولومترية General Discussion on Coulometric

Titration

النطاق والتطبيقات Scope and Applicability

تقتصر الكولومترية ذات الجهد المسيطر على المواد التي تتعرض لتفاعلات كهروكيميائية كمية. بالمقابل، توسع الكولومترية ذات التيار الثابت نطاق المواد القابلة للتحليل بشكل كبير من خلال إنتاج مادة متفاعلة كهروكيميائياً تتفاعل بنسبة ستويكيومترية مع المادة المستهدفة.

- يُحسب كمية المادة التحليلية باستخدام قانون فاراداي، استناداً إلى الشحنة الكلية المارة.
 - مع تيارات تتراوح من ٠.١ إلى ١٠٠ مللي أمبير، يمكن تحديد كميات تتراوح بين 10^{-9} إلى 10^{-6} مول خلال ثوانٍ.
 - على عكس المعايرة التقليدية، حيث يُضاف المتفاعل من أنبوبة قياس، تنتج المعايرة الكولومترية المادة المتفاعلة في الموقع، ويتم تحديد كميتها من التيار والوقت.
- في هذا السياق، يصبح الإلكترون هو المادة القياسية.

⁴²⁴ Reprinted With Permission From J. E. Harrar And C. L. Pomernacki, *Anal. Chem.*, 1973, 45, 57, DOI: 10.1021/ Ac60323a003. Copyright 1973 American Chemical Society.

المتطلبات الأساسية

لتحقيق دقة في المعايرة الكولومترية، يجب توافر شرطين:

١. يجب أن تتم تفاعلات الأقطاب التي تنتج المادة المتفاعلة بكفاءة تيار ١٠٠%.
 ٢. يجب أن يتفاعل المتفاعل الناتج بسرعة وبنسبة ستوكيومترية مع المادة التحليلية.
- قد يُنتج المتفاعل مباشرة في محلول الاختبار أو في حجرة منفصلة، ويسمح له بالانتشار إلى محلول الاختبار.

مزايا المعايرة بهذا النوع من الكولومترية

- أ- لا حاجة لمحاليل قياسية — الوحدة الأساسية هي الكولوم.
- ب- يمكن استخدام مواد متفاعلة غير مستقرة (مثل Br_2 ، Cl_2 ، Ag^+ ، Ti^{+3}) لأنها تُنتج وتُستهلك على الفور.
- ج- يمكن إنتاج كميات صغيرة جدًا من المادة المتفاعلة، مما يلغي الحاجة لتحضير وتخزين محاليل مخففة.
- د- لا يتم تخفيف العينة أثناء توليد المادة المتفاعلة.
- هـ- تحسين الدقة من خلال المعايرة المسبقة لمحلول المادة المتفاعلة لتقليل تأثير الشوائب.
- و- مثالية للتحكم عن بعد أو الآلي، خاصة للمواد الخطرة أو المشعة.

طرق الكشف عن نقطة النهاية Endpoint Detection Methods

١. المؤشرات الكيميائية Chemical Indicators

- يجب أن تكون غير نشطة كهروكيميائيًا.
- أمثلة:

- ميثيل أورانج للبرومين
- نشا لليود
- ثنائي الكلوروفلوريسين لكلوريد
- إيبوزين للبروميد واليوديد

٢. الكشف البوتنوميترية Potentiometric Detection

- يستمر التوليد حتى يصل القوة الدافعة الكهربائية (emf) إلى قيمة محددة مسبقًا تتوافق مع نقطة التكافؤ.

٣. الكشف الأميترية Amperometric Detection

- يعتمد على استجابة التيار عند قطب مؤشر.
- طالما يتفاعل المادة التحليلية مع المتفاعل، يبقى التيار منخفضًا.
- بعد نقطة التكافؤ، يزداد التيار بسبب وجود المتفاعل الحر.
- التيار يتناسب مع:
 - تركيز المتفاعل الحر (مثل Br_2)
 - مساحة سطح القطب
 - معدل التحريك (يؤثر على سمك طبقة الانتشار)

○ درجة الحرارة

التحليل والحسابات Calibration and Calculation

- العلاقة بين التيار عند المؤشر (I_j) وزمن التوليد (t) هي: $[I_j = K \cdot t]$
- من خلال قياس I_j في أوقات مختلفة، يمكن استنتاج زمن التكافؤ.
- بدلاً من ذلك، يُقاس ثلاث قيم تيار بعد نقطة التكافؤ ويتم الاستنتاج إلى الصفر.

مسألة رقم (٢)

أوجد الزمن اللازم لترسيب (400g) من Cu بالتحليل الكهربائي لمحلول حمضي من CuSO_4 ، باستخدام تيار (4Amp) على افتراض أن كفاءة التيار هي ٤٠ % فقط؟

الحل :

التيار المستهلك = الكفاءة $\times i$

التيار المستهلك = 40 % $\times 4 \text{ Amp} = 1.6 \text{ Amp}$

$$\text{Wt. of Cu} = \frac{i \times t \times (A.Wt.)}{z \times f} \Rightarrow t = \frac{z \times f \times \text{Wt. of Cu (g.)}}{i \times (A.Wt.)}$$

$$t = \frac{2 \times 96500 \times 0.400(g.)}{1.6 \times 63.546} = 759.29 \text{ Sec.} = 12 \text{ min, } 39.29 \text{ Sec}$$

الكشف الطيفي Spectrophotometric Detection

- يُوضع خليط المعايرة في أنبوب قياس الطيف (طول مسار ٢ سم). كما يُوضع القطب البلاتيني العامل بعيداً عن مسار الضوء. ويُوصل قطب بلاتيني داعم عبر جسر ملحي على شكل حرف U.
- يُضبط الطول الموجي المناسب على جهاز الطيف الضوئي.
- أمثلة:

➤ معايرة Fe^{2+} بواسطة Ce^{4+} المنتج كهروكيميائياً عند ٤٠٠ نانومتر

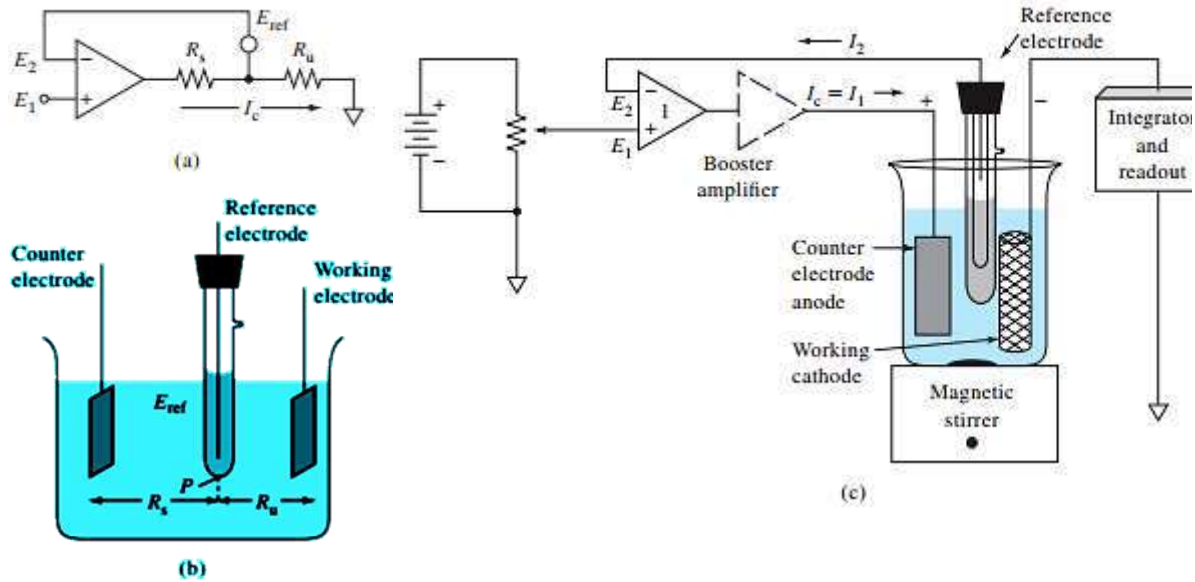
➤ معايرة As^{3+} بواسطة اليود المنتج كهروكيميائياً عند ٣٤٢ نانومتر

مقدمة عن آلية المعايرة الكولومترية: مثال مع Fe^{2+} و Ce^{4+}

- أ- يُضاف فائض كبير من Ce^{3+} إلى محلول يحتوي على Fe^{2+} في حمض الكبريتيك المركز (١ مولاري).
- ب- عند القطب البلاتيني، يتأكسد Fe^{2+} إلى Fe^{3+} بكفاءة تيار ١٠٠ % في البداية.
- ج- مع استهلاك Fe^{2+} ، يزداد جهد القطب الموجب.
- د- في النهاية، يصل الجهد إلى ١.٢٣ فولت، مما يبدأ تطور الأكسجين: $[2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-]$
- هـ- هذه التفاعلة الجانبية تقلل من كفاءة التيار.

المحلول:

- أ- بوجود فائض من Ce^{3+} ، يتأكسد Ce^{3+} إلى Ce^{4+} عند جهود أقل، مما يتجنب تطور الأكسجين.
- ب- بعد ذلك، يتأكسد Ce^{4+} إلى Ce^{3+} ويُعيد أكسدة Fe^{2+} في الحل.
- ج- الشحنة الكلية المارة تعادل الأكسدة المباشرة لـ Fe^{2+} بكفاءة ١٠٠٪.
- د- تُحدد نقطة التكافؤ بوجود فائض من Ce^{4+} ويتم الكشف عنها باستخدام الطرق السابقة.



الشكل ١٦.٧ : يوضح مخططاً لنظام الكولومترية ذات الجهد المسيطر: (أ) الدائرة المكافئة، (ب) المقاومات داخل الخلية، (ج) الدائرة العملية. تمر التيار I_c من الخلية إلى وحدة التكامل والقراءة، والتي توفر قيمة تتناسب مع الكمية الكلية للشحنة المارة عبر الخلية.

١٦.٣.٣ الكولومترية ذات الجهد المسيطر Controlled-Potential Coulometry

المبادئ، الآلية، والتطبيقات التحليلية

تُعد الكولومترية ذات الجهد المسيطر تقنية تحليل كهربائي دقيقة، حيث يُحتفظ بجهد القطب العامل ثابتاً بالنسبة لقطب مرجعي. يتعرض المادة التحليلية إلى أكسدة أو اختزال كمي عند القطب العامل بكفاءة تيار ١٠٠٪.

إكمال التفاعل وقياس الشحنة

يستمر التفاعل حتى يُستهلك المادة التحليلية تماماً، ويُلاحظ ذلك بانخفاض التيار تقريباً إلى الصفر. ويُقاس الشحنة الكلية (Q) إما بواسطة كولوموميتر يُوصل على التوالي مع الخلية، أو بواسطة وحدة تكامل إلكترونية تسجل التيار مع مرور الوقت.

معادلة جهد القطب

يُعطى جهد القطب المقيس بواسطة المعادلة التالية:

$$E_{\text{measured}} = E_{\text{SCE}} - (E_c + W_c)$$

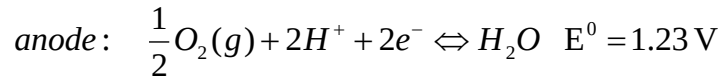
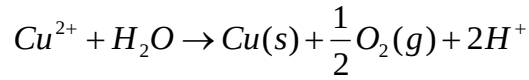
حيث:

- (E_{SCE}) = الجهد القياسي للقطب الكالوميل المشبع

- E_c = الجهد الكهربائي (emf) للقطب الكهربائي
- W_c = الجهد الزائد (overpotential) الناتج عن مقاومة الدائرة الجزيئية وحركية الترسيب

على سبيل المثال: خلال التحليل الكهربائي للنحاس عند جهد ثابت:

For example: During the electrolysis of copper at a constant potential:



$$E_{cell} = 0.34 - 1.23 = -0.94 V$$

في التحليل الكولومتري عند جهد ثابت، ينخفض التيار بشكل ملحوظ مع مرور الزمن وفقًا للمعادلة:

$$I_t = I_0 e^{-k_1 t} \text{ or } I_t = 10^{-k_2 t}$$

حيث:

$$\bullet (I_0) = \text{التيار الابتدائي}$$

$$\bullet (I_t) = \text{التيار عند الزمن } (t)$$

$$\bullet (k, k_2) = \text{ثابتات التدهور (معدلات الفقدان)}$$

في التحليل الكهربائي عند جهد ثابت، تُحسب كمية الكهرباء (Q) (بالكولوم) المنقولة من بداية القياس وحتى الزمن (t) بواسطة:

$$Q = \int_{t=0}^{t=t_e} i(t) dt$$

أما بالنسبة لتركيز المذيب عند الزمن (C₁) (t) و التركيز الابتدائي (C₀)، فيمكن التعبير عنهما بواسطة معادلة التناقص:

$$C_t = C_0 e^{-k_1 t}$$

حيث:

$$\bullet (C_0) = \text{التركيز الابتدائي}$$

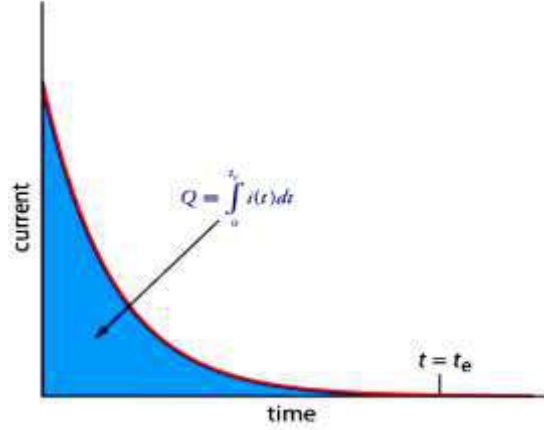
$$\bullet (C_t) = \text{التركيز عند الزمن } (t)$$

هذه المعادلة تصف تفاعل من الرتبة الأولى؛ لذلك، فإن نسبة المادة التي يتم تحليلها كهربائيًا عند أي لحظة مستقلة عن التركيز الابتدائي.

وبالتالي، إذا تم تحديد حد القياس عند ($C = 0.001 C_0$)، فإن الزمن (t) المطلوب لتحقيق هذه النتيجة سيكون مستقلاً عن التركيز الابتدائي.

الثابت (k) في المعادلة يمكن أن يُظهر أنه يتوافق مع تقسيم القياس الكولومري عند جهد ثابت إلى:

- محاليل مجهزة بالتحريك المستمر
- التدفقات السارية (flowing fluxes)
- خلايا ذات طبقة رقيقة (thin-layer cavity cells)



الشكل ١٦.٨ يوضح التحلل الأسي للتيار مع مرور الزمن في الكولومترية ذات الجهد المسيطر.

مسألة رقم (٣)

تم تحليل عينة وزنها ٠.٨٢٠٢ غرام تحتوي على الحديد الثلاثي (Fe^{3+}) بواسطة تقنية الكولومترية المختزلة إلى الحديد الثنائي (Fe^{2+}) عند قطب بلاتيني. سجل الكولومتر إجمالي شحنة قدرها ١٠٣.٢٧٧٥ كولوم. احسب النسبة المئوية لملاح الحديد الثلاثي ($Fe_2(SO_4)_3$) في العينة الأصلية.

الحل:

١. حساب عدد المولات من $Fe_2(SO_4)_3$ المختزلة باستخدام قانون فاراداي:

$$n = Q / (2 \times F)$$

حيث $F = 96485$ كولوم/مول (ثابت فاراداي)

وبما أن كل مول من $Fe_2(SO_4)_3$ يتطلب ٢ مول من الإلكترونات أثناء الاختزال الكامل، فإن المعادلة تكون:

$$n = Q / (2 \times 96485)$$

٢. تعويض القيم:

$$n = 103.2775 / (2 \times 96485)$$

$$n = 103.2775 / 192970$$

$$n \approx 5.3520 \times 10^{-4} \text{ مول}$$

٣. حساب كتلة $Fe_2(SO_4)_3$ المقابلة لهذا العدد من المولات:

$$m = n \times M$$

حيث $M = 399.88$ غرام/مول (الكتلة المولية لـ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)

$$m = 5.3520 \times 10^{-4} \times 399.88$$

$$m \approx 0.21401 \text{ غرام}$$

٤. حساب النسبة المئوية لـ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ في العينة:

$$\text{النسبة} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{كتلة العينة}} \times 100$$

$$\text{النسبة} = \frac{0.21401}{0.8202} \times 100$$

$$\text{النسبة} \approx 26.09\%$$

إذن، العينة تحتوي على حوالي ٢٦.٠٩% من $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ من حيث الكتلة.

مسألة رقم (٤)

لتر من محلول الحديدك تطلب اختزاله إلى الحديدوز (48250 Coulomb)، ما تركيز الحديدك؟ وما تركيز الحديدك والحديدوز بعد مرور (9650 Coulomb)؟

الحل :

$$Q = f \times \text{Eq.} \rightarrow \text{Eq} = \frac{Q}{f} = \frac{48250}{96500} = 0.50 \text{ eq.}$$

$$\text{N of Fe}^{+3} = \frac{\text{Eq}}{V} = \frac{0.50 \text{ eq}}{1L} = 0.50 \text{ eq.L}^{-1}$$

بعد مرور (9650coul.) :

$$\text{Eq. of Fe}^{+2} = \frac{Q}{f} = \frac{9650}{96500} = 0.10 \text{ eq.}$$

$$\text{N of Fe}^{+2} = \frac{\text{Eq}}{V} = \frac{0.10 \text{ eq}}{1L} = 0.10 \text{ eq.L}^{-1}$$

$$\text{N of Fe}^{+3} = \frac{\text{Eq}}{V} = \frac{(0.50 - 0.10) \text{ eq}}{1L} = 0.40 \text{ eq.L}^{-1}$$

١٦.٤ قياس الشحنة باستخدام الكولومترات الكيميائية

Measurement of Charge Using Chemical Coulometers

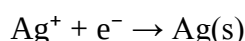
المبادئ والأمثلة والاعتبارات العملية

الكولومترات الكيميائية هي أجهزة تقيس الشحنة الكهربائية الكلية (Q) التي تمر عبر خلية كهروكيميائية من خلال قياس كتلة مادة ترسبت أو تطورت أثناء التحليل الكهربائي. وعلى الرغم من دقتها العالية، فهي أقل مناسبة من المدمجات الإلكترونية الحديثة، ولذلك نادراً ما تُستخدم في المختبرات الكهروكيميائية المعاصرة.

أنواع الكولومترات الكيميائية

١. كولومتر الفضة Silver Coulometer

- تركيب الخلية: قطب بلاتيني كقطب موجب، وقطب فضة كقطب سالب، مغمورين في محلول نترات الفضة.
- التفاعل: ترسيب الفضة على القطب السالب:



• الإجراءات:

- أ- يُوضع القطب السالب في جرة زجاجية مثقبة لجمع الترسبات الحرة.
 - ب- بعد التحليل الكهربائي، يُغسل الجرة والقطب، ويُجففان عند درجة حرارة ١٥٠ درجة مئوية، ويُوزن.
 - ج- يُستخدم كتلة الفضة المترسبة لحساب الشحنة:
- ١ كولوم ≈ ١.١١٨ ملغ من الفضة.

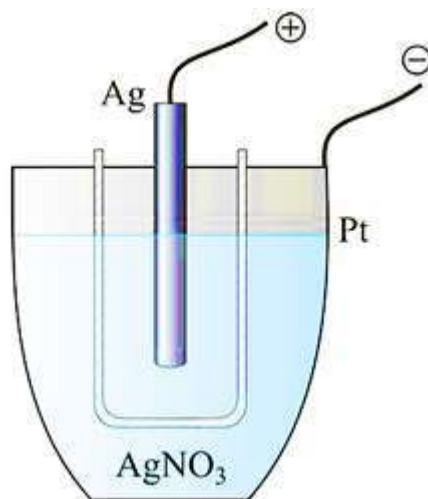


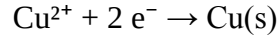
Figure 16.9: Silver Coulometer Setup

الشكل ١٦.٩: يوضح إعداد كولومتر الفضة.

٢. كولومتر النحاس Copper Coulometer

• **تركيب الخلية:** قطب بلاتيني كقطب موجب، وقطب نحاس كقطب سالب، مغمورين في محلول كبريتات النحاس الحمضي.

• **التفاعل:** ترسيب النحاس على القطب السالب:



• **الإجراءات:**

يُوزن القطب قبل وبعد التحليل الكهربائي. ويُحسب الشحنة من خلال كتلة النحاس المترسبة:

• ١ كولوم ≈ 0.3295 ملغ من النحاس.

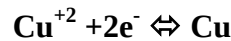
كولومترات النحاس والفضة من أدق الأنواع، لكن تتطلب الكثير من العمل.

مسألة رقم (٥)

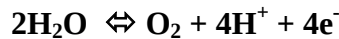
أوجد كتلة Cu المترسبة على الكاثود والـ O₂ المتحررة على الأنود من محلول Cu⁺² عند تعرضه لتيار شدته

(0.80Amp.) ولمدة (150 min.)؟ علماً $\text{Cu}_{63.546}^{29}$; O_{16}^8

الحل :



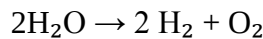
$$\text{Wt. of Cu} = \frac{i \times t \times (A.Wt.)}{z \times f} = \frac{0.80 \times (150 \times 60) \times 63.546}{2 \times 96500} = 2.40 \text{ g}$$



$$\text{Wt. of Cu} = \frac{i \times t \times (A.Wt.)}{z \times f} = \frac{0.80 \times (150 \times 60) \times 16}{4 \times 96500} = 0.60 \text{ g}$$

٣. كولومتر الغاز

• **التفاعل:** التحليل الكهربائي للماء:



• **القياس:** يُستخدم حجم غازات الهيدروجين والأكسجين المُنتجة لحساب الشحنة.

الأجهزة الكولومتر الحديثة Modern Coulometric Devices

تشمل أنظمة الكولومتر الحديثة:

- أ- مصدر طاقة DC
- ب- إلكتروود مولد (لوح بلاتيني ذو مساحة كبيرة أو ملف)
- ج- إلكتروود مساعد (معزول في قرص مسامي لمنع تداخل الغازات)
- د- إلكتروود مرجعي (مثل قطب الكالوميل المشبع)
- هـ- إلكتروود مؤشر وفولتمتر
- و- مدمج إلكتروني لقياس الشحنة في الوقت الحقيقي

هذه الأنظمة تدعم جميع أنواع المعايرات الكولومترية.

تصميم خلية الكولومتر

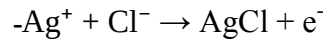
- خلية الكولومتر هي خلية كهروكيميائية بكفاءة تيار ١٠٠%.
- يُوصل الكولومتر الكيميائي على التوالي مع الخلية التحليلية.
- تمر نفس الشحنة عبر كلتا الخليتين.
- يُستخدم تغير الكتلة في الكولومتر لحساب الشحنة الكلية وفقاً لقانون فاراداي.

مثال على الأدوات

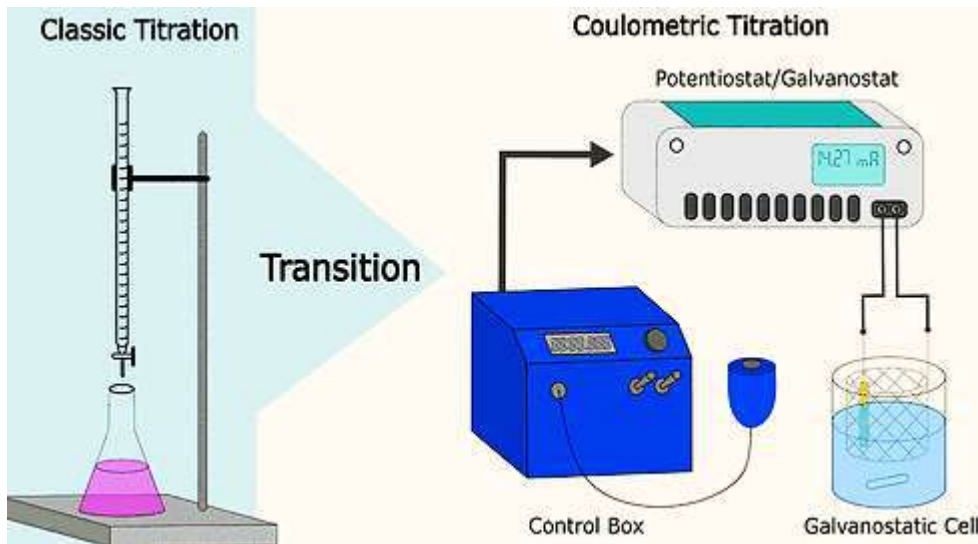
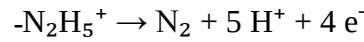
- مصدر الطاقة: جهاز بوطينستات Potentiostat
- إلكترود مرجعي: قطب الكالوميل المشبع (SCE)
- مساحة القطب الزئبقي: حوالي ٢٠ سم²
- الأقطاب الموجبة:
 - سلك فضة حلزوني: قطره ٢.٦ مم، طوله ٥ سم، ومساحته حوالي ١٠٠ سم²
 - أسطوانة شبكة بلاتيني: مساحتها حوالي ٧٥ سم²

تفاعلات القطب ومواد التخفيف (المثبطات)

- تفاعل قطب الفضة الموجب:



- مثبط تفاعل قطب البلاتيني: يُستخدم هيدرازين (N₂H₅) لكبح التفاعلات غير المرغوب فيها:



الشكل ١٦.١٠: خلية التحليل الكولومري

مزايا مهبط الزئبق Mercury Cathode Advantages

- أ- تحكم دقيق في الجهد عن طريق إسقاط قطب الزئبق.
- ب- يتوافق جهد التحكم الأمثل مع بداية ثبات تيار الانتشار.
- ج- لا فائدة من تجاوز جهد التحكم بأكثر من ٠.١٥ فولت فوق جهد نصف الموجة.

الجدول ١٦.٣: ترسب المعادن عند جهد مُتحكَّم به (مهبط الزئبق)

Table 16.3: Metal Deposition at Controlled Potential (Mercury Cathode)

Element	Supporting Electrolyte	E _{1/2} (V vs SCE)	Control Potential (V)
Cu	0.5 M Acid Sodium Tartrate, pH 4.5	-0.09	-0.16
Bi	0.5 M Acid Sodium Tartrate, pH 4.5	-0.23	-0.40
Pb	0.5 M Acid Sodium Tartrate, pH 4.5	-0.48	-0.56
Cd	1 M NH ₄ Cl + 1 M NH ₃	-0.81	-0.85
Zn	1 M NH ₄ Cl + 1 M NH ₃	-1.33	-1.45
Ni	1 M Pyridine + HCl, pH 7.0	-0.78	-0.95
Co	1 M Pyridine + HCl, pH 7.0	-1.06	-1.20

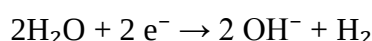
١٦.٥ تطبيقات المعايرات الكولومترية Applications of Coulometric

Titration

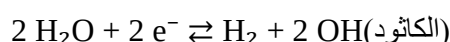
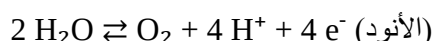
لقد تم تكييف المعايرات الكولومترية بشكل منهجي لمعظم أنواع التفاعلات الحجمية، مما يتيح توليد المادة المعايرة بدقة في الموقع من خلال التحليل الكهربائي المُتحكَّم فيه. تعتمد قوتها التحليلية على العلاقة الستويكيومترية الدقيقة بين الشحنة والكمية من المادة المُنتجة على سطح قطب كهروكيميائي. سيتم مناقشة بعض التطبيقات أدناه، مع التركيز على أنظمة نقل البروتونات.

أ- معايرات التعادل Neutralization Titrations

يعتمد التفاعل الكولومومتری للتعادل على التوليد الكهروكيميائي للأيونات الهيدروكسيدية أو الهيدرونيوم مباشرة داخل خلية المعايرة. في معايرة الحمض، يُنتج الأكسيد الهيدروجيني على قطب بلاتيني موجب وفقاً للتفاعل الأساسي:



ويحافظ بيئة الإلكترونات المائية على توازنات الاختزال والأكسدة:



تقدم هذه الطريقة مزايا تحليلية كبيرة، أبرزها القضاء تماماً على تداخل ثاني أكسيد الكربون. قبل إجراء التحليل الكهربائي، يُمرر النيتروجين عبر المحلول الحمضي لإزالة ثاني أكسيد الكربون المذاب، ومنع تكوين الكربونات، وهو مشكلة شائعة في معايرة القواعد التقليدية. مع ذلك، فإن أي نوع يمتلك جهد تقليل أكثر إيجابية من H^+/H_2 أو

H_2O/H_2 على قطب بلاتيني، أو جهد أكسدة أكثر سلبية من H_2O/O_2 على الأنود البلادي، قد يتداخل ويجب استبعاده.

الخلايا والأساليب المستخدمة في المعايرات

Coulometric Cell with an Isolated Auxiliary **Platinum Electrode**

تُستخدم خلية معدلة بسعة ١٥٠ مل، حيث يُوضع القطب المساعد في إناء صغير منفصل متصل بالحجرة الرئيسية بواسطة جسر ملحي على شكل حرف U مقلوب، يحتوي على جل من كلوريد البوتاسيوم المشبع (٣%). يُتم الكشف عن نقطة النهاية باستخدام مقياس pH مرتبط بمزيج إلكترود الكالوميل-الزجاج المشبع.

المحلول الداعم: **0.1 M NaCl**

السائل الكاثوليقي: **0.1 M NaCl** مع إضافة طفيفة من NaOH مخفف

معايير حمض الهيدروكلوريك: ٠.٠١ م و ٠.٠٠١ م، تم تحضيرها بالماء المغلي و HCl المركز، ثم تم معايرتها

الإجراء:

- أ- يُوضع ٥٠ مل من المحلول الداعم في خلية الكولومترية.
- ب- يُطهر الغاز مع النيتروجين حتى يصل الرقم الهيدروجيني إلى ٧.٠٠، ويُحافظ على غطاء من النيتروجين فوق المحلول بعد ذلك.
- ج- يُحقن ١٠ مل من الحمض المعاير في الخلية.
- د- يُطبق تيار ثابت بقيمة ٢٠-٤٠ مللي أمبير لبدء توليد المادة المعايرة.
- هـ- يُستمر في التحليل الكهربائي حتى الوصول إلى نقطة التكافؤ، التي تُحدد عند الرقم الهيدروجيني ٧.٠٠.

Coulometric Cell with a Silver Auxiliary **Electrode**

يوجد تكوين بديل يستخدم قطب فضة مغلف داخل أنبوبة زجاجية مزودة بقرص زجاجي مسامي. يتكون كل من القطب البلادي والقطب الفضي من أسلاك لولبية متينة. يمكن إعادة استخدام إلكترود الفضة حتى يصبح طبقة AgBr سمكية جدًا، عندها يُزال عن طريق الذوبان في KCN.

المحلول الداعم: **0.05 M NaBr**

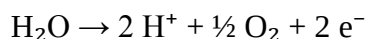
الإجراء:

- أ- يُدخل ٥٠ مل من المحلول الإلكتروليتي إلى الوعاء الرئيسي، ويُملأ حجرة القطب الفضي بمستوى يتجاوز مستوى الخلية الرئيسية.
- ب- يُطهر باستخدام النيتروجين للاستقرار على الرقم الهيدروجيني ٧.٠٠.
- ج- يُضاف ١٠ مل من حمض الهيدروكلوريك بتركيز ٠.٠١ م أو ٠.٠٠١ م ويُجري المعايرة تمامًا كما هو موضح لنظام القطب البلادي.
- د- يمكن إجراء معايرات متعددة بشكل متتالي دون الحاجة لتجديد المحلول الإلكتروليتي.
- هـ- يُطبق هذا الأسلوب على الأحماض القوية والضعيفة، بشرط أن الأنيونات المرتبطة بها غير نشطة كهربائيًا عند قطب البلادي ولا تتفاعل مع الفضة أو AgBr.

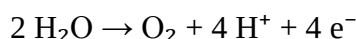
ب- معايرة القواعد عبر توليد أيونات الهيدرونيوم كهروكيميائياً Base Titration via Electrochemically

Generated Hydronium Ions

تتم المعايرة الكولومترية للقاعدة من خلال التوليد الأنثوني للبروتونات عند الأنود وفقاً للتفاعل:



عند قطب بلاتيني أنود، يتبع أكسدة الماء التفاعل:



يُشبه التكوين المستخدم في معايرة الأحماض، إلا أن قطبية الإلكترود تُعكس لإنتاج H^+ بدلاً من OH^- .

المحلول الداعم: 0.2 M Na_2SO_4

الإجراء:

- يتضمن تجربة تدريبية قياس معايرة ٥ مل من NaOH بتركيز ٠.٠١ م باستخدام ٥٠ مل من المحلول الداعم تحت تيار ثابت حوالي ٣٠ مللي أمبير.
- يتم اكتشاف نقطة التكافؤ عبر تغير في الرقم الهيدروجيني ناتج عن تراكم البروتونات وفقاً للمعادلة الستوكيومترية.

الجدول ١٦.٤: ملخص المعايرة الكولومترية التي تتضمن تفاعلات التعادل والترسيب وتكوين المعقدات

Table 16.4: Summary of Coulometric Titrations Involving Neutralization, Precipitation, and Complex-Formation Reactions

Species Determined	Generator Electrode Reaction	Secondary Analytical Reaction
Acids	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$	$\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Bases	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Chloride, Bromide, Iodide (Cl^- , Br^- , I^-)	$\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{e}^-$	$\text{Ag}^+ + \text{X}^- \rightarrow \text{AgX(s)}$
Mercaptans (RSH)	$\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{e}^-$	$\text{Ag}^+ + \text{RSH} \rightarrow \text{AgSR(s)} + \text{H}^+$
Chloride, Bromide, Iodide (Cl^- , Br^- , I^-)	$2\text{Hg} + 2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{X}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{X}_2(\text{s})$
Zinc ion (Zn^{2+})	$\text{Fe(CN)}_6^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe(CN)}_6^{4-}$	
Calcium, Copper, Zinc, Lead (Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+})	Refer to Equation 24-6	Complex formation such as CaY_2 and others

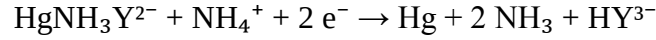
ج- التفاعلات الترسيبية وتكوين المركبات المعقدة Precipitation and Complex-Formation Reactions

Reactions

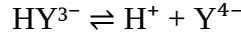
تم توسيع تقنيات المعايرة الكولومترية لتشمل أنظمة الترسيب وتكوين المركبات المعقدة من خلال استغلال التحرير أو التوليد الكهروكيميائي للأوراق التفاعلية. مثال تمثيلي على ذلك هو استخدام EDTA في المعايرات الكولومترية،

حيث لا يكون EDTA هو المادة المعايرة مباشرة، بل هو الليجاند الحر الذي يُطلق عبر الاختزال الكهروكيميائي لمركب معدني-EDTA المستقر.

في قطب الزئبق الكهروكيميائي، يخضع مركب الزئبق (II) مع الأمين إلى الاختزال وفقاً للتفاعل:



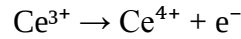
ويُتوازن HY^{3-} عبر التفاعل:



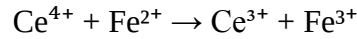
تكمُن الأهمية التحليلية لهذا التفاعل في الاستقرار الفائق لمركب الزئبق (II) مع EDTA، الذي يتفوق على التراكيب المماثلة لأيونات مثل Ca^{2+} ، Zn^{2+} ، Pb^{2+} ، أو Cu^{2+} . إذ أن هذه الأيونات لا تشكل مركبات EDTA حتى يتم تحرير الليجاند بطريقة كهروكيميائية. لذلك، فإن التكوين المعقدي يصبح نتيجة مباشرة للتفاعل الكهربائي، مما يتيح تسلسلات معايرة انتقائية عالية تُحكم بواسطة الاستقرار الثيرموديناميكي والتحكم الكهروكيميائي.

د- معايرات الأكسدة والاختزال Oxidation and Reduction Titrations

تمثل المعايرات الكولومترية للأكسدة والاختزال فئة رئيسية أخرى من التطبيقات، حيث يكون العامل المعاير هو عامل مؤكسد أو مختزل يتم توليده كهروكيميائياً. على سبيل المثال البسيط هو توليد Ce^{4+} من Ce^{3+} عند أنود:



يُتفاعل Ce^{4+} بعد ذلك بشكل كمي مع Fe^{2+} وفقاً للمعادلة:



يمكن إنتاج مجموعة واسعة من أزواج الأكسدة والاختزال كولومترية، كما هو ملخص في الجدول (٥). تتيح تنوع التفاعلات الكهربائية على الأقطاب تكوين أنواع من المواد التي يصعب أو يستحيل التعامل معها في المعايرات الحجمية التقليدية. على سبيل المثال، يُعد البروم الناتج عن أكسدة البروميد أساساً للعديد من الإجراءات الكولومترية التقليدية.

ومن الاهتمامات التحليلية الخاصة القدرة على توليد أنواع عالية التأكسد أو الاختزال، والتي تكون غير مستقرة جداً لتكون عوامل معايرة حجمية في محلول كبير. يتضمن ذلك أيونات الفضة، والمنغنيز³⁺، ومركب كلوريد النحاس الأحادي (CuCl_2). عدم استقرارها في المحلول يمنع تحضير حلول قياسية ثابتة، لكنها يمكن أن تُنتج بدقة ممتازة على سطح قطب، مما يسمح بإجراء معايرات كولومترية دقيقة استناداً إلى قانون فاراداي فقط.

يوضح الجدول (٥) تنوع المواد التي يمكن توليدها كولومترية وأنواع التحليلات التي استُخدمت فيها. من بين هذه، يُعد البروم المنتج كهروكيميائياً عامل مؤكسد مفيد جداً، ويُعد أساساً للعديد من الطرق التحليلية. بالإضافة إلى ذلك، هناك مواد غير تقليدية غير مستقرة عادةً في المحلول، مثل أيونات الفضة ثنائية الشحنة، وأيونات المنغنيز ثلاثية الشحنة، ومركبات الكلوريد للنحاس ذات الشحنة الأحادية.

من التطبيقات الحديثة المهمة للمعايير الكولومترية تحديد القدرة الإجمالية لمضادات الأكسدة في مصل الدم البشري. تحتوي المصل على العديد من مضادات الأكسدة، بما في ذلك المركبات ذات الوزن الجزيئي المنخفض مثل توكوفيرول، أسكوربات، بيتا-كاروتين، جلوتاثيون، حمض اليورك، والبوليبيرين، بالإضافة إلى البروتينات مثل الألبومين، ترانسفيرين، سيرولوبلازمين، الفيريتين، سوبر أكسيد ديزيم، الكاتالاز، والجلوتاثيون بيروكسيداز. من بين هذه، يساهم الألبومين بشكل كبير في إجمالي قدرة المصل على مقاومة الأكسدة. يُعطي معايرة المصل باستخدام البروم المنتج كهروكيميائيًا مقياسًا لقدرة مضادات الأكسدة، وهو مؤشر سريري هام، خاصة لتقييم المرضى الذين يخضعون للغسيل الكلوي. هذه الطريقة سهلة، دقيقة جدًا، وتُظهر انحرافًا معياريًا نسبيًا يقارب ٠.٠٤%.

مقارنة بين المعايير الكولومترية والحجمية Comparison of Coulometric and Volumetric Titrations

هناك تشابهات مهمة بين طريقتي المعايرة الكولومترية والتقليدية الحجمية. كلاهما يتطلب نقطة نهاية يمكن اكتشافها بوضوح، ويكونان عرضة للأخطاء في المعايرة. في كلتا الطريقتين، يُقيم كمية المادة محل الدراسة بناءً على قدرتها على التفاعل - إما مع محلول قياسي في المعايرة الحجمية أو مع إلكترونات في المعايرة الكولومترية. علاوة على ذلك، يجب أن تكون التفاعلات المستخدمة في الطريقتين سريعة، مكتملة بشكل أساسي، وخالية من التفاعلات الجانبية. يوجد تشابه وثيق بين مكونات نظام المعايرة الكولومترية (كما هو موضح في الشكل ٢٤-٧) وتلك المستخدمة في التحليل الحجمي التقليدي. مصدر التيار المستمر في الكولومترية يعمل بشكل مشابه للمحلول القياسي في التحليل الحجمي. والموقت وصمام الإيقاف في جهاز الكولومترية يشبهان بشكل كبير البوريت وصمام الإيقاف في المعايرة الحجمية - ففي المراحل الأولى، يبقى الصمام مغلقًا لفترات طويلة، وعندما يقترب نقطة النهاية، يُقدم تدريجيًا كميات أصغر من العامل المعايير عن طريق إغلاق الصمام لفترات أقصر، مما يحاكي عمل البوريت.

مزايا المعايير الكولومترية

تقدم المعايير الكولومترية العديد من المزايا المهمة على الطرق الحجمية التقليدية. من أبرز هذه المزايا هو إلغاء المشاكل المرتبطة بإعداد، ومعايرة، وتخزين الحلول القياسية. تعتبر هذه الميزة حاسمة بشكل خاص عند العمل مع مواد حساسة أو متقلبة مثل الكلور، البروم، أو أيونات التيتانيوم (III). نظرًا لعدم استقرار هذه الأنواع، فهي غير مناسبة للاستخدام كعوامل معايرة حجمية. على العكس من ذلك، يمكن في التحليل الكولومتري توليدها في الموقع (في الحال) والتفاعل فورًا مع المادة محل الدراسة، مما يبسط العملية بشكل كبير. علاوة على ذلك، فإن المعايير الكولومترية مفيدة بشكل خاص عند الحاجة إلى كميات صغيرة من العامل المعايير. من خلال ضبط التيار بشكل مناسب، يمكن إدخال كميات ميكروية من المادة بسهولة وبدقة عالية. بالمقابل، تتطلب الطرق الحجمية صب كميات صغيرة جدًا من الحلول المخففة جدًا، وهو أمر غالبًا ما يكون تحديًا وعرضة للأخطاء.

الجدول ١٦.٥: ملخص المعايير الكولومترية التي تتضمن تفاعلات الأكسدة/الاختزال

Table 16.5: Summary of Coulometric Titrations Involving Oxidation/Reduction

Reactions

Reagent	Generator Electrode Reaction	Substance Determined
Br ₂	$2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{e}^-$	As(III), Sb(III), U(IV), Ti(I), I ₂ , SCN ⁻ , NH ₃ , N ₂ H ₄ , NH ₂ OH, Phenol, Aniline, Mustard Gas, Mercaptans, 8-Hydroxyquinoline, Oils
Cl ₂	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	As(III), I ⁻ , Styrene, Fatty Acids
I ₂	$2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$	As(III), Sb(III), S, SO ₂ , H ₂ S, Ascorbic Acid
Ce(IV)	$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	Fe(II), Ti(III), U(IV), As(III), I ⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻
Mn(III)	$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	Formic Acid, Fe(II), As(III)
Ag(II)	$\text{Ag}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^+$	Ce(III), V(IV), H ₂ C ₂ O ₄ , As(III)
Fe(III)	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	Cr(VI), Mn(VII), V(V), Ce(IV)
TiO ₂ (Titanium(IV) oxide)	$\text{TiO}_2 + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti} + \text{H}_2\text{O}$	(Substances not specified)
U(VI)	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	used for Cr(VI), Ce(IV)

التطبيقات الكمية Quantitative Applications

توفر التقنيات الكولومترية أساساً قوياً لتحديد كميات واسعة من المواد العضوية وغير العضوية بشكل دقيق. تم تطوير طرق كولومترية ذات جهد ثابت والتيار ثابت، وتُناقش الأمثلة النموذجية لكل منهما في الأقسام التالية. معظم التحليلات الكولومترية ذات الجهد المسيطر تُركز على تحديد الكاتيونات والأنيونات غير العضوية، بما في ذلك المعادن النزره والهاليدات. يلخص الجدول التالي بعض الإجراءات المعتمدة بشكل واسع. من المزايا الرئيسية للكولومترية ذات الجهد المسيطر القدرة على تحقيق ترسيب أو أكسدة انتقائية لنوع أيوني معين من خلال ضبط دقة جهد القطب العامل. تُعد هذه الخاصية ذات قيمة خاصة في تحليل السبائك.

على سبيل المثال، يمكن تحديد تركيب سبيكة تحتوي على الفضة (Ag)، البيوتيم (Bi)، الكاديوم (Cd)، والأنتيمون (Sb) عن طريق إذابة العينة في حمض الكبريتيك (H₂SO₄) بتركيز ٠.٢ م. يُغمر قطب البلاتين في الحل ويُحافظ على جهد +٠.٤٠ فولت مقابل السوكاي (SCE). عند هذا الجهد، يتم ترسيب الفضة (Ag(I)) بشكل انتقائي على سطح البلاتين كمعدن فضي، بينما تبقى باقي الأيونات المعدنية في المحلول. عند اكتمال التحليل الكهربائي، يسمح الشحن المارة بتحديد كمية الفضة بدقة في السبيكة. ثم يُغير جهد القطب العامل إلى -٠.٠٨ فولت مقابل السوكاي، مما يؤدي إلى ترسيب انتقائي للبيزموث (Bi). بعد تحديد البيزموث كيميائياً، يُعدل الجهد إلى -٠.٣٣ فولت مقابل السوكاي لترسيب الأنتيمون (Sb)، مما يمكن من تحديده بدقة. وأخيراً، يُحدد الكاديوم (Cd) عندما يُغير الجهد إلى -٠.٨٠ فولت مقابل السوكاي، حيث يُختزل الكاديوم (Cd(II)) ويُترسب بشكل كمي على قطب البلاتين.

تم تلخيص عدد من المعايير الكولومترية ذات الجهد المسيطر لمختلف المواد في الجدول التالي. ومن الجدير بالذكر أن طريقة كارل فشر لتحديد الماء أُطورت في الأصل كمعايرة بالتيار الثابت، على الرغم من أن الأجهزة الحديثة تتعامل معها عادةً كعملية كولومترية يتم فيها توليد I_2 كهروكيميائيًا. ما لم يُذكر خلاف ذلك في الملاحظات، فإن المواد الكيميائية المدرجة في الجدول تُنتج على قطب من البلاتين.

الجدول ١٦.٦: أمثلة تمثيلية للتحليل الكولومتري ذات الجهد المسيطر للأيونات غير العضوية

Table 16.6: Representative Examples for the Controlled-Potential Coulometric Analysis of Inorganic Ions

Analyte	Electrolytic Reaction ^a	Electrode
Antimony	$Sb(III) + 3e^- \rightleftharpoons Sb$	Pt
Arsenic	$As(III) \rightleftharpoons As(V) + 2e^-$	Pt
Cadmium	$Cd(II) + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	Pt or Hg
Cobalt	$Co(II) + 2e^- \rightleftharpoons Co$	Pt or Hg
Copper	$Cu(II) + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	Pt or Hg
Halides	$Ag + X^- \rightleftharpoons AgX + e^-$	Ag
Iron	$Fe(II) \rightleftharpoons Fe(III) + e^-$	Pt
Lead	$Pb(II) + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	Pt or Hg
Nickel	$Ni(II) + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	Pt or Hg
Plutonium	$Pu(III) \rightleftharpoons Pu(IV) + e^-$	Pt
Silver	$Ag(I) + e^- \rightleftharpoons Ag$	Pt
Tin	$Sn(II) + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	Pt
Uranium	$U(VI) + 2e^- \rightleftharpoons U(IV)$	Pt or Hg
Zinc	$Zn(II) + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	Pt or Hg

المراجع الهامة :

١. التحليل الكيميائي الآلي / عبد المحسن الحيدري - جامعة بغداد - كلية التربية ابن الهيثم - ١٩٩٣
٢. التحليل الكيميائي الآلي / فاضل جاسم - وآخرون جامعة - بغداد كلية العلوم - ١٩٨٤.
٣. جميل الضباب - طرائق وتقنيات حديثة في التحليل الكيميائي الآلي - كلية العلوم - الجامعة المستنصرية - ٢٠١٣ م
٤. دوجلاس أ. سكوج ، دونالد م . ويست - اسس الكيمياء التحليلية - ترجمة زهير متى قصير ، ادمون ميخائيل ، عبداللطيف عبدالرزاق - جامعة البصرة - العراق ١٩٨٦ م.
٥. طرق التحليل الكهروكيميائي (٢٧٣ كيم) - الجزء النظري - المؤسسة العامة للتدريب المهني والتقني - المملكة العربية السعودية - طبعة ١٤٢٩ هجرية

محاضرات التحليل الآلي:

- (١) علي رسول محمود البكاء - طرائق التحليل الكيميائي الآلي - جامعة طرابلس (جنزور).
- (٢) أ.م.د. فائق فتح الله كرم ، و م .د.فراس فاضل علي _ الترسيب والقياس الكولومي - كلية العلوم - جامعة القادسية
- (٣) احمد بن حامد الغامدي - طرق التحليل الكهروكيميائية (٣٥٣ كيم).
- (٤) الكيمياء التحليلية/ التحليل الآلي (أ.د/ إبراهيم الزامل).

(٥) الطرق القياسية المستخدمة في التحاليل الكيميائية لمياه الشرب - طرق الحساب
والكيماويات والأجهزة المستخدمة في التحاليل الكيميائية

المراجع الأجنبية :

- D.A. Skoog & D.M. West, *principles of Instrumental Methods of Analysis*, seventh edition, Holf Rinehart & Wiston, From J. Meija, et al., *Pure Appl. Chem.*, 2016, 88, 265, DoI: 10.1515/pac-2015-0305.
- David Harvey, *Modern Analytical Chemistry*, McGraw-Hill (2000).
- F.W. Fifield, D. Kealey, *Principles and Practice of Analytical Chemistry*, Fifth Edition, Blackwell Science Ltd (2000)
- Fundamentals Analytical Chemistry* F.James Holler, Stanley R.Crouch 2013
- G.W.Ewing, *Instrumental methods of Chemical Analysis*, Fourth edition, McGraw-Hill, New York, 1975
- Harrar JE (1975) Techniques, apparatus, and analytical applications of controlled-potential coulometry. In: Bard AJ (ed) *Electroanalytical chemistry*, vol 8. Marcel Dekker, New York, pp 2–167
- Harrar JE (1975) Techniques, apparatus, and analytical applications of controlled-potential coulometry. In: Bard AJ (ed) *Electroanalytical chemistry*, vol 8. Marcel Dekker, New York, pp 2–167
- J.S. Fritz & G.H. Schenk, *Quantitative Chemistry* Fourth edition, Allyn Bacon, Boston 1979.
- L. SZEBELLEDY (1901–1944) and Z. SOMOGYI (1915–1945) establish coulometric analysis: (1938) *Fresenius Z Anal Chem* 112: 313, 323, 385, 391, 395, 400
- QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS Daniel C. Harris, 2010
- Standard methods for the examination of water and wastewater*, United Book Press, Maryland, 1995 {Method 254, (D)}.
- TEXTBOOK OF QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS G H Jeffery, J Mendham, J Bassett, R C Denney, 1989
- USEPA methods for chemical analysis of water and wastewater, Cininnati, Ohio, 1983 (Method 160.2).



التآكل وطرق الحماية

CORROSION AND PROTECTION

الفصل السابع عشر (17) CHAPTER

التآكل وطرق الحماية

CORROSION AND PROTECTION

مقدمة الفصل: فلسفة التآكل.. صراع الاستقرار والعودة إلى الأصل

Introduction: The Philosophy of Corrosion

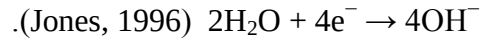
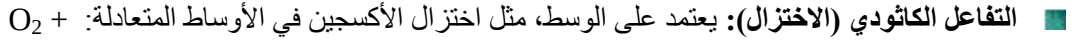
لا يمكن فهم التآكل في إطار الكيمياء الكهربائية بوصفه مجرد "تلف" ميكانيكي، بل هو في جوهره فعلٌ من أفعال العودة إلى الطبيعة. إن المعادن التي استخلصها الإنسان بجهد شاق من خاماتها الطبيعية (الأكاسيد والكبريتيدات) عبر ضخ طاقات حرارية وكهربائية هائلة، تظل في حالة من "عدم الاستقرار التيرموديناميكي". لذا، فإن التآكل هو المحاولة الحتمية للمعدن للتحرر من حالته النقية المصطنعة والعودة إلى حالته الأولية المستقرة كأكسيد، مطبقاً بذلك القانون الثاني للديناميكا الحرارية حيث تؤل النظم دائماً نحو العشوائية (Entropy) والاستقرار (Fontana, 1986). من وجهة نظر الكيمياء الكهربائية، يمثل سطح المعدن مسرحاً لصراع محموم بين تفاعلات الأكسدة والاختزال؛ حيث تُنتزع الإلكترونات من ذرات المعدن في "الأنود" لتبدأ رحلة التفكك، بينما تستقبلها "الكاثودات" في رقصة كيميائية متزنة يحكمها الوسط المحيط. إن فهمنا لهذا الفصل ليس مجرد محاولة لحماية المنشآت، بل هو سعيٌ بشري لترويض قوانين الطبيعة، ومحاولة لتأخير "الشيخوخة المعدنية" عبر تقنيات الحماية والتحكم في الجهد والتركيب (Jones, 1996).

١٧.١ مدخل إلى علم التآكل وطبيعته الكهرومغناطيسية

التآكل (Corrosion): هو عملية تدهور وإتلاف للمواد (سواء كانت فلزية أو غير فلزية) نتيجة تفاعل كيميائي أو كهرومغناطيسي غير مقصود مع البيئة المحيطة. في معظم الحالات، تميل المعادن للعودة إلى حالتها الطبيعية كمركبات كيميائية (مثل الأكاسيد) بدلاً من بقائها في صورتها العنصرية النقية. وتُعرّف عملية التآكل (Corrosion) (٢٥) عادة بأنها تدهور المعادن (Degradation of Metals) بسبب عملية كهروكيميائية. يُعتبر تكوّن الصدأ على الحديد (Rust on Iron)، والزنجار على الفضة (Tarnish on Silver)، والزنجار الأزرق-الأخضر الذي يتطور على النحاس (Blue-green Patina on Copper)، كلها أمثلة على التآكل. حيث تُستخدم أنواع أخرى من الخلايا التي تستخدم مواد ووقوداً آخر مثل الهيدروكربونات أو الميثان إما في الإنتاج التجاري أو قيد

⁴²⁵ Corrosion is usually defined as the degradation of metals due to an electrochemical process. The formation of rust on iron, tarnish on silver, and the blue-green patina that develops on copper are all examples of corrosion. The total cost of corrosion in the United States is significant, with estimates in excess of half a trillion dollars a year.

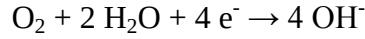
التطوير. ومن الاستخدامات الأخرى للخلايا الفولتية **التحكم في تآكل (Control the Corrosion of)** خطوط الأنابيب والخزانات تحت الأرض. عادة ما تكون خطوط الأنابيب والخزانات هذه مصنوعة من الصلب (Steel)، وهو سبيكة من الحديد، ويُعد تآكلها أو صدؤها **عملية كهروكيميائية (Electrochemical Process)**. كما يُعرف التآكل بأنه التدهور الذي يطرأ على المادة (غالباً المعدن) أو خواصها بسبب التفاعل الكيميائي أو الكهرومغناطيسي مع بيئتها المحيطة. في الكيمياء الكهربائية، نعتبر التآكل عملية "أنودية" حيث تفقد الذرات إلكتروناتها لتتحول إلى أيونات (Fontana, 1986).



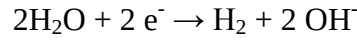
والتآكل مشكلة مهمة في جميع الاستخدامات العملية للمعادن—في السيارات، والجسور، والمباني، والآلات، وأنابيب النفط، والسفن، بل في معظم أعمال الإنسان. يتكون التآكل من أكسدة المعادن تلقائياً، عادة بواسطة الأكسجين الجوي، ولكن أيضاً بواسطة الماء أو الملوثات الجوية مثل ثاني أكسيد الكبريت. ببساطة، يمكن أن نفكر في التآكل على أنه تفاعل نصف خلية أكسدة المعدن:



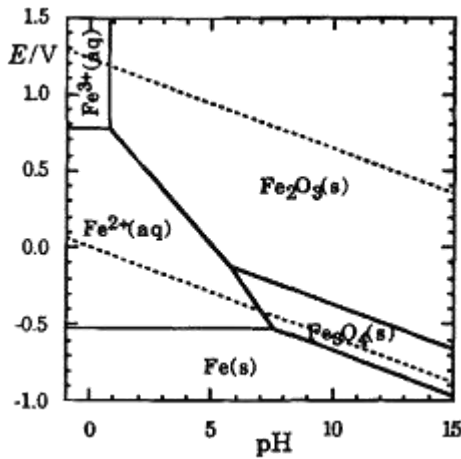
مرتبط مع اختزال الأكسجين:



أو اختزال الماء:

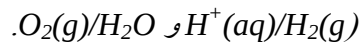


اتجاه التغير التلقائي والمنتجات الأكثر استقراراً من الناحية الديناميكية الحرارية سيعتمد على الجهود الاختزالية القياسية لـ Mn^+ و O_2 والماء، وعلى درجة الحموضة، والضغط الجزئي للأكسجين، ودرجة الحرارة. يمكن تصور الديناميكا الحرارية للتوازن في مشكلة التآكل بسهولة أكبر من خلال مخطط بوarrow.

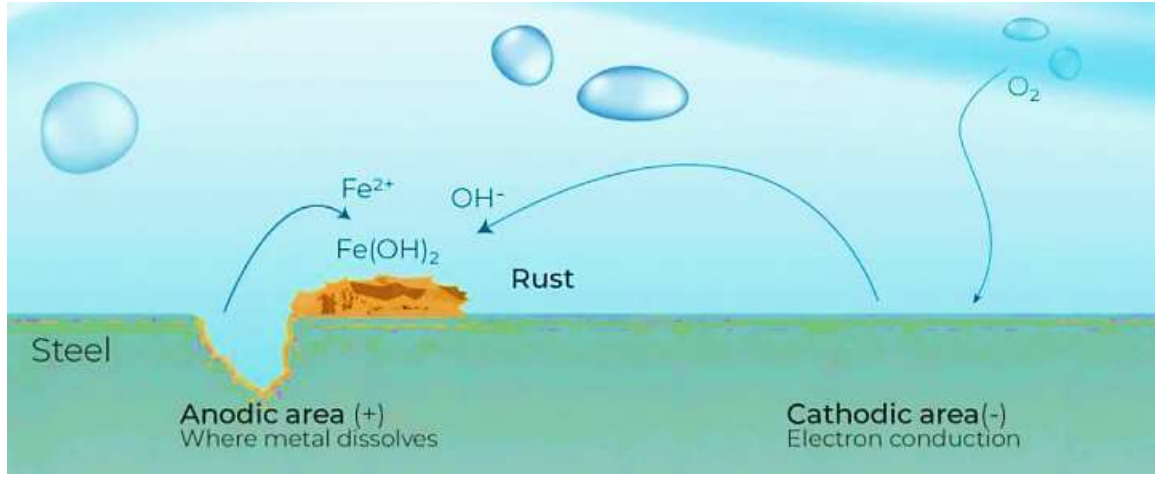


الشكل (١):

مخطط منطقة السيادة للحديد. الخطوط المنقط تمثل أزواج



في مخطط بوarrow للحديد، الشكل التالي، نرى أن الحديد عرضة للأكسدة بواسطة الماء أو الأكسجين عند جميع قيم الحموضة. لذلك، تخبرنا الديناميكا الحرارية أن تآكل الحديد حتمي في البيئة الرطبة والغنية بالأكسجين التي نضع فيها مبانينا وآلاتنا. والأسئلة إذن هي: (١) كم من الوقت تستغرق العملية؟ و(٢) ماذا يمكننا أن نفعل لجعلها أبطأ؟ نقودنا هذه الأسئلة إلى نظرة أكثر تفصيلاً على حركية وآلية عمليات التآكل.



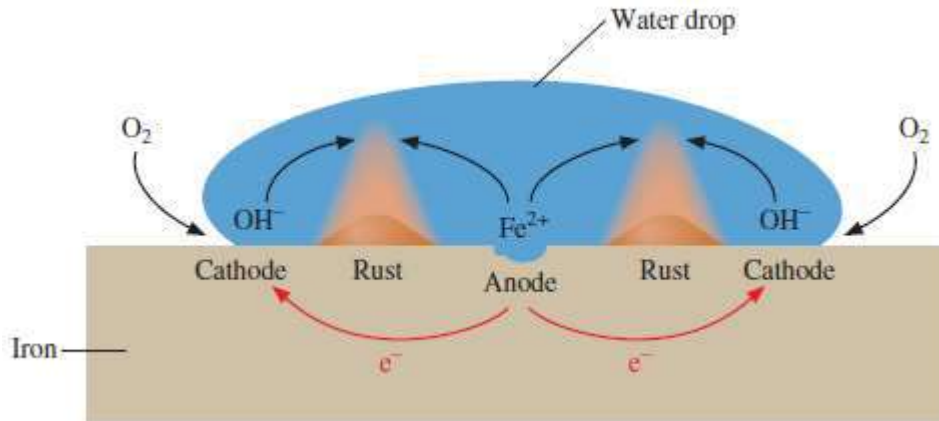
شكل (٢): يوضح عملية التآكل

الأهمية الاقتصادية: يكلف التآكل العالم ملايين الدولارات سنوياً، سواء في استبدال المعادن التالفة أو في تكاليف الحماية والصيانة لمنع حدوثه.

١٧.١.١ أمثلة توضيحية لتآكل المعادن Illustrative examples of metal corrosion

١. تآكل الحديد (صدأ الحديد)

- في الهواء الرطب: يتكون أكسيد بني اللون على سطح الحديد.
- في الماء المالح: يتسارع التآكل وتكون طبقة "الصدأ"، وهي عملية مرتبطة بتيارات كهربائية داخل المحلول.
- عند التسخين: تتكون قشور سوداء ناتجة عن تشكل عدة أنواع من الأكاسيد.
- في الأحماض المخففة: يذوب الحديد (يتأكسد) ويتحول إلى أيونات، مع تصاعد غاز الهيدروجين وتكون أملاح مثل كبريتات الحديدوز FeSO_4 .



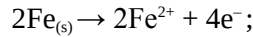
الشكل (٣): العملية الكهروكيميائية المتضمنة في صدأ الحديد

صدأ الحديد (Rusting of Iron)

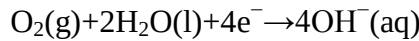
هو المثال الأكثر شيوعاً وتدميراً، ويحدث عند ملامسة الحديد للهواء أو الماء.

- **الميكانيكية:** يُعتبر صدأ الحديد تفاعلاً نموذجياً لخلية كهرومغناطيسية (Electrochemical Cell).

- **تفاعل المصعد (Anode):** تذوب ذرات الحديد وتفقد إلكترونات:



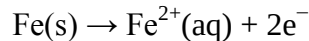
- **تفاعل المهبط (Cathode):** يُختزل الأكسجين بوجود الماء:



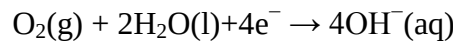
ميكانيكية صدأ الحديد (في الأوساط المتعادلة)

في الهواء الرطب، لا يحدث التآكل بسبب الأحماض، بل بسبب وجود الأكسجين والماء. تتحول قطعة الحديد إلى خلية كهرومغناطيسية تتكون من:

- **العملية الأنودية (الأكسدة):** حيث يذوب الحديد ويفقد إلكترونات.



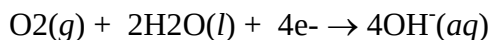
- **العملية الكاثودية (اختزال الأكسجين):** بما أن الوسط ليس حمضياً، فإن الأكسجين يستهلك الإلكترونات بوجود الماء لينتج أيونات الهيدروكسيد.



تفسير صدأ الحديد (Rusting of Iron):

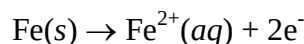
- تأمل الصدأ الذي يحدث عندما تلامس قطرة من الماء الحديد (Figure 3): يصبح طرف قطرة الماء المعرض للهواء أحد قطبي الخلية الفولتية. عند هذا الطرف، يتم اختزال الأكسجين الجزيئي (Molecular Oxygen) من الهواء إلى أيون الهيدروكسيد (OH^{-}) في المحلول.

○ الكاثود (Reduction):

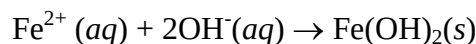


- يتم توفير الإلكترونات لهذا الاختزال عن طريق أكسدة الحديد المعدني (Oxidation of Metallic Iron) في مركز القطرة، والذي يعمل كقطب آخر للخلية الفولتية.

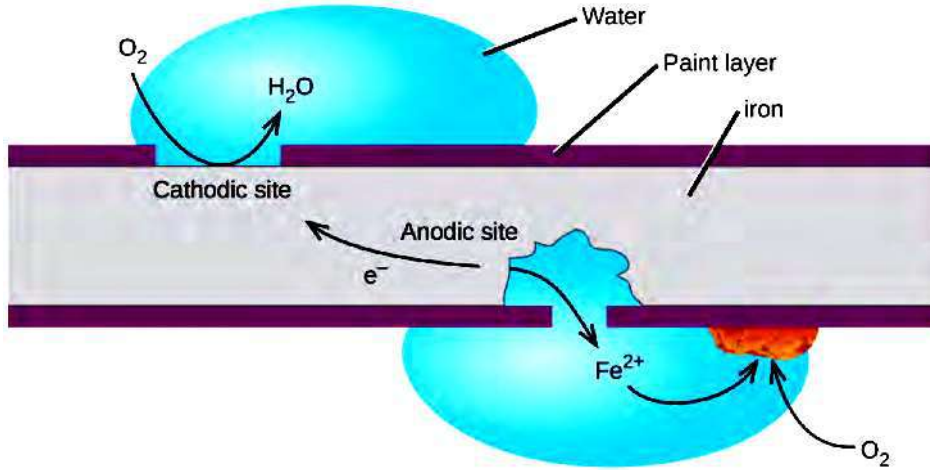
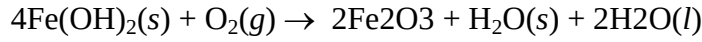
○ الأنود (Oxidation):



- تتدفق هذه الإلكترونات من مركز القطرة عبر الحديد المعدني إلى طرف القطرة. يعمل الحديد المعدني كدائرة خارجية بين قطبي الخلية. تتحرك الأيونات داخل قطرة الماء، لتكمل الدائرة الكهربائية.
- تتحرك أيونات Fe^{2+} (أيونات الحديد الثنائي) إلى الخارج من مركز القطرة، وتتحرك أيونات OH^{-} (الهيدروكسيد) إلى الداخل من الطرف. تلتقي الأيونات في منطقة على شكل حلقة، حيث تتفاعل لتترسب هيدروكسيد الحديد الثنائي $(\text{Fe}(\text{OH})_2)$:



- يتم بعد ذلك أكسدة هذا الراسب (Precipitate) بسرعة بواسطة الأكسجين ليتحول إلى الصدأ (Rust) (الذي يُقرب بصيغة $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$):



الشكل (٤): بمجرد خدش الطلاء على سطح حديدي مطلي، يحدث التآكل ويبدأ الصدأ في التكوّن. تزداد سرعة التفاعل التلقائي في وجود الإلكتروليتات (Electrolytes)، مثل كلوريد الصوديوم المستخدم على الطرق لإذابة الجليد والتلوج أو في المياه المالحة.

أ. كيمياء الصدأ: من أيونات إلى قشور بنية

ما نراه بالعين المجردة كطبقة بنية هشة (الصدأ) هو نتاج سلسلة من التفاعلات:

- تتحد أيونات الحديدوز (Fe^{+2}) مع أيونات الهيدروكسيد (OH) لتعطي هيدروكسيد الحديدوز $\text{Fe}(\text{OH})_2$
- بوجود كمية كافية من الأكسجين، يتأكسد الأخير إلى هيدروكسيد الحديد $\text{Fe}(\text{OH})_3$
- يتحول المنتج النهائي إلى أكسيد الحديد المائي Fe_2O_3 (وهو المكون الأساسي للصدأ)، وقد يختلط بـ كرومات الحديد إذا وجد ثاني أكسيد الكربون CO_2 .

ب. تأثير تركيز الأكسجين (Differential Oxygenation)

هذه نقطة في غاية الأهمية الهندسية، وتفسر ما معادلة نيرنست. توضح المعادلة أن جهد القطب يعتمد على تركيز الأكسجين $[\text{O}_2]$.

القاعدة الذهبية: المساحات الغنية بالأكسجين تصبح كاثودية (محمية)، بينما المساحات الفقيرة بالأكسجين تصبح أنودية (تتآكل).

مثال توضيحي :

إذا غمرت مسماراً أو قطعة حديد جزئياً في الماء:

- **عند سطح الماء:** يكون الأكسجين وفيراً، فتصبح هذه المنطقة "كاثوداً" ولا تصدأ.
 - **في العمق (المنطقة المغمورة):** يقل الأكسجين، فتصبح هذه المنطقة "أنوداً" ويبدأ التآكل والذوبان فيها.
- هذا ما يفسر لماذا تتآكل أعمدة الجسور أو السفن تحت خط الماء مباشرة أكثر من الأجزاء المعرضة للهواء فوق السطح، وهو ما يسمى بالتآكل نتيجة التوزيع المختلف للأكسجين.

خلاصة: الحديد يحتاج إلى "شريكين" ليصدأ: الماء والأكسجين. وغيابهما أو اختلاف توزيعهما يحدد أين وكيف سيبدأ المعدن بالانهيار.

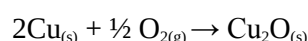
٢. تآكل المعادن الأخرى

- **الفضة:** يتغير لونها للأسود بسبب تفاعلها مع الكبريت في الهواء وتكون كبريتيد الفضة Ag_2S .
- **النحاس:** يتحول للون الأخضر نتيجة تكون أكسيد النحاس II.
- **المعلبات (القصدير):** في الأوساط الحمضية داخل العلبة، يتآكل القصدير مما يؤدي لتصاعد غاز الهيدروجين الذي يسبب ضغطاً قد يؤدي لانفجار أو تلف العلبة.

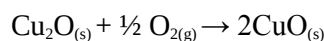
أستأكل النحاس (Copper Corrosion)

عندما يتعرض النحاس للهواء، لا يصدأ مثل الحديد، بل يمر بسلسلة من التفاعلات التي تغير لونه تدريجياً:

- **المرحلة الأولى:** يتفاعل النحاس مع الأكسجين ليعطي أكسيد النحاس (I) ذو اللون الأحمر:



- **المرحلة الثانية:** يتأكسد أكثر ليعطي أكسيد النحاس (II) ذو اللون الأسود:



- **المرحلة النهائية:** يتفاعل الأكسيد مع ثاني أكسيد الكربون، وثالث أكسيد الكبريت، وبخار الماء في الجو لينتج مركبات مثل "المالاكيت" (أزرق اللون) و"البروكونتيت" (أخضر اللون).

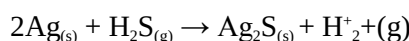
مثال حي: اللون الأزرق المخضر المميز لتمثال الحرية في نيويورك ناتج تماماً عن هذه

التفاعلات، حيث أن التمثال مغطى بطبقة من النحاس.

ب. فقدان لمعان الفضة (Silver Tarnishing)

الفضة معدن نبيل، لكنه حساس جداً لمركبات الكبريت الموجودة في الهواء (الناتجة غالباً عن العمليات الصناعية).

- **التفاعل:** تتفاعل الفضة مع غاز كبريتيد الهيدروجين (H_2S) لتكون طبقة رقيقة من كبريتيد الفضة (Ag_2S) ذات اللون الأسود.

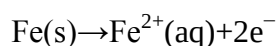


١٧.١.٢ التفاعلات الكيميائية للتآكل Chemical reactions of corrosion

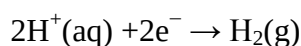
تحدث عملية التآكل عبر تفاعلات أكسدة واختزال، وإليك المعادلات التي تشرح ما يحدث للحديد والقصدير في الأوساط الحمضية:

١. تفاعل تآكل الحديد في حمض الكبريتيك:

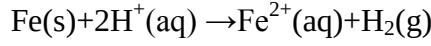
- **أكسدة الحديد (الأنود):**



- **اختزال أيونات الهيدروجين (الكاثود):**

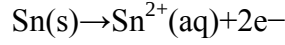


- **التفاعل الكلي:**

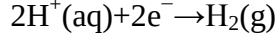


٢. تفاعل تآكل القصدير في المعلبات:

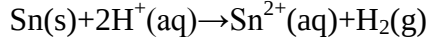
• أكسدة القصدير:



• اختزال الهيدروجين:



• التفاعل الكلي:



وعند وضع مسامير حديدية في مادة "الأجار" (Agar) مع كواشف كيميائية، نلاحظ ما يلي:

١. المناطق المجهدة (الرأس، السن، ومنطقة الانحناء): تعمل كـ "أنود" حيث يتأكسد الحديد وتظهر باللون

الأزرق (دلالة على وجود أيونات Fe^{2+}).

٢. بقية المسامير: تعمل كـ "كاثود" حيث يحدث اختزال للأكسجين والماء وتكون أيونات الهيدروكسيل

OH^- ، فتظهر باللون الوردي بسبب كاشف الفينولفثالين.

١٧.١.٣ الفرق بين المواد The difference between materials

• المواد الفلزية: تتفاوت بشدة في مقاومتها للتآكل؛ فالحديد يتأثر بسرعة بينما الذهب مثلاً يقاوم بشدة.

• المواد غير الفلزية: غالباً ما تكون مقاومة للتآكل الجوي والمائي، ولا تتأثر إلا بمواد كيميائية محددة

وظروف قاسية.

١٧.١.٤ الطبيعة الكهركيميائية للتآكل Electrochemical nature of corrosion

يحدث التآكل في المعادن نتيجة التركيب البلوري المميز لها، حيث تتحرك الإلكترونات بحرية داخل الشبكة البلورية.

هذا يجعل التآكل ظاهرة "كهركيميائية" بامتياز، وهو ما لا يتوفر في المواد غير الفلزية التي لا تتفاعل إلا في ظروف

كيميائية محددة جداً.

Corrosion as a reverse process of extraction

المعادن في الطبيعة توجد غالباً في حالة مستقرة (طاقة منخفضة) على شكل خامات (أكاسيد، كبريتيدات). ولتحويلها

إلى معادن نقية، نبذل طاقة كبيرة نرفعها إلى حالة طاقة عالية.

• الاستخلاص: تحويل الخام إلى معدن (بذل طاقة).

• التآكل: عودة المعدن إلى حالته الأصلية كخام (تحرر طاقة). لذا، التآكل هو عملية عكسية تماماً لعملية

استخلاص الفلزات.

١٧.٢ ميكانيكية التآكل وتصنيفاته المتقدمة (Corrosion Mechanisms and Advanced Classifications)

لا يتم التعامل مع التآكل كظاهرة سطحية بسيطة، بل كعملية كهرومغناطيسية معقدة تخضع لقوانين الديناميكا الحرارية والحركية (Kinetics).

فالتآكل ليس مجرد تفاعل كيميائي، بل هو تفاعل كهرومغناطيسي يتضمن انتقال الإلكترونات بين الفلز والوسط المحيط.

١. الفلسفة التيرموديناميكية للتآكل

المعادن في الطبيعة تميل دائماً للعودة إلى حالتها الأصلية (المركبات أو الخامات) لأنها الحالة الأكثر استقراراً تيرموديناميكياً.

- الفلزات النبيلة (مثل البلاتين والذهب) توجد نقية في القشرة الأرضية لأنها مستقرة.
- الفلزات النشطة (مثل الحديد والزنك والألومنيوم) توجد كمركبات، لذا بمجرد استخلاصها وتحويلها لفلزات نقية، تبذل كل جهدها للعودة للحالة المتحدة، وهذا ما نسميه "التآكل الفلزي".

٢. الكيمياء الكهربائية لخلية التآكل (The Corrosion Cell)

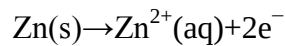
لكي يحدث التآكل، يجب أن تكتمل "خلية التآكل" التي تتكون من أربعة عناصر أساسية لا يمكن غياب أحدها (Jones, 1996):

١. المصعد (Anode): حيث تخرج الإلكترونات من المعدن (الأكسدة).
٢. المهبط (Cathode): حيث تُستهلك الإلكترونات بواسطة تفاعل اختزال.
٣. الموصل المعدني (Metallic Path): لتدفق الإلكترونات من الأنود للكاثود.
٤. الإلكتروليت (Electrolyte): وسط ناقل لأيونات يربط بين الأنود والكاثود.

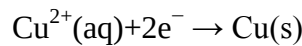
خلية دانيال كمثال للتآكل

لفهم التآكل، ننظر إلى خلية دانيال التي توضح انتقال الإلكترونات:

- عند المصعد (Anode): يذوب الزنك (يتأكّل) ويفقد إلكترونات:



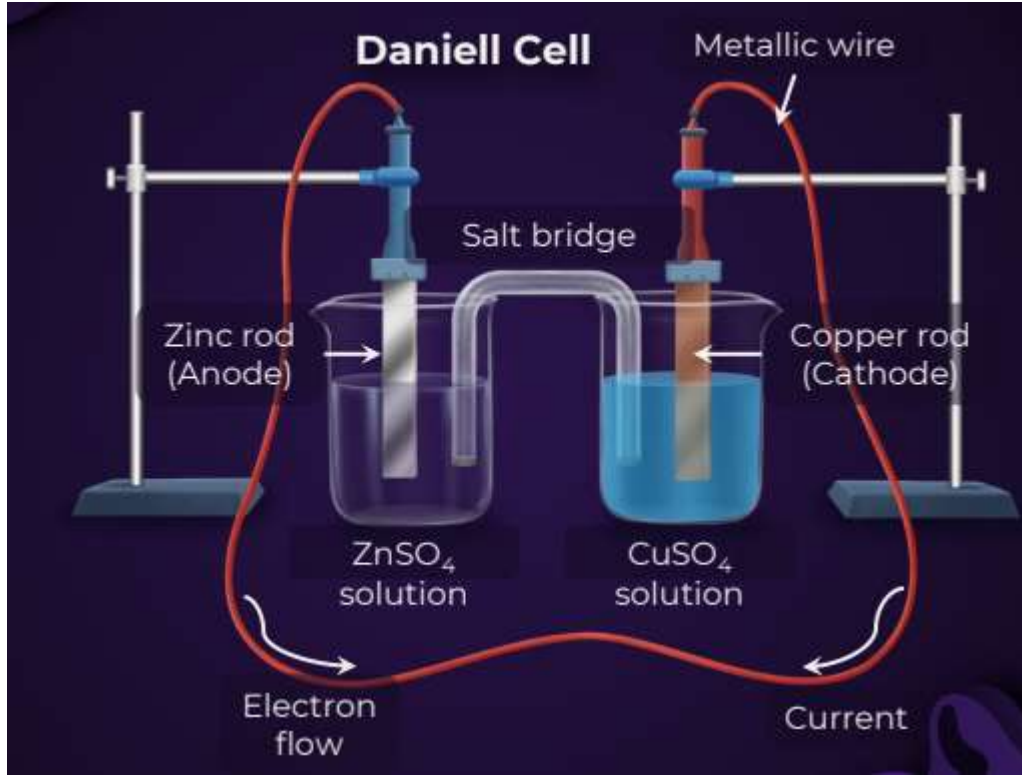
- عند المهبط (Cathode): تستهلك هذه الإلكترونات لاختزال أيونات النحاس وترسيبها:



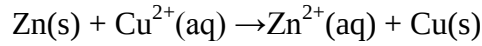
قاعدة هامة: لا يمكن أن يحدث تآكل للزنك إلا إذا وجدت "عملية اختزال" مقابلة تستهلك الإلكترونات الناتجة.

٣. الخلايا الجلفانية الموضعية (Local Galvanic Cells)

في الواقع، لا نحتاج لمعدنين مختلفين ليحدث التآكل؛ بل يمكن لقطعة معدن واحدة (مثل الزنك النقي) أن تعمل كأنود وكاثود في آن واحد عند وضعها في وسط تآكلي (مثل حمض مخفف).



الشكل (٥): تستخدم الخلية الفولتية المصنوعة من الزنك والنحاس التفاعل التالي:

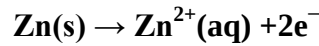


الجهد القياسي لهذه الخلية هو ١.١٠ فولت.

كيف يحدث ذلك على سطح فلز واحد؟

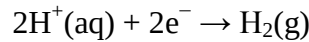
ينقسم سطح الفلز مجهرياً إلى:

١. مساحات أنودية (Anodic areas): يحدث فيها التأكسد وذوبان المعدن (فقدان الوزن).



٢. مساحات كاثودية (Cathodic areas): تهاجر إليها الإلكترونات ليحدث فيها تفاعل الاختزال (غالباً

اختزال أيونات الهيدروجين وتصاعد الغاز):



٤. لغز انقسام السطح الواحد (السؤال الجوهري)

لقد طرحت سؤالاً ذكياً جداً في نهاية النص: إذا كان الفلز من نوع واحد، فكيف ينفصل السطح إلى أجزاء أنودية

وأخرى كاثودية؟

رغم أن الفلز يبدو منتظماً، إلا أن هناك عوامل مجهريّة تسبب هذا الانقسام، منها:

- الشوائب: وجود ذرات من معادن أخرى داخل الشبكة البلورية للفلز.
- الإجهادات الميكانيكية: مناطق الانحناء أو الخدوش (كما رأينا في تجربة المسمار) تكون أكثر نشاطاً وتعمل كأنود.

- **اختلاف التركيز:** اختلاف تركيز الأكسجين أو الحمض على نقاط مختلفة من السطح.
 - **الحدود البلورية:** الفراغات بين بلورات المعدن تختلف في جهدها الكهربائي عن قلب البلورة.
- وهذا التساؤل هو جوهر علم كيمياء التآكل؛ فكيف لقطعة معدن واحدة يفترض أنها متجانسة أن تتحول إلى أقطاب متصارعة (أنود وكاثود)؟

السبب الأول: وجود الشوائب الفلزية (Impurities)

- من النادر جداً الحصول على فلز نقي بنسبة ١٠٠%. وجود شوائب من معادن أخرى (مثل النحاس داخل الزنك) يخلق ما يسمى بـ "الخلايا الجلفانية الموضعية الدقيقة" (Microscopic Local Galvanic Cells).
- **مثال توضيحي:** إذا احتوى الزنك على ذرات من النحاس، فإن النحاس (وهو أكثر إيجابية/نبلاً) يعمل ككاثود مجهري، بينما يعمل الزنك المحيط به كأنود.
 - **تجربة HCl:** لو وضعنا زنك في حمض الهيدروكلوريك (HCl) وأضفنا قطرات من كبريتات النحاس (CuSO₄)، سنلاحظ تسارعاً رهيباً في ذوبان الزنك وتساعد الهيدروجين، لأننا قمنا بزراعة آلاف الكاثودات النحاسية على سطحه يدوياً.

السبب الثاني: عدم انتظام السطح (Surface Heterogeneity)

- حتى في حال غياب الشوائب تماماً، يمكن للمعدن أن يتآكل (وإن كان ببطء أكثر) بسبب طبيعة السطح الفزيائية:
- (أ) **عدم انتظام الذرات والإجهادات:** الأسطح الفلزية ليست "مثالية" على المستوى الذري. هناك مناطق تحتوي على خدوش، نتوءات، أو حواف بلورية.
- **المناطق المجهددة (Stressed areas):** تكون فيها الذرات في حالة طاقة أعلى، مما يجعلها تميل لفقد إلكتروناتها والتحول لـ أنود.
 - **المناطق المستقرة:** تعمل ككاثود.

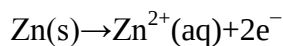
ميكانيكية التآكل الموضعي:

ما يحدث على سطح الفلز ليس تفاعلاً كيميائياً موحداً، بل هو عبارة عن آلاف البطاريات الصغيرة المنتشرة على السطح، حيث:

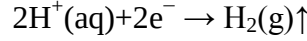
١. تذوب ذرات الفلز عند "الأنودات الموضعية".
 ٢. تنتقل الإلكترونات عبر جسم الفلز إلى "الكاثودات الموضعية".
 ٣. يحدث تفاعل الاختزال (مثل تصاعد غاز الهيدروجين) عند تلك الكاثودات.
- هذا التفسير يوضح لماذا نرى التآكل أحياناً على شكل "نقر" (Pitting) في أماكن محددة بدلاً من ذوبان السطح بالكامل بانتظام.

عندما يوضع الزنك في حمض نقي (مثل HCl)، ينقسم سطحه وظيفياً بناءً على تضاريس المعدن:

- **النقاط النشطة (A):** وهي النقاط غير المنتظمة (مثل النتوءات أو الحواف)، وتعمل كـ أنود. هنا تترك ذرة الزنك مكانها وتذوب في المحلول تاركة خلفها إلكترونات.



- **المساحات المنبسطة (B):** تعمل ككاثود. تهاجر الإلكترونات عبر جسم المعدن من النقطة (A) لتصل إلى النقطة (B)، حيث تجد أيونات الهيدروجين في الحمض وتختزلها لتتحول إلى فقاعات غاز.



السبب الثالث: الإجهاد الميكانيكي (Mechanical Strain)

- هذا السبب يفسر لماذا تفشل القطع المعدنية "المجهدة" أسرع من غيرها.
- **تغير الجهد الكهربائي:** المعدن الواقع تحت ضغط أو شد (Strain) يمتلك ذرات في حالة طاقة غير مستقرة. هذا يجعل جهدها الكهربائي يختلف عن بقية أجزاء المعدن.
- **منطقة الأنود والكاثود:**
 - **الأجزاء الواقعة تحت الشد (Under Tension):** تصبح "نشطة كيميائياً" وتعمل كأنود (تذوب وتتآكل).
 - **الأجزاء المحيطة المستقرة:** تعمل ككاثود (لا تذوب، بل يتصاعد عندها الغاز).

تآكل "الباعث للهيدروجين" (Hydrogen Evolution Type)

يُطلق هذا المصطلح على التآكل الذي يحدث في الأوساط الحمضية القوية، حيث يكون التفاعل المهبطي (الكاثودي) الوحيد والمسيطر هو تحويل أيونات H^+ إلى غاز هيدروجين متصاعد.

خلاصة هامة: عملية التآكل هي دائماً "توازن دقيق"؛ فكل ذرة معدن تذوب عند الأنود يقابلها استهلاك للإلكترونات عند الكاثود. إذا استطعنا إيقاف تصاعد الهيدروجين، فإننا بالضرورة سنوقف ذوبان المعدن عند الأنود.

السلسلة الجلفانية (Galvanic Series) مقابل الكهروكيميائية

- من هنا نستنتج أن المهندس يعتمد على **السلسلة الجلفانية** (التي تعبر عن سلوك المعادن في بيئة معينة مثل ماء البحر) أكثر من السلسلة الكهروكيميائية القياسية.
- **قاعدة التقارب:** الفلزات والسبائك التي تقع في نفس المجموعة في السلسلة الجلفانية لا تشكل خطراً كبيراً عند وصلها معاً (فرق الجهد بينها ضئيل).
- **قاعدة التباعد:** كلما زادت المسافة بين فلزين في السلسلة، زادت "القوة الدافعة الكهربائية" للتآكل، وكان الهجوم على المعدن المصعدي (الأقل نبلاً) أكثر شدة ودماراً.

العوامل المحركة لتيار التآكل

- **فرق الجهد:** هو المحرك الأساسي (الدافع) للتيار بين المصعد والمهبط.
- **الاستقطاب (Polarization):** هو الذي يحدد "سرعة" أو "مقدار" تيار التآكل الفعلي.
- **الطاقة الحرة:** يظل التآكل مستمراً طالما أن التفاعل يؤدي إلى انخفاض في الطاقة الحرة للنظام (تفاعل تلقائي).

خلاصة مهنية: عند تصميم أي منشأة، لا تنظر فقط إلى نوع المعدن، بل انظر إلى "الوسط" الذي سيوضع فيه؛ فقد يتحول المعدن "النشط" إلى "نبيل" بفضل غشاء أكسيد بسيط، والعكس صحيح.

بهذا نكون قد فهمنا التناقض بين الجداول النظرية والواقع. هل تود أن ننتقل الآن إلى "خلايا التركيز"

(Concentration Cells) وكيف يسبب اختلاف ملوحة الماء تآكل السفن؟

جدول (١): السلسلة الجلفانية (Galvanic Series) للمعادن والسبائك في ماء البحر

الميل للتآكل	نوع المعدن أو السبيكة	الاسم باللغة الإنجليزية (English Name)
الطرف المتآكل	المغنيسيوم	Magnesium
أنودي - نشط	سبائك المغنيسيوم	Magnesium alloys
	الخارصين (الزنك)	Zinc
	ألومنيوم 2S	Aluminium 2S
	الكاديوم	Cadmium
	ألومنيوم 24S-T	Aluminium 24S-T
	الفولاذ أو الحديد	Steel or Iron
	الحديد المطاوع	Cast iron
	حديد - كروم (١٣% كروم) - حالة نشطة	13% Cr-iron (active)
	نيكل - مقاوم (Ni-resist)	Ni-resist
	فولاذ مقاوم للصدأ (٨-١٨) - حالة نشطة	18% Cr-8% Ni steel (active)
	سبيكة هاشتلوي - C حالة نشطة	Hastelloy C (active)
	لحام رصاص - قصدير	Lead-tin solders
	الرصاص	Lead
	القصدير	Tin
	النيكل - حالة نشطة	Nickel (active)
	سبيكة إينكونيل - حالة نشطة	Inconel (active)
	سبيكة هاشتلوي A و B	Hastelloy A & B
	النحاس الأصفر (Brass)	Brasses (Cu-Zn)
	النحاس	Copper
	البرونز (نحاس - قصدير)	Bronzes (Cu-Sn)
	سبائك نحاس - نيكل	Copper-Nickel alloys
	مونيل (Monel)	Monel
	لحام الفضة	Silver solder
	النيكل - حالة خاملة	Nickel (passive)
	سبيكة إينكونيل - حالة خاملة	Inconel (passive)
	حديد - كروم (١٣% كروم) - حالة خاملة	13% Cr-iron (passive)
	فولاذ مقاوم للصدأ (٨-١٨) - حالة خاملة	18% Cr-8% Ni steel (passive)
	الفضة	Silver
	التيتانيوم	Titanium
	الجرافيت	Graphite
	الذهب	Gold
الطرف المحمي	البلاتين	Platinum
كاثودي - نبيل		

تفاصيل هامة لفهم الجدول:

١. الترتيب الكهرومغناطيسي: المعادن الموجودة في أعلى الجدول هي "الأنودات"، وهي التي تتآكل إذا تم وصلها بأي معدن يقع تحتها في الجدول.
٢. الحالة النشطة والخاملة (Active vs Passive): لاحظ تكرار معادن مثل (النيكل، الفولاذ المقاوم للصدأ، الكروم) في موضعين؛ حيث تسمى الحالة "النشطة" عندما يفقد المعدن غشاء الأكسيد الواقعي، بينما تسمى "خاملة" عندما يكون غشاء الأكسيد سليماً، مما يجعله أكثر مقاومة للتآكل (يقترّب من سلوك الفضة والذهب).
٣. شدة التآكل: كلما زادت المسافة بين معدنين في هذا الجدول (مثلاً المغنيسيوم مع النحاس)، زادت سرعة وشدة تآكل المعدن الموجود في الأعلى.
٤. التوافق: المعادن الموجودة في مجموعة واحدة (مقاربة جداً في الجدول) يمكن استخدامها معاً دون خوف كبير من التآكل الجلفاني.

١٧.٢.١ أنواع التآكل (Classification of Corrosion)

يُصنف التآكل بناءً على المظهر الخارجي أو الآلية المتبعة، مثل:

١. التآكل المنتظم (Uniform Corrosion): وهو النوع الأكثر شيوعاً وينتشر على كامل السطح.
٢. التآكل الجلفاني (Galvanic Corrosion): يحدث عند اتصال معدنين مختلفين في جهد القطب بوجود إلكتروليت (Revie, 2008 & Uhlig).
٣. التآكل النقري (Pitting Corrosion): هجوم موضعي يؤدي إلى ثقوب صغيرة وعميقة، ويعد من أخطر الأنواع لصعوبة التنبؤ به (Marcus, 2011).
٤. هناك أنواع عديدة من التآكل سيتم تناولها في الفقرات التالية.

ويتم تقسيم التآكل بناءً على الآلية المجهرية والظروف المحيطة، وسنتناول هنا أهمها بتفصيل تقني:

١. تآكل الشقوق (Crevice Corrosion)

يحدث في المناطق الضيقة أو "الشقوق" (تحت الحشوات، البراغي، أو الرواسب) حيث يكون وصول الأكسجين محدوداً. كما يحدث نتيجة اختلاف تركيز الأيونات بين منطقتين محليتين على سطح المعدن، وغالباً ما يقع في الأماكن الضيقة والمحصورة.

- أين يحدث: تحت الحشوات (Gaskets)، وتحت رؤوس البراغي، والوصلات المترابطة.
- السبب: تكون خلية "توزيع هوائي مختلف"، حيث ينقص الأكسجين داخل الشق مما يجعله أنوداً يتآكل بسرعة.
- مثال: تآكل سبائك الألومنيوم والفولاذ المقاوم للصدأ في مناطق الربط.
- آلية تركيز الأكسجين: ينفذ الأكسجين داخل الشق، فيتحول الشق إلى "أنود" والسطح الخارجي المعرض للهواء إلى "كاثود"، مما يؤدي لتآكل مكثف داخل الشق (Fontana, 1986).

٢. التآكل الإجهادي التشقيقي (Stress Corrosion Cracking - SCC)

هو التفاعل المشترك بين الإجهاد الميكانيكي (الشد) والوسط الأكال. يؤدي هذا النوع إلى تشققات دقيقة تتغلغل داخل البنية البلورية للمعدن، مما يسبب انهياراً كارثياً للمنشآت (Roberge, 2008).

وهو تشقق المعدن نتيجة تضافر عاملين: بيئة تآكلية و إجهاد شد ميكانيكي واقع على المعدن.

- ملاحظة: يزداد هذا النوع خطورة عند درجات الحرارة المرتفعة.
- مثال: تشقق الفولاذ المقاوم للصدأ الأوستنيتي عند تعرضه لمحاليل تحتوي على الكلوريد.

٣. التآكل بين الحبيبات (Intergranular Corrosion - IGC)

يحدث عند حدود الحبيبات التي تفصل بين بلورات المعدن التي تشكلت أثناء التجمد.

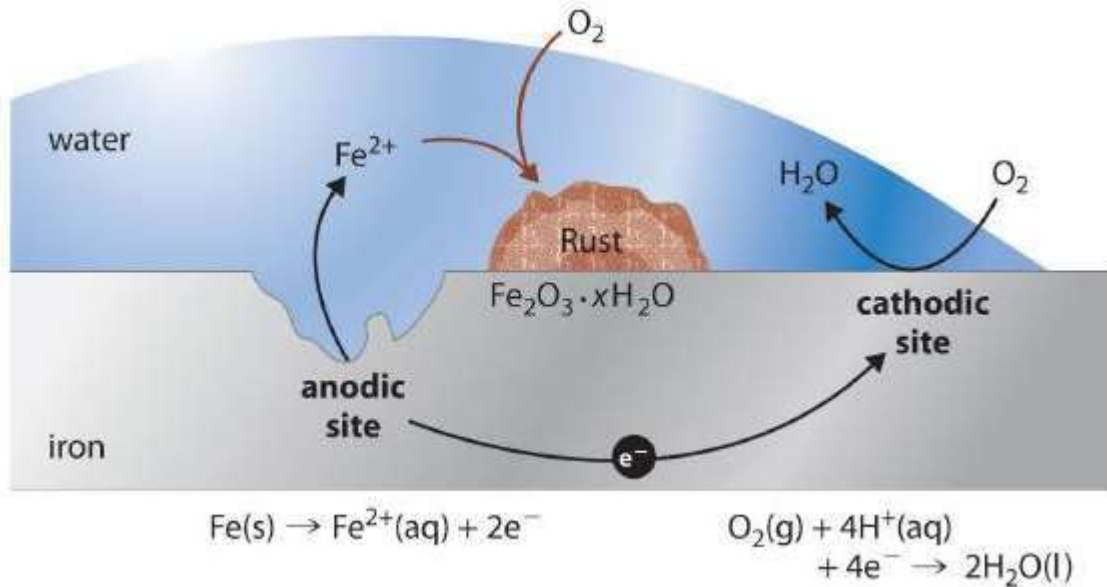
- السبب: وجود شوائب عند الحدود، أو استنزاف أحد عناصر السبيكة (مثل الكروم) عند هذه الحدود.
- مثال: سبائك الألومنيوم تتأثر بشدة بهذا النوع، حيث ينهار المعدن من الداخل على طول حدود حبيباته.

٤. التآكل الجلفاني (Galvanic Corrosion)

يحدث عند وجود اتصال كهربائي بين معدنين مختلفين في بيئة موصلة (إلكتروليت). أي عندما يتصل معدنان مختلفان

كهربائياً في بيئة أكالة، يتآكل المعدن "الأقل نبلاً" (الأنشط كيميائياً) بمعدل أسرع، بينما يحمى المعدن "الأكثر نبلاً".

- سلسلة الجهد الجلفاني: تُستخدم لترتيب المعادن حسب نشاطها في أوساط معينة (مثل مياه البحر)، وهي تختلف عن السلسلة الكهرومميائية القياسية (Revie, 2008 & Uhlig).
- الميكانيكية: يتآكل المعدن الأكثر نشاطاً (الأنود) ويُحمى المعدن الأكثر نبلاً (الكاثود).
- مثال: عند وصل الألومنيوم بفولاذ كربوني في مياه البحر، يتآكل الألومنيوم بسرعة مذهلة بينما يبقى الفولاذ محمياً.



الشكل (٦): التآكل الجلفاني. عند ملامسة الحديد لمعدن أكثر مقاومة للتآكل كالفولاذ أو النحاس أو الرصاص، يعمل المعدن الآخر ككاثود كبير يزيد بشكل ملحوظ من معدل اختزال الأكسجين. ولأن اختزال الأكسجين مرتبط بأكسدة الحديد، فقد يؤدي ذلك إلى زيادة كبيرة في معدل أكسدة الحديد عند الأنود. من المرجح حدوث التآكل الجلفاني عند توصيل معدنين مختلفين مباشرة، مما يسمح بانتقال الإلكترونات من أحدهما إلى الآخر.

٥. التآكل النقري (Pitting Corrosion)

- يُعد هذا النوع "سرطان المعادن"؛ لأنه يؤدي إلى فشل مفاجئ دون فقدان كبير في الوزن الإجمالي للمعدن. يحدث غالباً في المعادن التي تمتلك "طبقة خاملة" (Passive Layer) مثل الفولاذ المقاوم للصدأ (Stainless Steel).
- الآلية: يبدأ بانهيار موضعي للطبقة الواقية بسبب أيونات الكلوريد (Cl^-). تصبح الثقبة "أنوداً" صغيراً جداً محاطاً بمساحة "كاثودية" شاسعة، مما يركز التيار في نقطة واحدة ويؤدي لاختراق سريع للمعدن (Marcus, 2011). و يبدأ في نقطة محلية صغيرة جداً وينفذ عمودياً داخل المعدن ليشكل "نقرة" أو ثقباً. ويعتبر من أخطر أنواع التآكل لأنه "خفي" وصعب التوقع.
 - الخطورة: قد يبدو السطح سليماً بينما المعدن منهيار داخلياً، مما يؤدي لفشل إنشائي مفاجئ.
 - مثال: قطرة ماء على سطح فولاذي؛ تبدأ النقرة في التكون في مركز القطرة (المنطقة الأنودية).

٦. التآكل المنتظم (Uniform Corrosion)

- هو النوع الأكثر شيوعاً والأقل خطورة من حيث القدرة على التوقع.
- الميكانيكية: يهاجم التآكل كامل سطح المعدن بمعدل ثابت ومنتظم.
 - مثال: قطعة من الزنك أو الفولاذ مغمورة في حمض كبريتيك مخفف، حيث تذوب القطعة تدريجياً من جميع الجهات بنفس المعدل.

٧. التآكل الهيدروجيني (Hydrogen Grooving)

- تآكل يحدث للأنايب على شكل "أخاديد" أو قنوات.
- السبب: التفاعل بين الوسط التآكلي و فقاعات غاز الهيدروجين؛ حيث تقوم هذه الفقاعات بإزالة طبقة الحماية (الطلاء) عن سطح المعدن بمجرد ملامستها له، مما يترك المسار مكشوفاً للتآكل.

٨. الغبار المعدني (Metal Dusting)

- هو نوع تدميري جداً من التآكل يحدث للمواد عند تعرضها لبيئات غنية بالكربون (مثل غاز التصنيع Synthesis Gas).
- الميكانيكية: يتحول المعدن الصلب حرفياً إلى "مسحوق معدني" أو غبار.
 - كيف يحدث: تترسب طبقة من الجرافيت على سطح المعدن من غاز أول أكسيد الكربون (CO). تتفاعل هذه الطبقة لتكوين مركبات كيميائية غير مستقرة تسمى (M_3C)، حيث تتفصل هذه المركبات عن السطح آخذة معها ذرات المعدن، أو تنتقل ذرات المعدن مباشرة إلى طبقة الجرافيت.

٩. التآكل الميكروبي (Microbial Corrosion - MIC)

- يُعرف أيضاً بالتآكل المتأثر بيولوجياً، وهو ناتج عن نشاط الكائنات الحية الدقيقة.
- المسبب: الكائنات ذاتية التغذية الكيميائية (Chemoautotrophs) هي الأكثر شيوعاً.

- **ملاحظة هامة:** هذا النوع لا يقتصر على المعادن فقط، بل قد يهاجم المواد غير المعدنية أيضاً، ويمكن أن يحدث في وجود الأكسجين أو غيابه (بواسطة البكتيريا اللاهوائية التي تختزل الكبريتات).

١٠. التآكل بدرجات الحرارة العالية (High-temperature Corrosion)

- هو التدهور الكيميائي للمواد (خاصة الفلزات) نتيجة التسخين الشديد في أوساط غازية نشطة.
- **الميكانيكية:** الغازات الساخنة التي تحتوي على الأكسجين، الكبريت، أو مركبات أخرى تقوم بأكسدة المعدن بسرعة كبيرة عند درجات الحرارة المرتفعة.
 - **مثال واقعي:** الأجزاء الداخلية لمحركات السيارات؛ حيث يجب أن تقاوم هذه الأجزاء الحرارة العالية المستمرة والغازات الناتجة عن الاحتراق والتي تحتوي على نواتج تآكلية كيميائية.

١٧.٢.١.١ التآكل في المواد غير المعدنية (Non-Metallic Corrosion)

لا يقتصر التآكل على المعادن؛ فالبوليمرات تعاني من التدهور البيئي (Degradation) بفعل الأشعة فوق البنفسجية والمذيبات، والخرسانة تعاني من تآكل حديد التسليح بسبب الكربنة أو تسرب الكلوريدات (Broomfield, 2007).

١٧.٢.٢ العوامل المؤثرة على معدل التآكل (Factors Influencing Corrosion Rate)

تتداخل عدة عوامل في تحديد سرعة التدهور المعدني (Kaushik, 2014):

١. **درجة الحموضة (pH):** يزداد تآكل معظم المعادن في الأوساط الحمضية القوية، بينما قد تخمل بعض المعادن (مثل الألومنيوم) في مدى معين من الـ pH.
٢. **درجة الحرارة:** غالباً ما تزيد الحرارة من سرعة التفاعلات الكيميائية وانتشار الأيونات، مما يرفع معدل التآكل.
٣. **وجود الأكسجين:** في كثير من الحالات، يعمل الأكسجين كعامل مختزل (Depolarizer)، وزيادة توفره تزيد من معدل التآكل الكاثودي.

١٧.٣ تيرموديناميكا وحركية التآكل (مخططات بوربيه ومنحنيات تافل)

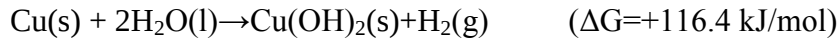
Thermodynamics and Kinetics of Corrosion: Pourbaix Diagrams and Tafel Plots

١٧.٣.١ الكيمياء الحرارية للتآكل (Thermodynamics)

المعيار الأساسي لحدوث التآكل هو طاقة جيبس الحرة (ΔG).

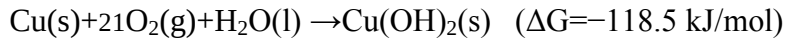
- إذا كانت ΔG سالبة (-): التفاعل تلقائي ويحدث التآكل.
 - إذا كانت ΔG موجبة (+): التفاعل غير تلقائي ولا يحدث التآكل.
- أمثلة توضيحية (النحاس والماء):

١. في غياب الأكسجين:



(بما أن القيمة موجبة، فالنحاس لا يتآكل في الماء النقي الخالي من الهواء).

٢. في وجود الأكسجين (محلول مهوى):



(بما أن القيمة سالبة، يتآكل النحاس تلقائياً عند توفر الأكسجين والماء).

ملخص الشروط الأساسية:

الحالة	قيمة ΔG	قيمة E	النتيجة
تفاعل تلقائي	سالبة (-)	موجبة (+)	يحدث تآكل
تفاعل غير تلقائي	موجبة (+)	سالبة (-)	لا يحدث تآكل
حالة اتزان	صفر (0)	صفر (0)	توقف التآكل

ولفهم معدل التآكل، نعتمد على معادلة **Butler-Volmer** ومنحنيات **Tafel**. يساعد الاستقطاب (Polarization) في تحديد مدى مقاومة المعدن للتآكل من خلال دراسة العلاقة بين الجهد (E) وكثافة التيار (i) (Bard & Faulkner, 2001).

ولإدراك عملية التآكل بشكل كامل، يجب الإجابة على سؤالين جوهريين:

١. هل يمكن للتآكل أن يحدث تلقائياً؟ (الديناميكا الحرارية - مخططات بوربيه).

٢. إذا حدث، فما هي سرعته؟ (الحركية - استقطاب تافل).

١٧.٣.٢ مخططات بوربيه: خرائط الاستقرار (Pourbaix Diagrams)

ابتكر الكيميائي البلجيكي "مارسيل بوربيه" مخططات تربط بين الجهد الكهربائي (E) و الأس الهيدروجيني (pH). تُعرف هذه المخططات بخرائط الطور الكهرومغناطيسي، وهي تحدد مناطق استقرار المعدن (Pourbaix, 1974). تنقسم المخططات عادةً إلى ثلاث مناطق رئيسية:

١. منطقة الحصانة (Immunity): يكون المعدن فيها مستقراً ولا يتآكل (الظروف الديناميكية تمنع التفاعل).

٢. منطقة التآكل (Corrosion): يكون المعدن فيها غير مستقر ويميل للتحويل إلى أيونات ذائبة (Mn^+).

٣. منطقة الخمول (Passivity): يتفاعل المعدن لتكوين طبقة أكسيد أو هيدروكسيد واقية صلبة على السطح.

تمنع استمرار التآكل (Reve, 2008 & Uhlig).

أهمية المخطط: يسمح للمهندسين بتغيير ظروف الوسط (مثل رفع الـ pH أو خفض الجهد) لنقل المعدن من منطقة التآكل إلى منطقة الحصانة أو الخمول.

١٧.٣.٣ حركية التآكل واستقطاب تافل (Tafel Polarization)

بينما يخبرنا "بوربيه" بإمكانية حدوث التآكل، فإن "تافل" يخبرنا بالسرعة. عندما يتآكل المعدن، يبتعد جهده عن "جهد الاتزان"، وهذا الانزياح يسمى الاستقطاب (Polarization) (Faulkner, 2001 & Bard).

معادلة تافل (Tafel Equation): تصف العلاقة اللوغاريتمية بين زيادة الجهد (η Overpotential) وكثافة تيار التآكل (i):

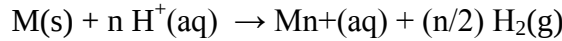
$$\eta = a + b \log i$$

حيث:

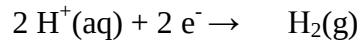
- **b:** منحدر تافل (Tafel Slope)، وهو ثابت يعتمد على ميكانيكية التفاعل.
 - **i:** تيار التآكل، ومنه نحدد معدل التآكل الفعلي بالمليمتر في السنة (Jones, 1996).
- مبدأ الجهد المختلط (Mixed Potential Theory):** ينص على أن معدل أكسدة المعدن يجب أن يساوي تماماً معدل اختزال العوامل الأكلة في الوسط، وعند نقطة التقاطع بين منحني الأنود ومنحني الكاثود نجد "جهد التآكل" (Fontana, 1986) (Ecorr).

١٧.٣.٤ سرعة إذابة معدن في الماء Rate of Dissolution of a Metal in Water

ننظر في تفاعل المعدن مع حمض مائي:



يمكننا دراسة سرعة هذا التفاعل باستخدام تقنيات كلاسيكية، مثلاً بقياس حجم غاز $H_2(g)$ مع مرور الوقت. ومع ذلك، يمكن دراسة التفاعلات النصفية:



وإذا استُخدم قطعة من المعدن كقطب مؤشّر في محلول مُهَاجٍ جيّداً، وفُيِمَ كثافة التيار كدالة للجهد، فإن منحني كثافة التيار مقابل الجهد سيُحصل عليه مشابهاً لذلك في الشكل ٧.

التيار الكاثودي عند الجهود السالبة يعادل تقليل $H^+(aq)$ ، ولـ $E_e^H \ll E$ ، يُعطى بواسطة معادلة تافل، المعادلة التالية:

$$i = FAK_D C^* \left[\frac{\lambda K}{1 + \lambda K} \right]$$

$$\log j^H = \log j_0^H - \frac{\alpha^H F (E - E_e^H)}{2.303 RT} \quad (1)$$

حيث إن α^H هو معامل النقل الظاهري للكاثود. أما التيار الأنودي عند الجهود الأكثر إيجابية ($E \gg E_e^M$)، فهو يعبر عن أكسدة المعدن، ويُعطى بواسطة:

$$\text{Log } j^M = \log \{j_0^M\} + \frac{\beta^M F(E - E_e^M)}{2.303RT} \quad (2)$$

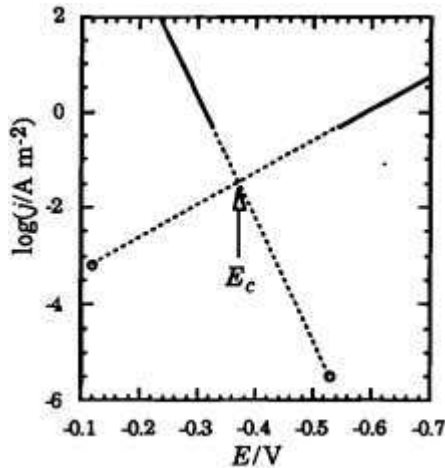
حيث إن β^M هو معامل النقل الظاهري للأنود. الآن، نركز على النقطة على منحنى $E-j$ حيث $j = 0$ صفر. التيار الصفرى يعني أن الأنيون والكاثيون متساويان، وبذلك، عند جهد التيار الصفرى، فإن معدل تقليل $H^+(aq)$ يساوي تمامًا معدل أكسدة المعدن.

وهذا، بالطبع، هو الحالة التي تحدث عند غمر المعدن في محلول الحمض وترك التفاعل يتقدم. إذن، فإن الجهد عند التيار الصفرى يُعرف باسم جهد التآكل، ويُرمز له بـ $\{j_0^M\}$ السطحية

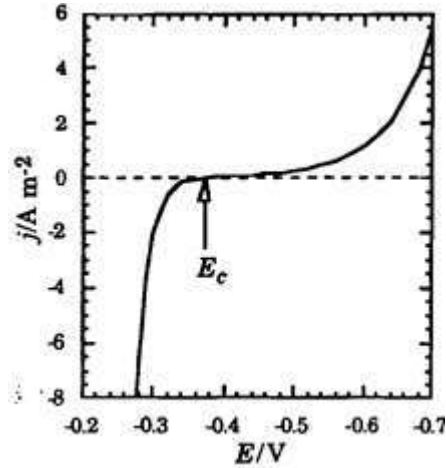
$$E_c = \frac{(\alpha^H E_e^H + \beta^M E_e^M) + \frac{3.303 RT}{F} (\log j^H - \log \{j_0^M\})}{\alpha^H + \beta^M} \quad (3)$$

يمكن الحصول على جهد التآكل بسهولة من خلال معادلة تساوي بين j^H و j^M ، ثم تعويضها في المعادلات (1) أو (2) للحصول على كثافة التيار عند التآكل عند الصفر من التيار الصافي:

$$\log j_c = \frac{\alpha^H \log \{j_0^M\} + \beta^M \log j_0^H}{\alpha^H + \beta^M} + \frac{\alpha^H \beta^M F (E_e^H - E_e^M)}{2.303RT(\alpha^H + \beta^M)} \quad (4)$$



الشكل (٨): مخطط تافيل المقابل لمنحنى الجهد الكهربى لكثافة التيار الموضح في الشكل ٧.



الشكل (٧): منحنى الجهد لكثافة التيار للحديد عند ملاسته لمحلول حمضى مائى (الرقم الهيدروجينى ≤ 2 , $[Fe^{2+}] = 1$ ملي مولار) مشبع بـ H_2 ضغط جزئى ١ بار).

وبذلك، يمكن تطبيق الطرق الحركية الكهربائية الكهروكيميائية لدراسة معدل تفاعلات التآكل. علاوة على ذلك، وبافتراض كثافات التيار التبادلي والجهود القياسية لنصف تفاعلات الخلايا المعنية، يجب أن نتمكن من حساب جهد التآكل ومعدل تفاعل التآكل.

مثال ١:

حساب معدل التآكل للحديد المعدني المتصل بمحلول حمضي مائي، درجة الحموضة ٢.٠٠، ضغط غاز H_2 هو ١ بار، وتركيز أيونات الحديد $[Fe^{+2}]$ يساوي ٠.٠٠١ م، باستخدام نتائج بوكريس، درازي، وديسبك لتفكيك الحديد الأنودي، وبيانات الجدول أدناه لاختزال الهيدروجين المائي عند الكاثود.

الجدول (١) : المعلمات الحركية لتطور الهيدروجين

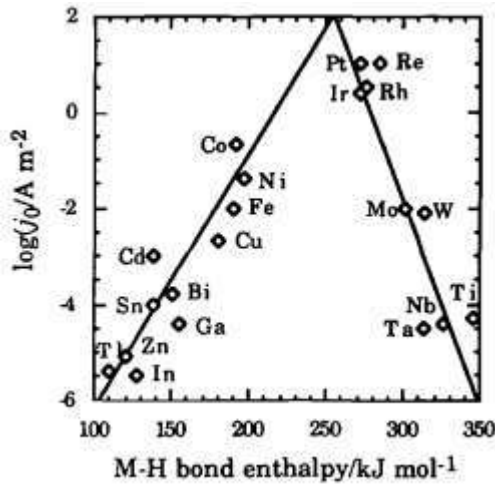
البلاطين (ناعم)	1.0	1.5
الرصاص	0.3	2.0
النيكل	-1.4	0.5
الألمنيوم	-2.0	1.3
الحديد	-2.0	0.4
الموليبدنوم	-2.0	1.5
النحاس	-2.7	0.5
الكاديوم	-3.0	0.3
القصدير	-4.0	0.4
الزئبق	-7.7	0.5
الرصاص (معدن موصل بـ ١.٠ مول من HCl عند ٢٠ °C البيانات من كنووي. (H_2))		

نستخدم أولاً معادلة نيرست لحساب جهد نصف الخلية عند التوازن:

$$E_e^H = 0.000 + (0.0592) * \log [H^+] = -0.118 \text{ v}$$

$$E_e^M = -0.440 + (0.0592/2) * \log [Fe^{2+}] \approx -0.529 \text{ v}$$

ووفقاً للشكل أدناه، فإن لوغاريتم $\log \{j_0^M\}$ يساوي -٢.٢ عند درجة الحموضة ٣.١، وتركيز الحديد ٠.٥ م، مع معامل نقل ~ يساوي ١.٥. باستخدام الاستقراء إلى $[Fe^{+2}]$ يساوي ٠.٠٠١ م عند درجة الحموضة ٣.١، نحصل على لوغاريتم $\log I \{j_0^M\}$ يساوي -٤.٤. بعد تصحيح هذه القيمة إلى درجة الحموضة ٢.٠ مع الاعتماد على الاعتماد الحمضي الملاحظ، نحصل على لوغاريتم $\log I \{j_0^M\}$ يساوي -٥.٥.



الشكل (٩): كثافة تيار التبادل لتدفق الهيدروجين من المحاليل المائية لمواد أقطاب كهربائية مختلفة كدالة لقوة رابطة هيدريد الماغنيسيوم المقدر.

يُعطى تقليل H^+ على قطب الحديد لو غاريتم $\log j^H$ يساوي -٢.٠، ومعامل النقل الظاهري H يساوي ٠.٤ عند درجة حموضة صفر. بعد تصحيح j_0^H إلى pH 2 ونحصل على:

$$\log j_0^H = -2.0 + \frac{(1 + \alpha^H)F\Delta E_e}{2.303RT} = 3.2$$

وبتقييم هذا نحصل على $\log j_0^H = 3.2$ ، وبذلك، فإن خطوط تافل التي تمثل تقليل H^+ (aq) وأكسدة الحديد تحت الظروف المحددة تكون كالتالي:

$$\log j_0^H = -3.2 - 6.76 * (E + 0.118)$$

$$\log j_0^M = -5.5 + 25.4 * (E + 0.529)$$

وتم رسم هذه الخطوط في الشكل 8، بينما يُرسم إجمالي كثافة التيار

$$j_{total} = j^H - \{j^M\}$$

مقابل الجهد في الشكل ٧. تم حساب جهد التآكل من المعادلة (٣) ليكون $E_c = -0.371$ فولت، وتم حساب كثافة التيار التآكلي من المعادلة (٤) ليكون $j_c = 0.033$ أمبير لكل متر مربع، وبذلك، فإن معدل تفاعل التآكل يساوي:

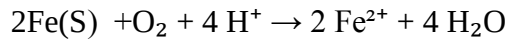
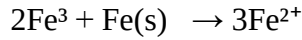
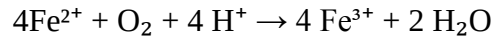
$$\text{Rate} = \frac{j_c}{nF} = 1.7 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

ويبدو أن هذا المعدل بطيء جدًا، لكن تفاعلات التآكل لا تحتاج لأن تكون سريعة جدًا لكي تؤدي عملها؛ حيث إن معدل التآكل هذا يعادل إذابة ٣٠٠ غرام من المعدن لكل متر مربع في السنة.

١٧.٣.٥ تفاعل المعدن مع الماء المشبع بالأكسجين - Reaction of a Metal with Air-Saturated Water

في معظم مشاكل التآكل ذات الاهتمام العملي، يكون المحلول المائي (الذي قد يكون مجرد طبقة رقيقة) على اتصال مع الهواء، ويكون تفاعل المعدن مع الأكسجين عمومًا أكثر أهمية بكثير من التفاعل مع $H^+(aq)$ من الماء. من حيث المبدأ، يجب أن نتأكد من استخدام النموذج المطور أعلاه لقياس أو التنبؤ بمعدلات تآكل الأكسجين. بما أن الأكسجين

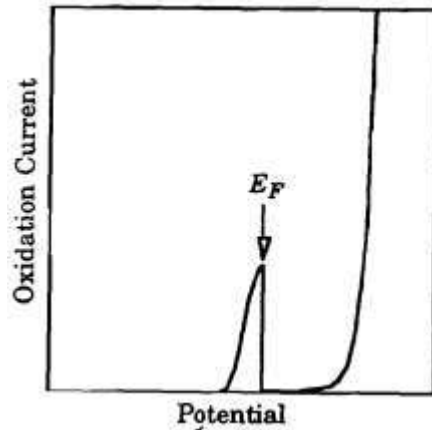
هو مؤكسد أقوى من الماء بمقدار ١.٢٣ فولت، فإن كثافة التيار الكاثدي الناتج عن تقليل الأكسجين ستكون دائماً أكبر تقريباً من تلك الناتجة عن تقليل الماء. ستتقاطع خط تافل الخاص بتقليل الأكسجين مع خط أكسدة المعدن عند جهد أكثر إيجابية وكثافة تيار أعلى، مما يعطي معدل تآكل أكبر. ومع ذلك، قد تكون الحالة الفعلية أقل وضوحاً بكثير. هناك بيانات حركية كهروكيميائية قليلة نسبياً متاحة لتقليل الأكسجين، وآلية العملية غير مفهومة إلى حد كبير. حتى عندما تتوفر بيانات موثوقة حول الاختزال الكهربائي للأكسجين، فقد لا تكون ذات صلة بعملية التآكل الفعلية. على سبيل المثال، في المحاليل ذات الحموضة المنخفضة، يكون تفاعل الأكسجين المذاب مع أيون الحديد Fe(II) أسرع بكثير من التفاعل مع الحديد الصلب. ومع ذلك، فإن ناتج Fe(III) يخضع لنقل الإلكترون على سطح المعدن بسرعة كبيرة. إذن، فإن التفاعل الكلي هو مجموع الخطوات المتجانسة وغير المتجانسة:



وبذلك، فإن التوازن الكيميائي هو نفسه لتفاعل مباشر، على الرغم من أن الآلية أكثر تعقيداً.

١٧.٣.٦ التمويه Passivation

بعض المعادن، وأبرزها الألمنيوم والكروم والنيكل، تعتبر غير تفاعلية بشكل جوهري في الماء المشبع بالأكسجين، على الرغم من وجود قوة دافعة حرارية كبيرة. على سبيل المثال، يمكن استخدام الألمنيوم في أواني الطهي على الرغم من أن الطاقة الحرة للأكسدة المتوقعة تبلغ -٧١٧ كيلوجول/مول. يُقال إن المعادن تكون خاملة عندما تتآكل بشكل غير عادي ببطء. تظهر العديد من المعادن الأخرى، بما في ذلك الحديد، سلوكاً خاملاً تحت ظروف معينة و"سلوكاً طبيعياً" في ظروف أخرى. ومن المعروف منذ القرن الثامن عشر أن الحديد يتعرض لهجوم سريع من حمض النتريك المخفف، لكنه يكون محصناً بشكل أساسي من الهجوم بواسطة حمض النتريك المركز. يعزز علاج الحديد بـحمض النتريك المركز مقاومة مؤقتة للتآكل عندما يُغمَر في حمض مخفف. يمكن أيضاً أن يُطلى الحديد مؤقتاً بواسطة الأكسدة الكهربائية. بينما يفقد الحديد خاصيته الخاملة خلال دقائق، يُظهر الكروم والنيكل سلوكاً خاملاً طويلاً الأمد.

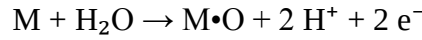


الشكل (١٠): منحني التيار الأنودي مقابل الجهد، الذي يُظهر بداية التمويه عند جهد فلبيد (EF).

يمكن إظهار تمويه المعدن بواسطة منحني التيار-الجهد كما هو موضح في الشكل 9. تبدأ التجربة بسطح معدن نظيف على اتصال مع محلول مُحرك ومشبع بالأكسجين، مع تثبيت جهد المعدن عند قيمة سلبية كافية لعدم حدوث أكسدة للمعدن. ثم يُجرى مسح للجهد باتجاه إيجابي، مما يؤدي إلى تيار أنودي مع بداية أكسدة المعدن. في البداية، يزداد التيار بشكل أُسي كما هو متوقع. ولكن بدلاً من الاستمرار في الزيادة، يتوقف التيار ثم ينخفض بشكل حاد، ربما بمقدار عدة قوى من ١٠؛ يظل التيار صغيراً جداً حتى يصبح الجهد إيجابياً بما يكفي لأكسدة الماء. يُطلق على جهد بدء التميويه اسم "جهد فليد". تفاصيل آلية التميويه، خاصة، الظهور المفاجئ للمنطقة الخاملة عند جهد فليد، غير مفهومة بشكل كامل. يعتمد جهد فليد عادةً على درجة الحموضة، وفقاً للعلاقة:

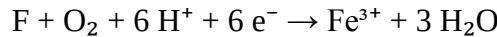
$$E_F = E_{F^0} - 0.0592 * \text{pH}$$

ويشير ذلك إلى تكوين طبقة أكسيد من خلال العملية:



وتكون قيم جهد فليد (عند 0 pH) للحديد، والنيكل، والكروم، على التوالي، +٠.٦، +٠.٢، و-٠.٢ فولت، وتتوافق هذه القيم جيداً مع الاستقرار الحركي الظاهر للطبقة الواقية للأكسيد. ينخفض جهد فليد لسبائك الحديد والكروم بسرعة مع زيادة محتوى الكروم؛ حيث يكون E_{F0} حوالي ٠ فولت عند ٢٠% من الكروم. وهكذا، فإن مقاومة التآكل لصلب "الستانلس" تأتي من خلال استقرار طبقة الأكسيد الحامية.

في حالة المعادن الرئيسية، مثل المغنيسيوم والألمنيوم والزنك، تنمو طبقة الأكسيد على شكل طبقة من أكسيد المعدن، ويمكن اعتبارها طوراً منفصلاً. يعتمد تمويه مثل هذه المعادن على معدل بطيء لانتشار الماء أو الأكسجين عبر طبقة الأكسيد. من ناحية أخرى، لا تظهر المعادن الانتقالية دليلاً على وجود طبقة أكسيد سطحية، وهناك سبب للاعتقاد بأن الطبقة الحامية عبارة عن طبقة من ذرات الأكسجين المرتبطة كيميائياً بالسطح المعدني، M-O . تشير التجارب الكولومترية إلى أن الطبقة الحامية على الحديد تتكون من ٤-٥ ذرات أكسجين، ولكن بسبب خشونة السطح، فإن ذلك يُعد حدًا أعلى لسمك الطبقة. وهناك بعض الأسباب للاشتباه في أن الطبقة تحتوي على كل من ذرات الأكسجين والجزئيات الأكسجينية. استخدم أو هيلي (Uhlig) بيانات ديناميكية حرارية أخرى لتقدير جهد بقيمة ٠.٥٧ فولت للعملية:



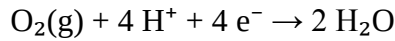
وهذا قريب جداً من القيمة التجريبية $E_{F^0} = 0.63$ فولت، مما يعزز الاعتقاد بالنموذج. إذا كانت الطبقة الحامية عبارة عن طبقة من ذرات الأكسجين والجزئيات المرتبطة كيميائياً، فإن نجاحها في حماية المعدن من الأكسدة الإضافية يعني أن طبقة الأكسيد ذات طاقة حرة أقل من المعدن العاري أو طبقة الأكسيد الرقيقة. لذلك، على الرغم من أن الديناميكا الحرارية تقول إن التحول الكامل للمعدن إلى أكسيد المعدن هو تلقائي، إلا أن الطبقة الأكسيدية المرتبطة كيميائياً تمثل حدًا أدنى واضحاً للطاقة الحرة على مسار التحول من المعدن إلى الأكسيد.

١٧.٣.٦.١ التمثوية الاختزالي (Differential Aeration)

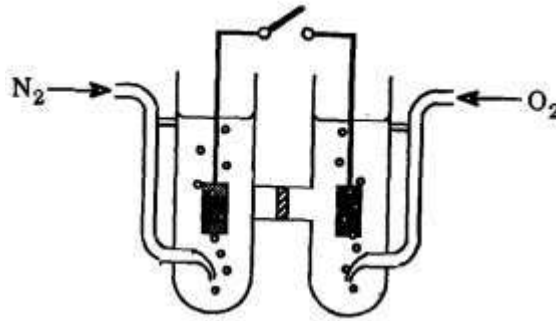
على الرغم من أن التوصيل الأيوني عبر طبقة الأكسيد المعدني الخاملة بطيء جدًا، فإن التوصيل الإلكتروني قد يكون أسرع بكثير. وبالتالي، حتى على سطح معدني متمويه، يمكن أن يحدث تقليل الأكسجين بشرط توفر مصدر للإلكترونات. فكر في الترتيب التجريبي المبين في الشكل 10. يتم غمر قطعتين متطابقتين من المعدن في محلول إلكتروليتي متطابق. يتم نفخ النيتروجين فوق قطب واحد، والأكسجين فوق الآخر، ويفترض أن المعدن المعرض للأكسجين متمويه. إذا قمنا بتوصيل القطبين بإغلاق المفتاح، فإننا نكون خلية كهروكيميائية حيث، عند القطب الأيسر، يحدث أكسدة المعدن:



وعند القطب الأيمن، يحدث تقليل الأكسجين:



سيكون تفاعل الخلية الكلي غالبًا تلقائيًا، وقد يكون معدل التفاعل كبيرًا، على الرغم من أن القطب الأيمن متمويه.



الشكل (١١): تجربة لعرض التآكل من خلال التهوية التفاضلية.

تُعطي هذه التجربة نظرة على أحد المصادر الأكثر إزعاجًا للتآكل، وهو التهوية التفاضلية. إذا تعرض جسم معدني لمياه جيدة التهوية، فإنه غالبًا ما يدخل في حالة التمثوية، بحيث يكون معدل التآكل ضئيلاً. ومع ذلك، إذا تعرض جزء من الجسم لمياه خالية من الأكسجين، يتم إعداد خلية كهروكيميائية مماثلة تمامًا لتلك في الشكل. يمكن تصور العديد من الحالات التي قد يحدث فيها ذلك، على سبيل المثال، رصيف معدني في نهر يتعرض للمياه جيدة التهوية بالقرب من السطح، ولكن الطين اللاهوائي في القاع. المياه الراكدة المحتجزة في صدع في جسم معدني قد يكون لديها تركيز أكسجين أقل من الحد المطلوب للتمويه. لاحظ أن في كل من هذين المثالين، مساحة سطح المعدن المعرض للمياه جيدة التهوية كبيرة، بحيث يمكن أن يكون تقليل الأكسجين سريعًا بشكل عام؛ ويجب أن يتوازن معدل تقليل الأكسجين مع أكسدة المعدن، غالبًا في منطقة صغيرة نسبيًا. وهكذا، فإن التآكل الناتج عن التهوية التفاضلية يُميز عادةً بالذوبان السريع للمعدن في مناطق محلية جدًا. تتضخم الشقوق في الهيكل المعدني، وتتعمق الحفر، وتدمر اللحامات غير المثالية، وما إلى ذلك.

تبقى الأسطح المعدنية الخاملة عرضة للتآكل بطرق أخرى أيضاً. على الرغم من أن طبقة الأكسيد الحامية تتصرف كما لو كانت غير نافذة للأكسجين أو أيونات المعدن، إلا أنها عادةً ما تكون إما قابلة للنفاذ أو تتعرض للاضطراب بواسطة أيونات الهاليد. لذلك، غالباً ما يُفقد تفاعل المعدن الخامل عند تعرضه لمحلول يحتوي على أيونات الكلوريد. يميل تأثير أيونات الكلوريد إلى أن يكون مركّزاً، مما يؤدي إلى تكوين حفر تآكل. ويبدو أن الكلوريد يهاجم النقاط الرقيقة أو الضعيفة في طبقة الأكسيد، مكوناً مناطق أنودية صغيرة من المعدن النشط محاطة بمناطق كبيرة من المعدن الخامل كاثودية. الآلية هنا مشابهة للتهوية التفاضلية. بمجرد أن يبدأ هذا التفاعل، يحدث التآكل بشكل رئيسي في المواقع الأنودية، ويتكون حفرة تآكل وتنمو.

١٧.٤ الأضرار والآثار الناتجة عن التآكل

لا يقتصر أثر التآكل على تشويه المظهر فقط، بل يمتد ليشكل تهديداً اقتصادياً وأمنياً وتقنياً:

١. الأضرار الهندسية والميكانيكية

- **تناقص السمك:** التآكل يبدأ من السطح وينخر في عمق المعدن، مما يقلل من سماكته ويضعف خواصه الميكانيكية (القدرة على التحمل).
- **زيادة التكلفة والوزن:** يضطر المصممون لزيادة سماكة المعدن "كاحتياط" لمواجهة التآكل المستقبلي، مما يعني استهلاك مواد أكثر، زيادة في وزن المنشأة، وبالتالي الحاجة لأساسات أضخم وأعلى تكلفة.

٢. التأثير على الكفاءة التشغيلية

- **فقدان النقاء:** في المفاعلات الكيميائية، تختلط نواتج التآكل مع المواد المنتجة، مما يفسد جودتها ونقاها.
- **زيادة خشونة الأنابيب:** التآكل يجعل الأسطح الداخلية للأنابيب خشنة، مما يزيد من الاحتكاك ويطلب طاقة أكبر لضخ السوائل، ويقلل من كفاءة النظام.
- **انسداد الصمامات:** تتراكم القشور الناتجة عن التآكل في الصمامات والممرات الضيقة مما يؤدي لتعطّلها.

٣. المخاطر الأمنية والبيئية

- **الانهيارات الفجائية:** أخطر أنواع التآكل هو الذي يسبب انهيار المنشآت (مثل الجسور) دون سابق إنذار، مما يهدد الأرواح.
- **التلوث:** تآكل الخزانات يؤدي لتسرب المواد الكيميائية أو النفطية إلى البيئة، مما يسبب كوارث بيئية.

١٧.٤.١ استراتيجيات مقاومة التآكل

بما أن القانون الثاني للديناميكا الحرارية يؤكد أن التآكل "حتمية طبيعية"، فإن الهدف العلمي ليس إيقافه تماماً بل الحد منه وإبطاء سرعته.

أهم طرق المواجهة:

١. اختيار المعادن والسبائك المقاومة:

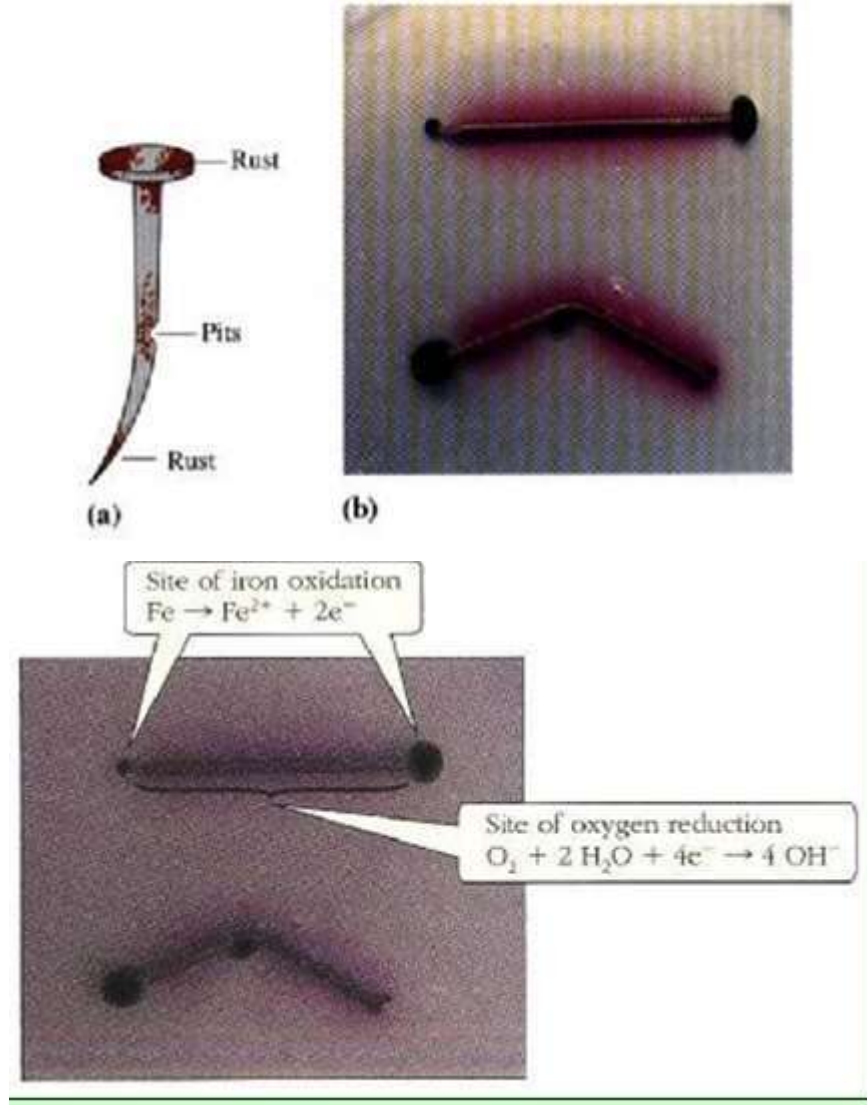
- استخدام معادن لا تميل للتآكل بسهولة.
- **العوانق:** قد تكون هذه المعادن غالية الثمن (مثل التيتانيوم) أو تفتقر للقوة الميكانيكية المطلوبة للتصميم الهندي.

٢. الحماية باستخدام الأغشية (الطلاء):

- تغطية المعدن الرخيص (مثل الحديد) بطبقة عازلة (عضوية كالدّهانات، أو غير عضوية).

٣. الحماية الكلفانية (الضحية):

- تغطية الحديد بطبقة من معدن آخر أكثر نشاطاً منه، مثل الزنك (عملية الجلفنة).
- كيف تعمل؟ حتى لو خُدشت طبقة الزنك، يظل الحديد محمياً لأن الزنك يعمل كـ "أنود" ويضحي بنفسه بالتآكل بدلاً من الحديد الذي يعمل كـ "كاثود".
- التآكل هو "الشبح" الذي يهدد الحضارة الحديثة، والوقاية منه ليست مجرد خيار هندسي، بل هي ضرورة اقتصادية للحفاظ على الثروة الوطنية وإطالة عمر المنشآت الحيوية.



الشكل (١٢): تجربة تآكل المسامير الحديدية في هلام الآجار

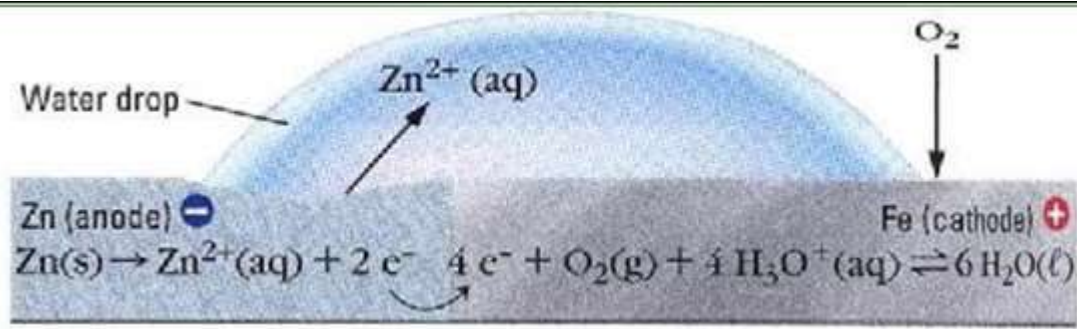
(يُظهر هذان الشكلان كيف يتحول المسامير الواحد إلى "خلية كلفانية" مصغرة تحتوي على أنود وكاثود).

- (أ) تآكل النقاط المجردة (Fig a): المسامير المنحني (المطوي) يتآكل بسرعة أكبر عند نقاط الإجهاد

الميكانيكي، حيث تكون ذرات المعدن في تلك النقاط أكثر "نشاطاً" وقابلية للتفاعل.

- (ب) التحليل الكيميائي للتآكل (c & b): عند وضع مسمارين في هلام "الآجار" المحتوي على كاشف الفينولفثالين ومركب فيريسيانيد البوتاسيوم، نلاحظ ما يلي:

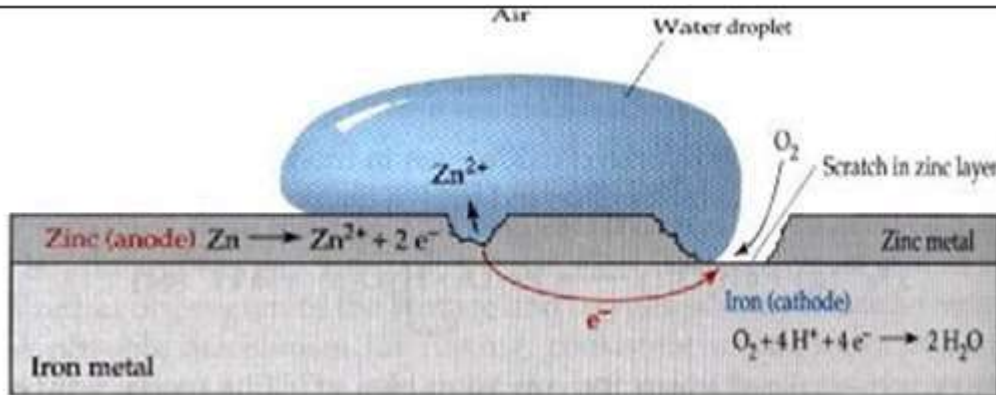
١. منطقة الأنود (Anode): تظهر عند أطراف المسمار ومكان الانحناء. في هذه النقاط، يتأكسد الحديد وينتج أيونات (Fe^{+2}). تتفاعل هذه الأيونات مع فيريسيانيد البوتاسيوم لتكوين مركباً لونه أزرق داكن يُعرف بـ "أزرق بروسيا"، وهذا دليل بصري على حدوث التآكل في تلك النقاط.
٢. منطقة الكاثود (Cathode): هي باقي جسم المسمار. في هذه المنطقة، لا يتآكل الحديد، بل يحدث اختزال للأكسجين والماء لإنتاج أيونات الهيدروكسيل (OH^-). تؤدي هذه الأيونات إلى تحويل كاشف الفينولفثالين إلى اللون الوردي، مما يحدد بدقة المناطق المحمية من المسمار.



الشكل (١٣): الحماية الكاثودية لجسم يحتوي على الحديد

يوضح هذا الشكل مفهوم "الطلاء بالزنك":

- يتم تغطية الحديد بطبقة من الزنك، وهو معدن أسهل في التآكل من الحديد (أكثر نشاطاً).
- يعمل الزنك كأنود (قطب مضيء)، بينما يُجبر الحديد على أن يصبح كاثوداً (مهبطاً).
- بهذه الطريقة، يتآكل الزنك بدلاً من الحديد، مما يمنع صدأ وجسم الحديد تماماً.



الشكل (١٤): آلية الحماية حتى في حالة الخدش

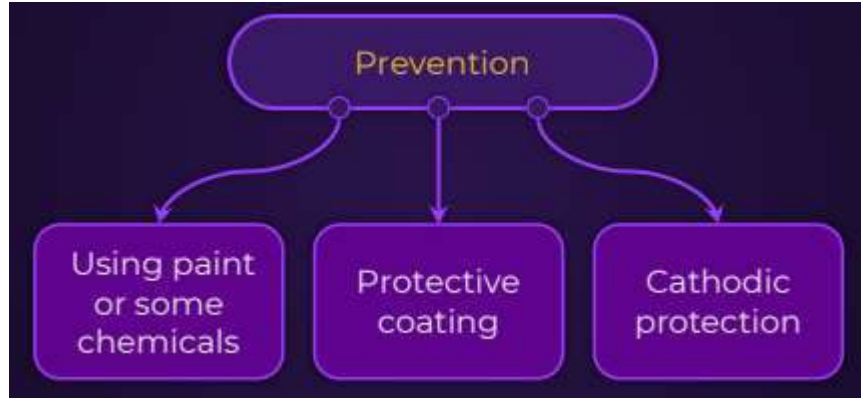
يوضح هذا الشكل تفوق الحماية بالزنك (الجلفنة) على أنواع الطلاء الأخرى:

- حتى لو تعرضت طبقة الزنك للخدش وانكشف الحديد، لا يبدأ الحديد بالتآكل.
- بمجرد وجود قطرة ماء (تعمل كإلكتروليت) فوق منطقة الخدش، تتشكل "خلية كلفانية دقيقة".
- في هذه الخلية، يظل الزنك هو الأنود (يُفقد الإلكترونات) والحديد هو الكاثود (يستقبل الإلكترونات).

- يُختزل الأكسجين عند الكاثود (الحديد)، بينما يتأكسد الزنك عند الأنود، وبذلك يضحى الزنك بنفسه كيميائياً لحماية الحديد المكشوف من الأكسدة.

١٧.٤.٢ طرق منع وحماية المعادن من التآكل (Protection & Prevention)

تتنوع الوسائل المستخدمة لحماية المنشآت المعدنية من التدهور، وتعتمد بشكل أساسي على عزل المعدن عن الوسط المحيط أو التحكم في التفاعلات الكهروكيميائية. وتعتمد الحماية على كسر حلقة الخلية الجلفانية:



Prevention of Corrosion

١. استخدام مثبطات التآكل (Corrosion Inhibitors)

مثبطات التآكل (Corrosion Inhibitors): هي مواد كيميائية تُضاف بتركيزات قليلة جداً إلى الوسط الأكال (مثل سوائل التبريد أو آبار النفط) لتقليل معدل التآكل. وتعتمد على إضافة مواد كيميائية للوسط بتركيزات قليلة لتقليل سرعة التآكل، وتنقسم إلى مثبطات أنودية، كاثودية، أو عضوية تعمل بالامتزاز (Sastri, 2011). فالمثبطات هي مواد كيميائية تضاف بتركيزات قليلة لتعترض تدفق الشحنات (الإلكترونات أو الأيونات). تعمل هذه المواد عن طريق الامتزاز (Adsorption) على سطح المعدن لتشكيل طبقة واقية.

• أنواع المثبطات:

- **مثبطات مصعدية (Anodic):** تقلل من تأكسد المعدن عن طريق تثبيط العملية المصعدية. (مثل: الكرومات، الفوسفات).
- **مثبطات مهبطية (Cathodic):** تعترض تفاعلات الاختزال عند المهبط.
- **مثبطات مزدوجة:** توقف العمليتين المصعدية والمهبطية معاً.

تصنيف المثبطات حسب ميكانيكية العمل (Sastri, 2011):

١. **المثبطات الأنودية (Anodic Inhibitors):** تعمل على تسريع تشكيل طبقة خاملة على الأنود (مثل الكرومات والنتريت). **خطورتها:** إذا كان التركيز غير كافٍ، يحدث تآكل نقري حاد.
٢. **المثبطات الكاثودية (Cathodic Inhibitors):** تعمل على إعاقة تفاعل الكاثود (مثل ترسيب كربونات الكالسيوم التي تمنع وصول الأكسجين).

٣. المثبطات العضوية (Organic Inhibitors): مواد تمتلك مجموعات قطبية (مثل الأمينات) تمتاز على سطح المعدن وتكون فيلماً رقيقاً يعزل المعدن تماماً عن الوسط (Papavinasam, 2013).

٢. الحماية بالحواجز العازلة (Barrier Coatings)

عزل المعدن عن الوسط المحيط باستخدام الدهانات، أو الطلاء الكهربائي (Electroplating)، أو الجلفنة (Galvanization). فربما أن أكثر الطرق شيوعاً للوقاية من التآكل هي تغطية السطح المعدني بطبقة واقية، مثل الطلاء، البلاستيك، السيراميك، أو طبقة مطلية كهربائياً من معدن خامل مثل الكروم، النيكل، أو القصدير. الحاجز الميكانيكي فعال، بالطبع، فقط طالما يبقى حاجزاً. المعدن العاري المعرض لخدش يكون عرضة للتآكل. بمجرد أن يبدأ التآكل عند نقطة ما في الطبقة الواقية، غالباً ما يستمر تحتها من خلال آلية التهوية التفاضلية، مما يرفع من مستوى الطبقة ويؤدي في النهاية إلى تلف كبير. التهوية التفاضلية فعالة بشكل خاص مع الأسطح المطلية المعدنية التالفة، حيث يمكن أن يحدث تقليل الأكسجين على السطح غير التالف بكامله لموازنة أكسدة المعدن الأساسي عند نقطة التلف. ويمكن جعل الطلاءات أكثر فاعلية بإضافة مثبطات التآكل. يعمل المانع على تقليل معدل أكسدة المعدن، أو تقليل معدل تقليل الأكسجين (أو الماء)، أو بتحويل جهد السطح إلى المنطقة الخاملة. لذلك، غالباً ما تحتوي دهانات مقاومة للصدأ على أملاح الكرومات التي تعطي تمويهاً للسطح المعدني من خلال جعل جهد السطح موجباً. من الإضافات الشائعة الأخرى للأصباغ الألكيلية أو الأروماتية التي يبدو أنها تمتص على المعدن، مما يبطئ نصف تفاعل أكسدة المعدن. وبما أن الموانع تمنح مقاومة للتآكل تفوق تأثير الحاجز الفيزيائي، فإن الخدوش الصغيرة عادةً لا تؤدي إلى تلف كبير. تعتمد هذه الطرق على منع وصول الأكسجين والماء إلى سطح المعدن:

- الطلاء بالبويات: دهان السطح بمواد كيميائية عازلة.
 - التغطية بالشحم أو الزيت: تستخدم عادة للأجزاء المتحركة والآلات.
 - تكوين غشاء أكسيد رقيق: السماح للمعدن بتكوين طبقة أكسيد متماسكة تحميه من المزيد من التآكل.
- وتتمثل الطلاءات العازلة (Coatings and Linings) خط الدفاع الأول، وتعمل كحاجز فيزيائي (Physical Barrier).
- الطلاءات العضوية: مثل الإيبوكسي والبولي يوريثان.
 - الطلاءات المعدنية: مثل الجلفنة (طلاء الحديد بالزنك) حيث توفر حماية مزدوجة (حاجز + حماية جلفانية).
 - الطلاء الكهربائي (Electroplating): ترسيب معادن نبيلة (مثل الكروم أو القصدير) على أسطح المعادن الأساسية (Broomfield, 2007).

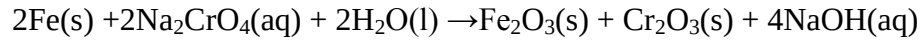
٣. الحماية المصعدية (Anodic Protection)

لحماية جسم معدني من التآكل يتم توصيل أنود تضحية مصنوع من الزنك أو المغنيسيوم أو سبيكة الألمنيوم. في الواقع، يتم إنتاج خلية جلفانية قصيرة الدائرة، حيث يكون الجسم المحمي الكاثود (أي أن الأكسجين يُختزل)، والمعدن الأكثر نشاطاً يتأكسد.

على سبيل المثال، انظر إلى جهد التآكل للزنك. بما أن جهد الاختزال لزنك (II) هو -٠.٧٦ فولت، (افترضاً أن الحركية متشابهة)، فإن جهد التآكل الخاص به سيكون حوالي ٠.٣ فولت أكثر سلبية من الحديد. إذا كانت المعادن على اتصال كهربائي، فإن جهد السطح للحديد سيكون أكثر سلبية. وفقاً للشكل ٨ من مخطط تافل، فإن انحرافاً سلبياً بمقدار ٠.٣ فولت يجب أن يقلل من معدل أكسدة المعدن بمقدار خمس قوى من ١٠.

وكما يوحي الاسم، فإن أنود التضحية تتآكل ويجب استبدالها من وقت لآخر. المادة المثالية لأنود لها بعض الخمول حتى يكون معدل التآكل منخفضاً، لكن أنوداً خاملاً تماماً لن يوفر حماية على الإطلاق؛ لذلك، يجب أن يُصنع الألومنيوم من سبيكة (مع المغنيسيوم، على سبيل المثال) لزيادة معدل تأكلها. تُستخدم الأنودات التضحية بشكل شائع لحماية هياكل السفن، والأنابيب، ومنصات حفر آبار النفط من التآكل البيئي.

يعطي المعالجة السطحية بالكرومات حماية من التآكل من خلال جعل السطح المعدني أنودياً، وعلى أمل أن يكون خاملاً. الاتصال مع أنود التضحية يجعل السطح المحمي كاثودياً، وبالتالي يبطئ معدل إذابة المعدن. يمكن استخدام أي من هذين النهجين إذا أضفنا إلكتروليت غير فعال والسيطرة على جهد السطح باستخدام جهاز بوتميوستات. يبدو أن هذا النهج يُستخدم فقط في المختبر، لكنه في الواقع يُستخدم في بعض التطبيقات، مثل حماية هياكل السفن. تعتمد هذه الطريقة الحديثة على معالجة سطح المعدن بمحلول كيميائي (مثل كرومات الصوديوم Na_2CrO_4) لتكوين طبقة أكسيد منيعة (Impervious). التفاعل الكيميائي:



تؤدي هذه الأكاسيد المتكونة على السطح إلى تثبيط أي أكسدة جوية لاحقة.

وعلى عكس الحماية الكاثودية، تستخدم الحماية الأنودية (Anodic Protection) مع المعادن التي تمتلك "خاصية الخمول" (مثل الفولاذ المقاوم للصدأ والتيتانيوم في أوساط معينة كالأسيد).

- **الميكانيكية:** يتم رفع جهد المعدن باستخدام جهاز "البوتنشيوستات" (Potentiostat) ليدخل في منطقة الخمول (Passivity). يؤدي ذلك لتكوين طبقة أكسيد رقيقة جداً وعازلة تمنع التآكل.
- **المميزات:** تستهلك تياراً قليلاً جداً مقارنة بالكاثودية، لكنها تتطلب رقابة دقيقة لأن أي انحراف في الجهد قد يلقي بالمعدن في منطقة التآكل النشط (Jones, 1996).

٤. الحماية الكاثودية (Cathodic Protection)

تعتمد الحماية من التآكل بشكل أساسي على التحكم في "الخلايا الكهروميكانيكية". فإما أن نقوم بإزاحة جهد المعدن إلى منطقة الحصانة، أو بناء حاجز مادي، أو تعديل كيمياء الوسط المحيط. وتعتبر الحماية الكاثودية التقنية الأكثر استخداماً لحماية الأنابيب المدفونة، السفن، والمنصات البحرية. تعتمد فكرتها على جعل المعدن المراد حمايته (مثل الحديد) "كاثوداً" بالكامل في خلية التآكل (Peabody, 2001).

تتم بإجبار المعدن المراد حمايته على أن يكون "كاثوداً" في الخلية.

- **الأنودات التضحية (Sacrificial Anodes):** ربط المعدن بمعدن أكثر نشاطاً (مثل المغنيسيوم لحماية الحديد).

- **التيار المطبوع (Impressed Current):** استخدام مصدر تيار خارجي (Roberge, 2008).

كما تتم هذه الحماية بطريقتين:

أ. طريقة الأنود التضحية (Sacrificial Anode CP)

يتم ربط المعدن (الحديد مثلاً) بمعدن أكثر نشاطاً (أقل نبلاً) مثل المغنيسيوم أو الزنك أو الألومنيوم.

- **الميكانيكية:** يعمل المعدن المضاف كأنود ويُستهلك (يُضحي بنفسه) بدلاً من الحديد.
- **التفاعل:** يميل المعدن المضحي للأكسدة: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ ، وتنتقل هذه الإلكترونات للحديد لتعزيز تفاعل الاختزال على سطحه (Uhlig & Revie, 2008).

ب. طريقة التيار المطبوع (Impressed Current CP)

تستخدم في الهياكل الضخمة حيث لا تكفي الأنودات المضحية. يتم توصيل الهيكل بالقطب السالب لمصدر تيار مستمر (DC)، بينما يُوصل القطب الموجب بأنودات خاملة (مثل الجرافيت أو التيتانيوم المطلي بالبلاتين).

- **الميكانيكية:** يُجبر التيار الخارجي الإلكترونات على التدفق إلى المعدن، مما يحافظ على جهده في "منطقة

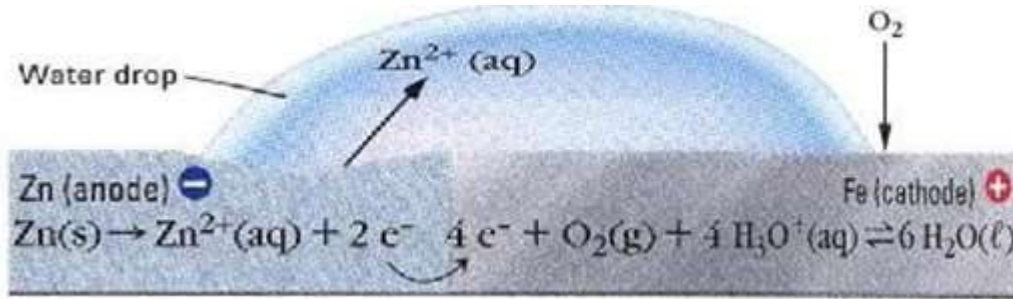
الحصانة" (Immunity Zone) وفق مخطط بوربيه (Roberge, 2008).

تعد الحماية الكاثودية من أهم الطرق، وتقوم على إجبار المعدن المراد حمايته (مثل الحديد) ليصبح **مهبطاً (Cathode)** بدلاً من كونه مصعداً.

أ- الجلفنة (Galvanizing):

تتم بتغطية الحديد بطبقة من الخارصين (الزنك). وبما أن جهد اختزال الخارصين ($E^\circ = -0.76V$) أكثر سالبية من الحديد ($E^\circ = -0.45V$)، فإن الخارصين يتأكسد أولاً.

- **المصعد التضحيي (Sacrificial Anode):** يعمل الزنك كمصعد يضحي بنفسه لحماية الحديد.
- **حماية ذاتية:** عند تآكل الزنك، يتكون غشاء غير قابل للذوبان من $Zn(OH)_2$ يحمي السطح. حتى لو خُدشت الطبقة، يظل الحديد محمياً لأن الزنك سيختزل أي أيونات حديد (Fe^{+2}) تعود لصورتها المعدنية (Fe).

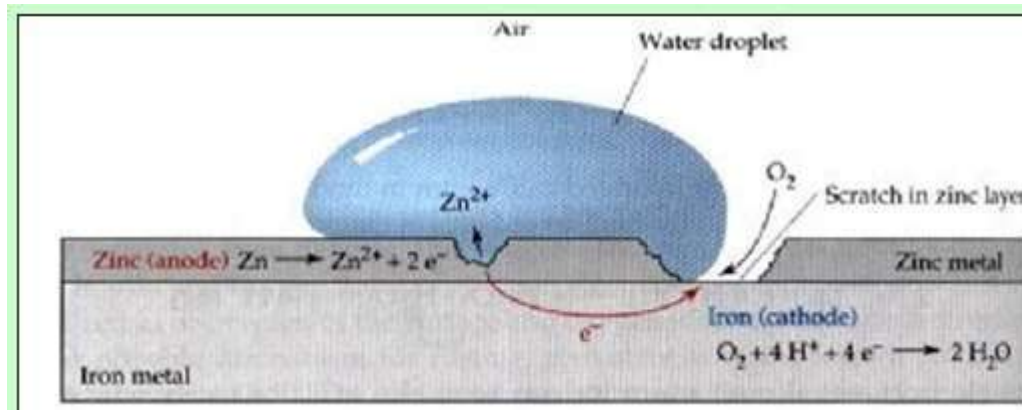
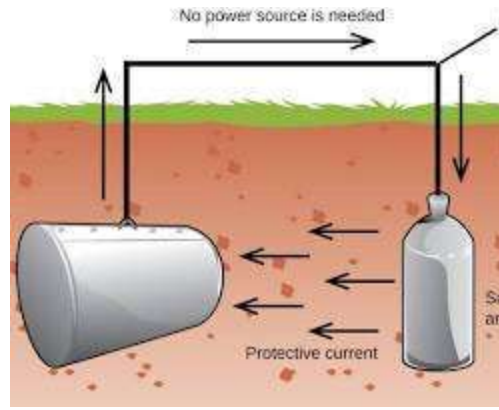


الشكل (15): الحماية المهبطة للأجسام الحديدية (الجلفنة)

الوصف: يوضح هذا الشكل المبدأ الأساسي لحماية الحديد باستخدام طبقة من معدن آخر. يتم تغطية الحديد (المعدن المراد حمايته) بطبقة رقيقة من الزنك.

الشرح العلمي:

- **سهولة الأكسدة:** الزنك معدن يميل للأكسدة (فقدان الإلكترونات) بشكل أسهل من الحديد.
- **توزيع الأدوار:** بفضل هذا الالتصاق، يقوم الزنك بدور **المصعد (Anode)**، بينما يُجبر الحديد على أن يصبح **المهبط (Cathode)**.
- **النتيجة:** بما أن التآكل (الأكسدة) يحدث دائماً عند المصعد، فإن الزنك هو من يتآكل، مما يمنع وصول التآكل إلى جسم الحديد ويحافظ على سلامته.

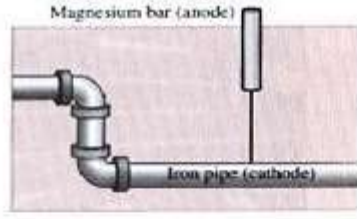


الشكل (١٦): آلية الحماية الذاتية حتى عند تعرض السطح للخدش

الوصف: يوضح هذا الشكل ميزة فريدة للجلفنة بالزنك؛ حيث تستمر الحماية حتى لو تعرضت الطبقة الخارجية لخدش ميكانيكي كشف جزءاً من الحديد تحتها.

الشرح العلمي:

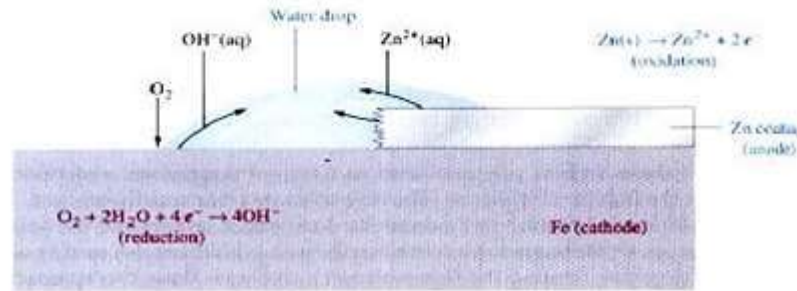
- **تكوين خلية كلفانية دقيقة:** عند سقوط قطرة ماء (تعمل كإلكتروليت) فوق منطقة الخدش، تنشأ فوراً "خلية كلفانية" مجهرية تتكون من:
 ١. **الزنك (المصعد):** حيث يفقد إلكتروناته ويتأكسد.
 ٢. **الحديد (المهبط):** حيث تهجر إليه الإلكترونات.
 ٣. **قطرة الماء (الإلكتروليت):** الوسط الذي يسمح بانتقال الأيونات.
- **التفاعل الكيميائي:** يُختزل الأكسجين عند الكاثود (الحديد)، بينما يتأكسد الزنك عند الأنود.
- **النتيجة النهائية:** يضحي الزنك بنفسه كيميائياً لحماية الحديد، فبدلاً من أن يصدأ الحديد المكشوف، يستمر الزنك المحيط به في التآكل نيابة عنه، مما يوفر حماية مستمرة وموثوقة.



(a)



(b)



(c)

الشكل (17): تطبيقات عملية للحماية المهبطية

- (أ) الأنابيب المدفونة (Fig 17a): يتم توصيل أنابيب الحديد تحت الأرض بقضبان من المغنيسيوم أو الزنك. تتأكسد هذه القضبان (كمصعد تضحوي) بدلاً من الأنابيب، ويتم استبدالها دورياً.
- (ب) هياكل السفن (Fig 17b): تُثبت كتل من التيتانيوم المطلي بالبلاطين أو قطع من الزنك على هيكل السفينة الفولاذي. في مياه البحر المالحة، تصبح هذه الكتل هي المصعد، ويبقى جسم السفينة (الكاثود) محمياً من التآكل.
- (ج) الجلفنة المستمرة (Fig 17c): تظل الجلفنة فعالة طالما هناك اتصال كهربائي بين المعدنين، حيث يفضل الأكسجين التفاعل مع المعدن الأكثر نشاطاً.

الحماية المهبطية (Cathodic Protection) بالتوصيل

لا يشترط في الحماية المهبطية طلاء المعدن بالكامل (كما في الجلفنة)، بل يمكن حماية منشآت ضخمة بمجرد توصيلها كهربائياً بمعدن أكثر نشاطاً.

١. آلية العمل (تطبيقات عملية):

- أنابيب النفط والغاز تحت الأرض (Underground Pipelines): يتم توصيل الأنابيب الفولاذي بسلك معزول ينتهي بقضيب من المغنيسيوم مدفون في التربة.

• خزانات الوقود (Storage Tanks): تُوصَل بكتل من معادن نشطة.

• السفن والجسور: تعتمد نفس المبدأ لحماية الهياكل المغمورة.

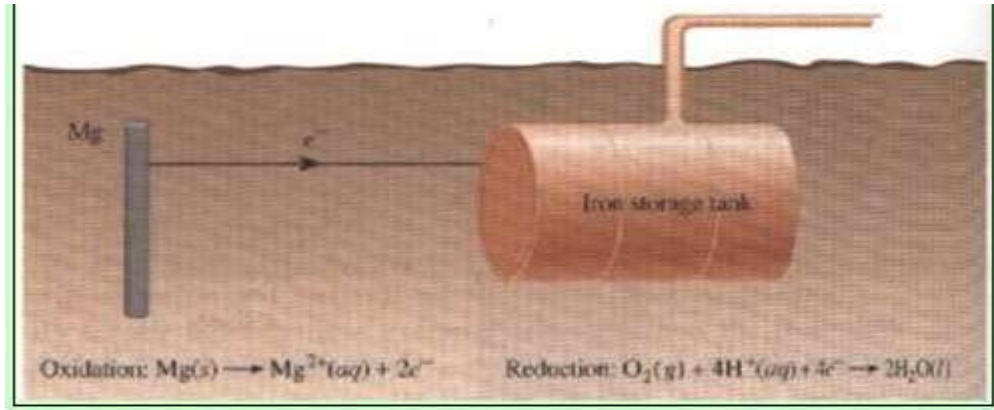
٢. لماذا المغنيسيوم؟

يعمل المغنيسيوم كـ **مصعد تضحيوي (Sacrificial Anode)** لأنه يمتلك جهد أكسدة عالي جداً ($E^\circ = 2.37V$) مقارنة بالحديد. في هذه الخلية الجلفانية:

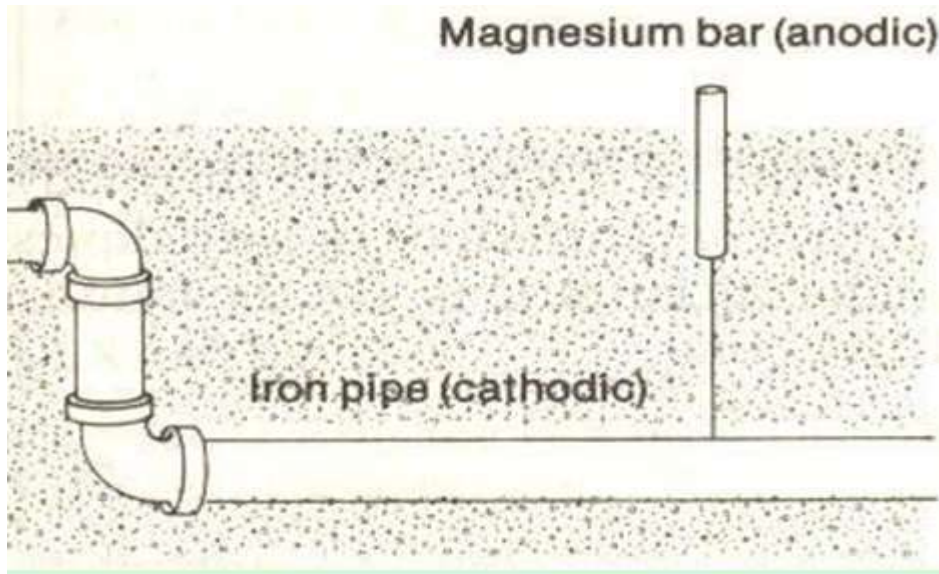
- **المصعد (Anode):** المغنيسيوم (يتأكسد ويتآكل بدلاً من الحديد).
- **المهبط (Cathode):** أنبوب الحديد (يبقى محمياً ولا يفقد إلكتروناته).
- **الإلكتروليت:** التربة الرطبة التي تسمح بمرور الأيونات.

تفاعلات الخلية:

- تفاعل المصعد (أكسدة المغنيسيوم): $Mg(s) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + 2e^-$
- تفاعل المهبط (اختزال الأكسجين في وسط حمضي/رطب): $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$



الشكل (١٨): يوضح حماية خزان حديدي مدفون. تلاحظ أن المغنيسيوم هو الوحيد الذي يستهلك ويختفي بمرور الوقت، لذلك يسمى "المصعد التضحيي"، ويجب استبداله دورياً لضمان استمرار الحماية.



الشكل (١٩): يظهر بوضوح كيف يحمي قضيب المغنيسيوم أو الزنك خط أنابيب حديدي طويل بمجرد وجود اتصال كهربائي بينهما.

ظاهرة الخمول (Passivity) وانكسارها

تعتبر ظاهرة الخمول من أهم طرق الحماية الطبيعية. بعض المعادن مثل الكروم والتيتانيوم والنيكل تشكل طبقة أكسيد رقيقة جداً (نانومترية) لكنها شديدة الالتصاق والمقاومة.

منحنى الاستقطاب الأنودي للمعادن الخاملة: يظهر المنحنى زيادة في التيار مع الجهد، ثم انخفاضاً مفاجئاً وحاداً عند الوصول إلى "جهد التخميل"، حيث يهبط التيار إلى قيم ضئيلة جداً تسمى "تيار الخمول" (ipass) (Marcus, 2011).

- **خطر انكسار الخمول:** إذا وجد أيون الكلوريد (Cl^-)، فإنه يهاجم النقاط الضعيفة في هذه الطبقة مما يسبب "التآكل النقري" الذي شرحناه سابقاً.

فلسفة التآكل

منع التآكل هو صراع مع الديناميكا الحرارية؛ فبينما تحاول المعادن العودة لحالتها الطبيعية، نستخدم المثبطات، الطلاء، والحماية المهبطية (المصعد التضخوي) لإطالة عمر منشأتنا والحفاظ على سلامة الأرواح والممتلكات. التآكل ليس مجرد مشكلة تقنية، بل هو صراع كوني تقوده قوانين الطبيعة:

١. **العودة إلى الأصل:** المعادن في الطبيعة توجد في صورة "مركبات" مستقرة. الإنسان يمنحها "طاقة" لاستخلاصها في صورة "عناصر حرة" (مثل الحديد النقي).
٢. **حتمية القانون الثاني للديناميكا الحرارية:** يميل كل شيء في الكون للوصول إلى أدنى مستوى طاقة ممكن. لذا، فإن المعدن الحر (ذو الطاقة العالية) يسعى تلقائياً للعودة إلى حالته "الاتحادية" المستقرة (ذات الطاقة المنخفضة).
٣. **التآكل كاسترداد طبيعي:** يمكننا القول إن الطبيعة، بقدر الله، تسترد عبر التآكل ما انتزعته الإنسان منها من فلزات باستخدام الطاقة.

خلاصة مهندس كيميائي:

سواء كنت تتعامل مع "شفرة حلاقة" صغيرة أو "ناطحة سحاب" عملاقة، فإن فهمك للخواص التآكلية لا يقل أهمية عن فهمك للخواص الميكانيكية. المنشأ المعدني يبقى آمناً طالما استطعنا "تأخير" عودته إلى الطبيعة باستخدام تقنيات الحماية التي درسناها.

١٧.٥ تقنيات قياس ومراقبة التآكل (التدقيق المختبري والميداني) (Corrosion)

(Measurement and Monitoring Techniques)

تتنوع طرق القياس من الاختبارات الفيزيائية البسيطة إلى التحليل الطيفي والكهربي المعقد، وتصنف عادة إلى طرق "تدميرية" (Destructive) وطرق "غير تدميرية" (Non-destructive).

١. طريقة فقدان الوزن (Weight Loss Method - Gravimetric)

- تعد أقدم وأبسط الطرق، وهي المرجع الأساسي لمعايرة باقي الطرق.
- **الآلية:** يتم وضع عينة معدنية (Coupon) معلومة الوزن والأبعاد في الوسط الأكل لفترة زمنية محددة، ثم يتم تنظيف نواتج التآكل كيميائياً وإعادة وزنها.

- **المعادلة:** يتم حساب معدل التآكل (CR) كالتالي:

$$CR = A \cdot T \cdot \rho K \cdot W$$

حيث W فقدان الوزن، A المساحة، T الزمن، و ρ كثافة المعدن.

- **العيوب:** تعطي متوسط معدل التآكل عبر الزمن ولا تكشف عن التآكل النقري الموضعي (Fontana, 1986).

٢. تقنيات الاستقطاب الكهرومغناطيسي (Electrochemical Techniques)

تتميز هذه الطرق بالسرعة الفائقة، حيث يمكن الحصول على النتائج في دقائق بدلاً من أسابيع.

أ. مقاومة الاستقطاب الخطي (Linear Polarization Resistance - LPR)

تعتمد على تطبيق جهد صغير جداً ($\pm 10-20$ mV) حول جهد التآكل (E_{corr}).

- **الميكانيكية:** يتم قياس "مقاومة الاستقطاب" (R_p). هناك علاقة عكسية بين هذه المقاومة ومعدل التآكل؛ فكلما كانت المقاومة عالية، كان التآكل بطيئاً (Geary, 1957 & Stern).

- **المعادلة:** $R_p B = i_{corr}$ (حيث B ثابت نافل).

ب. تحليل المعاوقة الكهرومغناطيسية (Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS)

من أكثر التقنيات تقدماً وعمقاً. يتم تطبيق تيار متردد (AC) بترددات مختلفة.

- **التحليل:** تسمح هذه التقنية بفصل العمليات التي تحدث عند السطح، مثل سعة الطبقة المزدوجة (Double Layer Capacitance) ومقاومة انتقال الشحنة، مما يساعد في فهم كفاءة المثبطات والطلاءات بدقة نانوية (Faulkner, 2001 & Bard).

٣. تقنيات المراقبة الميدانية الحديثة (Field Monitoring)

في المصانع والمنشآت الكبرى، نحتاج لمراقبة لحظية (Real-time):

١. **المجسات الكهربائية (ER Probes):** تعتمد على قياس التغير في المقاومة الكهربائية لسلك معدني مع تأكله (نقص سمكه).

٢. **الضجيج الكهرومغناطيسي (Electrochemical Noise):** قياس التذبذبات العشوائية الصغيرة في الجهد والتيار، وهي فعالة جداً في الكشف المبكر عن "التآكل النقري" قبل حدوث الكارثة (Roberge, 2008).

٣. **الاختبارات فوق الصوتية (Ultrasonic Testing):** لقياس نقص سماكة جدران الأنابيب والخزانات دون الحاجة لإيقاف العمل.

٤. تحليل السطح (Surface Analysis Techniques)

بعد حدوث التآكل، يتم فحص العينات باستخدام مجهر إلكتروني ماسح (SEM) مجهز بـ (EDX) لمعرفة التركيب الكيميائي لنواتج التآكل وتحديد العناصر المسببة له (مثل الكلور أو الكبريت) (Marcus, 2011).

خلاصة الفصل: ترويض الكيمياء من أجل الاستدامة (Conclusion: Taming Chemistry) (for Sustainability)

في نهاية هذا الفصل، ندرك أن التآكل ليس قدراً محتوماً لا يمكن دفعه، بل هو ظاهرة محكومة بقوانين دقيقة يمكن قياسها، التنبؤ بها، ومن ثم السيطرة عليها. لقد انتقلنا من فهم ديناميكا التآكل عبر مخططات "بوربيه" التي رسمت لنا حدود المستحيل والممكن، إلى حركية التآكل عبر منحنيات "تافل" التي علمتنا أن الزمن والسرعة هما المتغيران اللذان نصنعهما نحن عبر العوازل والمثبطات (Revie, 2008 & Uhlig). إن استراتيجيات الحماية التي استعرضناها—من الحماية الكاثودية التي تضحي بمعدن لينجو آخر، إلى الحماية الأنودية التي تبني دروعاً نانوية من الأكاسيد—تمثل قمة الذكاء البشري في توظيف الكيمياء الكهربائية. إن التحدي القادم لا يكمن فقط في منع التآكل، بل في ابتكار طرق حماية صديقة للبيئة (Green Inhibitors) تضمن استدامة الموارد البشرية دون الإضرار بالنظم البيئية (Sastri, 2011). يبقى التآكل تذكيراً دائماً للكيميائي المهندس بأن كل ما يُبنى يميل للزوال، وأن دورنا هو الحفاظ على توازن دقيق بين طموح البناء وقوى الفناء الكيميائي.

قائمة المراجع (References)

- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2nd ed.). New York: John Wiley & Sons.
- Broomfield, J. P. (2007). *Corrosion of Steel in Concrete: Understanding, Investigation and Repair* (2nd ed.). London: Taylor & Francis.
- Fontana, M. G. (1986). *Corrosion Engineering* (3rd ed.). New York: McGraw-Hill Education.
- Jones, D. A. (1996). *Principles and Prevention of Corrosion* (2nd ed.). Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall (Pearson).
- Kaushik, N. (2014). *Scientific Analysis of Metallic Corrosion and Essentials of Corrosion Control*. International Journal of Engineering Research.
- Marcus, P. (2011). *Surface Analysis and Corrosion*. Boca Raton, FL: CRC Press (Wiley).
- Papavinasam, S. (2013). *Corrosion Control in the Oil and Gas Industry*. Oxford: Elsevier (Gulf Professional Publishing).
- Peabody, A. W. (2001). *Control of Pipeline Corrosion* (2nd ed.). Houston, TX: NACE International.
- Pourbaix, M. (1974). *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions* (2nd ed.). Houston, TX: National Association of Corrosion Engineers (NACE).
- Roberge, P. R. (2008). *Corrosion Engineering: Principles and Practice*. New York: McGraw-Hill Professional.
- Sastri, V. S. (2011). *Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.
- Stern, M., & Geary, A. L. (1957). *Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves*. Journal of The Electrochemical Society, 104(1), 56-63.
- Uhlig, H. H., & Revie, R. W. (2008). *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering* (4th ed.). Hoboken, NJ: Wiley-Interscience.

- **Stern, M., & Geary, A. L. (1957).** Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. *Journal of The Electrochemical Society*.
 - **Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001).** *Electrochemical Methods*. Wiley.
-



الكيمياء الكهربية في
الأماكن الدقيقة والواجهات
البيئية المستحدثة

**ELECTROCHEMISTRY
IN SMALL PLACES
AND AT NOVEL
INTERFACES**

الفصل الثامن عشر (18) CHAPTER

الكيمياء الكهربائية في الأماكن الدقيقة والواجهات البينية المستحدثة

ELECTROCHEMISTRY IN SMALL PLACES AND AT NOVEL INTERFACES

١٨.١ الكيمياء الكهربائية داخل وعلى الخلايا البيولوجية المفردة

١٨.١.١ الكيمياء الكهربائية عند الواجهة البينية بين غشاء الخلية والمحلول

في الطبيعة، يُعتقد أن الخلايا الإفرازية تقوم بتحرير المرسلات الكيميائية (Chemical messengers) إلى الوسط خارج الخلوي عبر عملية تُعرف باسم "الإخراج الخلوي" (Exocytosis). تُفرز العديد من المواد المختلفة، والتي يمكن الكشف عنها كهرومغناطيسياً، من أنواع متنوعة من الخلايا بواسطة هذه العملية. يُعد التحرير الكيميائي بواسطة الإخراج الخلوي عملية معقدة تتضمن اندماج حويصلة (Vesicle) محاطة بغشاء ومملوءة بمرسل كيميائي مع الغشاء البلازمي للخلية (كما يظهر في الشكل A١).

يتم تحفيز هذه العملية عن طريق سلسلة من العمليات الكيميائية الحيوية (Biochemical cascades) التي تخضع لدراسات مكثفة من قبل مجموعات بحثية عديدة^(٢٦). وتعد ظاهرة "إزالة الاستقطاب" (Depolarization) للغشاء البلازمي وارتفاع مستويات الكالسيوم داخل الخلايا من العلامات المميزة لبدء عملية الإخراج الخلوي.

تقنيات الكشف الكهرومغناطيسي

يتم إجراء الكشف الكهرومغناطيسي لعملية الإخراج الخلوي من الخلايا المفردة والمعزولة عادةً باستخدام نمط

الأمبيرومتر (Amperometric) أو الفولتامتر (Voltammetric).

- الآلية التجريبية: يتم ذلك بوضع قطب مجهري من ألياف الكربون (Carbon fiber microelectrode - CFE) عند سطح الخلية باستخدام أداة دقيقة للمناولة (Micromanipulation).
- في تجارب الأمبيرومترية: يتم تثبيت القطب عند جهد ثابت كافٍ لأكسدة الجزيئات المتحررة بشكل محدود بالانتشار (Diffusion-limited fashion).
- النتائج: يظهر المخطط الناتج (التيار مقابل الزمن) نبضة تيار عابرة (Current transient) مميزة تقابل عملية التحرير ثم الأكسدة اللاحقة لمحتويات حويصلة واحدة (الشكل B١).

⁴²⁶ Monck, J. R.; Fernandez, J. M. The Exocytotic Fusion Pore. *Neuron* 1994, 12 (4), 707–716

التحليل الكمي والنوعي

من خلال مكاملة نبضة التيار العابرة، يمكن عبر قانون فاراداي (Faraday's Law) تحديد عدد جزيئات الناقل العصبي المتحررة في كل حدث:

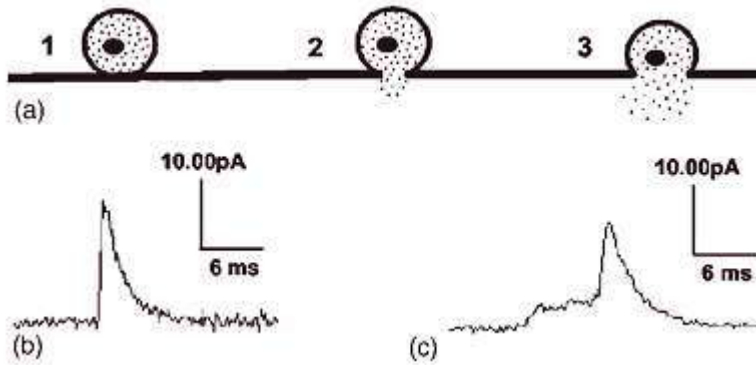
$$N = Q/nF$$

حيث:

- N : عدد المولات المكتشفة. Q : الشحنة الناتجة عن مكاملة نبضة التيار. n : عدد الإلكترونات المنقولة في تفاعل الأكسدة. F : ثابت فاراداي.

باستخدام تقنية فولتامتريّة المسح الدوري السريع (Fast scan cyclic voltammetry) مع طرح الخلفية، يمكن تحديد نوع الناقل العصبي وتركيزه عند سطح القطب كدالة في الزمن^(٤٢٧).

الشكل (١):



- (A): تمثيل تخطيطي لحويصلة مملوءة بناقل عصبي تندمج مع الغشاء البلازمي وتطلق محتوياتها.

- (B): "قمة" أمبيرومترية مسجلة من خلية (PC12) أثناء خضوعها لعملية الإخراج الخلوي.
- (C): قمة أمبيرومترية تعرض ما يسمى بـ "القدم" (Foot)، والتي تشير إلى تسرب الناقل العصبي عبر مسام الاندماج (Fusion pore).

تطبيقات أخرى ومجالات حديثة

بالإضافة إلى الإخراج الخلوي للنواقل العصبية، يمكن مراقبة عمليات كيميائية أخرى كهرومغناطيسياً، تشمل:

١. تحرير الإنسولين من خلايا البنكرياس^(٤٢٨).
٢. مراقبة التنفس الخلوي^(٤٢٩).
٣. تدفق الأدوية من الخلايا (Drug efflux).
٤. تحديد محتوى الكوليسترول في الغشاء البلازمي لخلية مفردة^(٤٣٠).

⁴²⁷ Pihel, K.; Schroeder, T. J.; Wightman, R. M. Rapid and Selective Cyclic Voltammetric Measurements of Epinephrine and Norepinephrine as a Method to Measure Exocytosis from Single Adrenal Medullary Cells. *Anal. Chem.* **1994**, 66 (24), 4532–4537

⁴²⁸ Finnegan, J. M.; Pihel, K.; Cahill, P. S.; Huang, L.; Zerby, S. E.; Ewing, A. G.; Kennedy, R. T.; Wightman, R. M. Vesicular Polyenes as Probes of Exocytosis. *J. Neurochem.* **1996**, 66 (5), 1914–1923

⁴²⁹ Shiku, H.; Shiraishi, T.; Aoyagi, S.; Utsumi, Y.; Matsudaira, M.; Abe, H.; Hoshi, H.; Kasai, S.; Ohya, H.; Matsue, T. Respiration Measurements of Single Bovine Embryos by Scanning Electrochemical Microscopy. *Anal. Chim. Acta* **2004**, 522 (1), 51–58.

حديثاً، تم استخدام مجهر الكيمياء الكهربائية الماسح (SECM) (انظر الفصل ١٢) لاستكشاف النشاط الخلوي فيما يتعلق بالجزيئات النشطة كهرومغناطيسياً عند الواجهة البينية بين غشاء الخلية والمحلول .

١٨.١.١.١ الكشف عن تحرر الأمينات الحيوية (Biogenic Amines)

تتميز مجموعة من المرسلات الكيميائية التي تفرزها الخلايا العصبية، وخلايا الغدد الصماء العصبية، وخلايا الاستجابة المناعية بأنها نشطة كهرومغناطيسياً. وتشمل هذه المجموعة: الدوبامين، الإبينفرين (الأدرينالين)، النورإبينفرين، والسيروتونين؛ حيث يمكن أكسدة جميع هذه المواد عند جهود كهربائية متوسطة. بدأ تطوير الطرق الكهرومغناطيسية للكشف عن النواقل العصبية بأعمال "آدامز" (٤٣١)، وتطور الأمر حتى أصبح من الممكن الآن الكشف عن تحرر النواقل العصبية من حويصلة واحدة منفردة، كما أثبت "ويتمان" ومعاونوه (٤٣٢). التجربة الرائدة (ويتمان):

- الأدوات: تم استخدام قطب مجهري (UME) من ألياف الكربون بقطر $5\mu\text{m}$.
- المنهجية: وُضع القطب بجوار خلية "كروماتين" معزولة من غدة كظرية لبقرة، ثم حُفرت الخلية لإفراز النواقل العصبية بوسائل كيميائية أو ميكانيكية.
- النتائج: تم رصد نبضات تيار فردية عابرة ناتجة عن تحرر ما يقرب من ٥ أتومول (attomoles) من الكاتيكولامين، بدقة زمنية تصل إلى مستوى الملي ثانية. كانت هذه النتائج بالغة الأهمية لأنها شكلت أول دليل قاطع على أن نبضات التيار المسجلة من الخلايا المحفزة تقابل المحتوى القابل للأكسدة المتحرر من حويصلة واحدة فقط.

آفاق الكشف: من "الأتومول" إلى "الزيبتومول"

- بينما تفرز خلايا الكروماتين الكظرية حوالي ٥ أتومول، سعى الباحثون للكشف عن كميات أصغر بكثير:
١. مستوى الزيبتومول (Zeptomole): حقق "تشن" ومعاونوه (٤٣٣) أول اختراق في هذا المجال بالكشف الأمبيرومترى عن الدوبامين أثناء الإخراج الخلوي في خلايا (PC12). وجدوا أن الحويصلة الواحدة تحتوي في المتوسط على ١٩٠ زيبتومول من الكاتيكولامين.
 ٢. حساب التركيز: بالاستناد إلى بيانات المجهر الإلكتروني التي قدرت نصف قطر الحويصلة بـ 74nm ، قُدر تركيز الكاتيكولامين داخل الحويصلة بـ 0.11M . وقد وصل حد الكشف (LOD) في هذه التقنية إلى ٣١ زيبتومول، وهو المدى المطلوب للكشف عن الإخراج الخلوي في الخلايا العصبية للثدييات (التي تحتوي ما بين ١.٨ و ٩٦.٤ زيبتومول).

⁴³⁰ Devadoss, A.; Burgess, J. D. Rapid Measurement of Metabolite Efflux from Single Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (33), 10214–10215

⁴³¹ Adams, R. N. Probing Brain Chemistry with Electroactive Microelectrodes. *Anal. Chem.* **1976**, 48 (14), 1126A–1138A.

⁴³² Wightman, R. M.; Jankowski, J. A.; Kennedy, R. T.; Kawagoe, K. T.; Schroeder, T. J.; Leszczyszyn, D. J.; Near, J. A.; Diliberto, E. J., Jr.; Viveros, O. H. Temporally Resolved Catecholamine Spikes from Single Adrenal Medullary Cells. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1991**, 88 (23), 10754–10758

⁴³³ Chen, T. K.; Luo, G.; Ewing, A. G. Amperometric Monitoring of Stimulated Catecholamine Release from Single PC12 Cells at the Zeptomole Level. *Anal. Chem.* **1994**, 66 (19), 3031–3035.

٣. أصغر الكميات المسجلة: تم رصدها في خلايا "ريتزيوس" للعلق الطبي، حيث كشف الباحثان "برونز" و"جان" عن وجود مجتمعين من الحويصلات (صغيرة وكبيرة)؛ بلغ متوسط مساحة نبضة التيار للحويصلات الصغيرة 3.0 fC (فيتمو كولوم) وبعرض زمني قدره 595µs.

مراحل الإخراج الخلوي ومسام الاندماج (The Fusion Pore)

كانت تقارير "تشو" و"ألفاريز دي توليدو" من بين الأوائل الذين وصفوا الكشف الكهرومغناطيسي لمراحل متقطعة من الإخراج الخلوي، وتحديدًا تحرر المرسل الكيميائي عبر مسام الاندماج (Fusion Pore).

- **ظاهرة القدم (The "Foot"):** يتشكل مسام الاندماج فور اندماج الحويصلة مع الغشاء البلازمي، حيث يبدأ المرسل الذائب في الانتشار عبر المسام، مما ينتج عنه ارتفاع طفيف في التيار يُسمى "القدم" (Foot) يسبق نبضة التيار الرئيسية (الشكل C١).
- **الوميض (Flicker):** تم رصد فتح وغلق المسام بسرعة، وهي ظاهرة تُعرف بالوميض. ويُعتقد أن الخلايا العصبية الدوبامينية تنظم كمية الدوبامين المتحرر عبر التحكم في معدل هذا الوميض وعدد مراته في كل حدث إخراج.

الدقة المكانية والمواقع النشطة

استغلت مجموعة "ويتمان" و"إيوينج" الأبعاد الدقيقة للأقطاب المجهرية لاستكشاف مناطق الإفراز على سطح الخلايا:

- **خلايا PC12 المتميزة:** أظهرت التجارب أن حجم المحتوى المتحرر من "العقيدات العصبية" (varicose neurites) لا يختلف عن الخلايا غير المتميزة، مع غياب أحداث الإخراج في جسم الخلية المعالجة بعامل النمو العصبي (NGF).
- **المسح المزدوج:** استخدم "شرودر" قطباً مجهرياً بقطر 1µm (محفور بالذهب) للحصول على دقة مكانية أعلى، مما سمح بوضع قطبين في وقت واحد على الخلية. أثبتت هذه التجارب وجود مناطق محددة وثابتة للإخراج الخلوي زمنياً، بينما توجد مناطق أخرى "خاملة" لا يحدث فيها أي تحرر للمواد، وتظل هذه المواقع ثابتة لعدة دقائق.

التمييز بين الجزيئات المفرزة والمشاركة في الإفراز (Corelease)

تُعرف أنواع معينة من الخلايا، ولا سيما خلايا الكروماتين والخلايا الصارية (Mast cells)، بقدرتها على تخليق وإفراز أكثر من نوع من الجزيئات المرسل.

- **خلايا الكروماتين:** تفرز الإبينفرين والنورإبينفرين.
 - **الخلايا الصارية:** تفرز السيروتونين والهستامين.
- في دراسة أجراها "بيهيل" ومعاونوه لتحديد ما إذا كان الإفراز المشترك يحدث في خلايا الكروماتين، استُخدمت تقنية فولتامترية المسح الدوري السريع بمعدل مسح عالٍ جداً (800s/V). تم توسيع حدود مسح الجهد للتمييز بين الإبينفرين والنورإبينفرين؛ حيث يظهر للإبينفرين موجة أكسدة ثانية عند جهود موجبة عالية ناتجة عن تحول "إبينفرين أورثو-كينون" إلى صيغة "الإيمين".

النتيجة: أظهرت الدراسة أن غالبية خلايا الكروماتين تفرز إما إيبينفرين أو نورإيبينفرين بشكل منفصل، بينما تفرز ١٧% من الخلايا كلاهما، ووجد أن كل حويصلة إفرازية تحتوي عادةً على نوع واحد فقط منهما. أما في الخلايا الصارية (خلايا الاستجابة المناعية)، فيوجد الهيستامين بوفرة أكبر بكثير من السيروتونين. وباستخدام أقطاب ألياف الكربون المعالجة كهرومغناطيسياً، أمكن رصد موجتي أكسدة للهيستامين وموجة للسيروتونين في آن واحد، مما أدى إلى استنتاج أن كلاهما يُفرزان من نفس الحويصلة في هذه الخلايا.

١٨.١.١.٢ الكشف الكهرومغناطيسي عن إفراز الإنسولين

يعد الإنسولين جزيئاً حيوياً هاماً يُفرز من خلايا بيتا (β) البنكرياسية. وبما أن الإنسولين لا يمكن اكتشافه مباشرة عند أقطاب الكربون التقليدية، يتم استخدام أقطاب معدلة كيميائياً لتحفيز أكسدة روابط الكبريتيد الثنائية (Disulfide bonds) الموجودة في جزيء الإنسولين.

تطوير الأقطاب:

١. استخدمت مجموعة "كينيدي" في البداية فيلماً رقيقاً مركباً من أكسيد الروثينيوم وسيانوروتينات.
٢. تم ترسيب الفيلم كهرومغناطيسياً عبر تدوير الجهد بين $+0.47$ و $+0.71$ V.
٣. سمح هذا النهج بالكشف الأميرومترى عن أحداث الإفراز المنفردة من خلايا بيتا البشرية والجرذان.
٤. نظراً لعدم استقرار هذا الفيلم لفترات طويلة، تم تطوير فيلم حفزي بديل من أكسيد الروثينيوم أظهر استقراراً لعدة ساعات.

نتائج هامة: أثبتت هذه الأبحاث أن السيروتونين الذي يتم تحميله في حويصلات خلايا بيتا يُفرز بشكل مشترك مع الإنسولين، كما كشفت عن وجود "تغذية راجعة إيجابية" لمستقبل الإنسولين تحفز الخلايا على إفراز المزيد منه استجابةً للمنبهات.

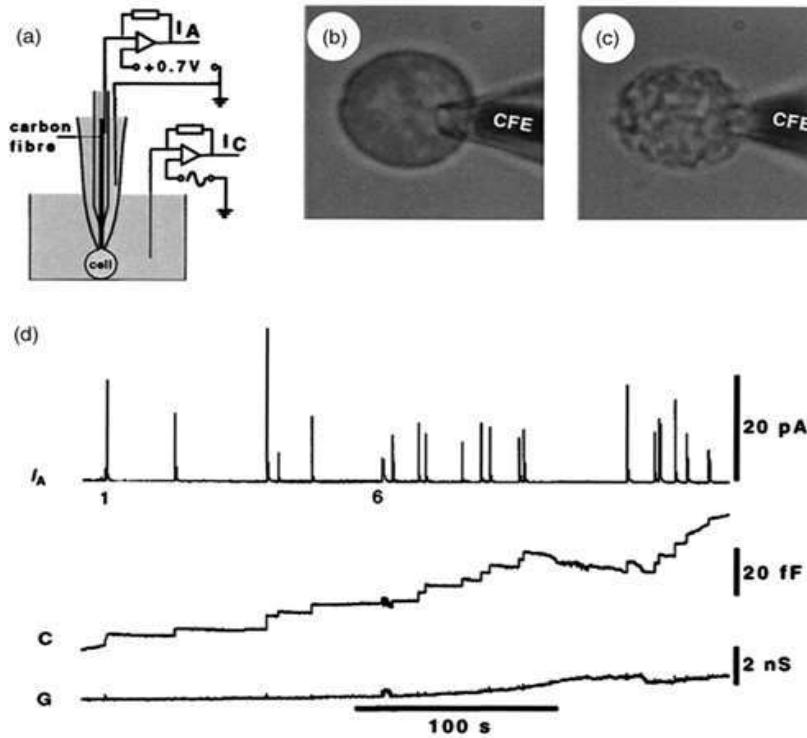
١٨.١.١.٣ القياسات المشتركة (الكهرومغناطيسية/الكهروفيزيولوجية): تقنية "Patch Amperometry"

رغم قوة الطرق الكهرومغناطيسية وحدها، إلا أن دمجها مع طرق الكهروفيزيولوجيا (مثل محبس الرقعة - Patch Clamp) يوفر معلومات أكثر تفصيلاً حول أحداث الإخراج الخلوي. تُعرف هذه التقنية الهجينة باسم "الأمبيرومترية الرقعية" (Patch Amperometry).

الآلية التجريبية: يتم إدخال ليف كربوني (كحساس كهرومغناطيسي) داخل ماصة زجاجية خاصة بتقنية "محبس الرقعة". يسمح هذا الترتيب بإجراء تجارب "محبس الجهد" (Voltage clamp) على الخلية المتصلة في نفس لحظة إجراء القياسات الكهرومغناطيسية (انظر الشكل A٢).

البيانات المستخلصة: تسمح هذه التقنية برصد ثلاثة مسارات في آن واحد (الشكل D٢):

١. تيار الأمبيرومترى (IA): يكتشف الجزيئات المتحررة كيميائياً.
٢. خطوات السعة الكهربائية (Capacitance steps): تعكس الزيادة في مساحة سطح غشاء الخلية الناتجة عن اندماج الحويصلة (حيث تتناسب السعة مع المساحة).
٣. تيار الموصلية (Conductance trace): يوفر معلومات عن فتح مسام الاندماج.



الشكل (٢): (أ) ترتيب قطب ألياف الكربون (CFE) داخل ماصة الرقعة (Patch pipette Iamp) يمثل التيار الأمبيرومترى؛ I_{ac} يمثل تيار الموجة الجيبية المستخدم لقياس تغيرات السعة الكهربائية (Capacitance). (ب، ج) خلية كروماتين مع ماصة رقعة تحتوي على قطب (CFE) في بداية التجربة (ب) وعند نهايتها (ج). (د) تسجيل من هذه الخلية يوضح تقلبات التيار الأمبيرومترى (أعلى)، وخطوات السعة المرتبطة بها (الوسط)، وأثر الموصلية (أسفل).

يسمح هذا التكوين (الأمبيرومترية الرقعية) بالمراقبة المتزامنة لسعة الغشاء، فضلاً عن الكشف عن فتح مسام الاندماج المنفردة ومراقبة حركية تحرر الكاتيكولامين من نفس الحويصلة^(٤٤). ونظراً لأن سعة الغشاء تتناسب طردياً مع مساحته؛ فإن القفزات المنفصلة في السعة تشير إلى اندماج الحويصلات الفردية مع الغشاء البلازمي، مما يسمح بتقدير حجم الحويصلات المندمجة (الشكل ١٧.١.٢). استُخدمت هذه التجارب مع النماذج المقبولة حالياً لبنية مسام الاندماج لتقدير قطر المسام الذي يسبق التحرر الكامل في خلايا الكروماتين، ووجد أنه أقل من 3nm. بالإضافة إلى ذلك، استُخدمت هذه التقنية لتحديد أن تحرر الناقل عبر المسام في خلايا الغدة الكظرية أسرع بكثير من التحرر عبر مسام الخلايا الصارية (Mast cells). وفي دراسات أخرى على الخلايا الصارية، أثبت "تاباريس" ومعاونوه أن حجم مسام الاندماج الأولي لا يحدد معدل تدفق الناقل العصبي خلال المراحل المبكرة أو المتأخرة من الإخراج الخلوي الكامل^(٣٥). كما استُخدمت هذه التقنية لتوضيح التنظيم المشترك لمساحة غشاء الحويصلة وكمية الناقل

⁴³⁴ Albillos, A.; Dernick, G.; Horstmann, H.; Almers, W.; Alvarez de Toledo, G.; Lindau, M. The Exocytotic Event in Chromaffin Cells Revealed by Patch Amperometry. *Nature* **1997**, 389 (6650), 509–512

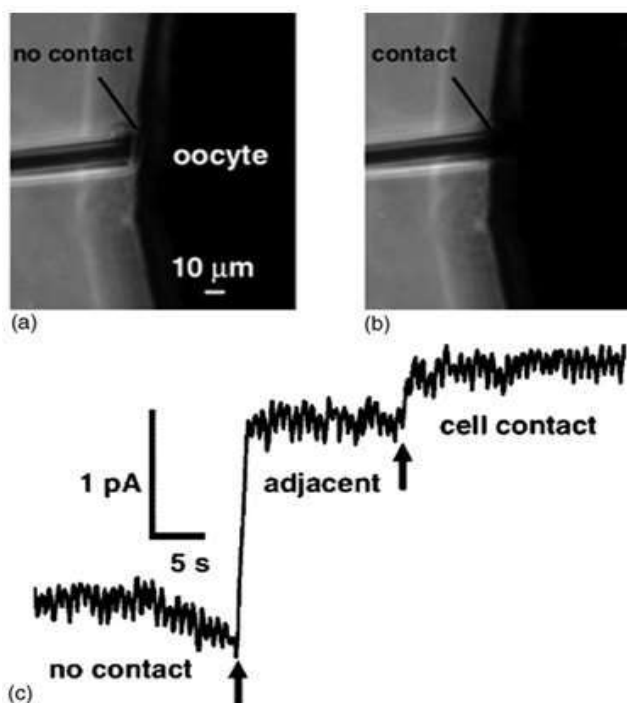
⁴³⁵ Tabares, L.; Lindau, M.; Alvarez de Toledo, G. Patch-Amperometry: A Technique to Monitor Exocytosis and Fusion Pore Dynamics. *Biochem. Soc. Trans.* **2003**, 31 (4), 837–841

العصبي الموجودة داخلها استجابةً للعلاجات الدوائية^(٤٣٦). وقد عززت تجارب الأمبيرومترية الرقعية الاستنتاج الذي وضعه "كوليفير" ومعاونوه بأن تركيز الناقل العصبي في الحويصلات يظل ثابتاً عندما يتم تحفيز الحويصلات للنمو أو الانكماش بفعل العلاج الدوائي^(٤٣٧).

١٨.١.١.٤ التحديد الكهرومغناطيسي للكوليسترول في الغشاء البلازمي

قام "ديفادوس" ومعاونوه^(٤٣٨) بتطوير قطب معدل بإنزيم أكسيداز الكوليسترول (Cholesterol oxidase) لاستخدامه في الكشف عن الكوليسترول في الأغشية البلازمية لبويضات ضفدع الزينوبوس (Xenopus oocytes). آلية العمل: يتم تشغيل قطب بلاتيني معدل بطبقة ثنائية من الليبيدات تحتوي على إنزيم أكسيداز الكوليسترول^(٤٣٩) في النمط الأمبيرومترى، ويُوضع بجوار البويضة (الشكل A-B٣).

- عند ملامسة الخلية: مع اقتراب القطب من سطح الخلية، يرتفع تيار الأمبيرومترى (الشكل C٣). وعند حدوث التلامس، يُستخلص الكوليسترول من غشاء الخلية وينتقل عبر طبقة الغشاء الرقيقة ليتوزع في الطبقة الليبيدية المدعومة بالإنزيم على القطب.
- التفاعل الكيميائي: تؤدي الأكسدة المحفزة إنزيمياً للكوليسترول بواسطة الأكسجين الجزيئي إلى إنتاج بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2)، والذي يتأكسد بدوره عند قطب البلاتين ويتم اكتشافه. وتعد هذه الطريقة بسيطة وفعالة لتحديد مستويات الكوليسترول ودورها في تنظيم الأغشية الخلوية^(٤٤٠).



الشكل (٣): صور ورصد أمبيرومترى للكوليسترول في الغشاء البلازمي لبويضة ضفدع (Xenopus). تُظهر الصور القطب (أ) وهو على بُعد حوالي 5 μm من الغشاء، و(ب) وهو ملامس تماماً للغشاء. (ج) بيانات أمبيرومترية للكشف عن الكوليسترول الخلوي باستخدام قطب مجهرى (بقطر 11.5 μm) مُعدّل بغشاء ليبيدي ثنائي الطبقة يحتوي على إنزيم "أكسيداز الكوليسترول". (في حالة عدم التلامس): تظهر فقط إشارة خط الأساس (Baseline). (في حالة الجوار): القطب على بُعد 5 μm أو ملامس جزئياً. (تلامس الخلية): بيانات عند ملامسة الغشاء مباشرة. تشير

⁴³⁶ Gong, L. W.; Hafez, I.; Alvarez de Toledo, G.; Lindau, M. Secretory Vesicles of PC12 Cells. *J. Neurosci.* **2003**, 23 (21), 7917–7921

⁴³⁷ Colliver, T. L.; Pyott, S. J.; Achalabun, M.; Ewing, A. G. VMAT-Mediated Changes in Vesicle Content. *J. Neurosci.* **2000**, 20 (14), 5276–5282

⁴³⁸ Devadoss, A.; Burgess, J. D. Rapid Measurement of Metabolite Efflux from Single Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (33), 10214–10215

⁴³⁹ Devadoss, A.; Burgess, J. D. Interaction of Cytochrome c with Lipid Bilayers. *Langmuir* **2002**, 18 (24), 9617–9621

⁴⁴⁰ Simons, K.; Ikonen, E. How Cells Sort Membrane Proteins and Lipids. *Science* **2000**, 290 (5497), 1721–1726

الأسهم إلى لحظات تغيير موضع القطب.

١٨.١.١.٥ مجهر الكيمياء الكهربائية الماسح (SECM) عند الخلايا المفردة

يعد مجهر الكيمياء الكهربائية الماسح (SECM) تقنية أخرى تستخدم الأقطاب المجهرية (UME) كمساح للمسح للكشف عن النشاط الكهرومغناطيسي الموضعي. عند تمرير القطب فوق عينة، يتم تسجيل البيانات الكهرومغناطيسية في مواقع متعددة لبناء صورة بناءً على الخصائص المحلية للمنطقة المراد دراستها.

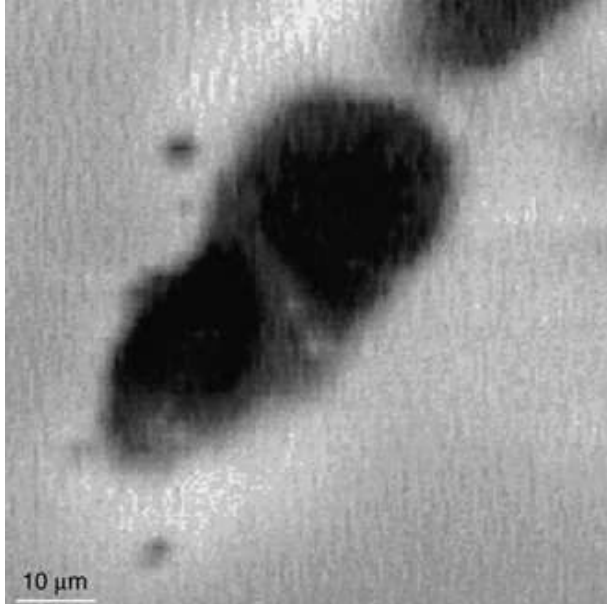
التطبيقات الخلوية لـ SECM:

١. **نفاذية الغشاء (Membrane Permeability):** يتم قياس تيار الاختزال والأكسدة كدالة في المسافة بين

القطب المجهرية والخلية، وهي منحنيات تُعرف بـ "منحنيات الاقتراب" (Approach curves). الجزيئات التي ينتج عنها تيار أقل عند الاقتراب الشديد تُعتبر ذات نفاذية أقل لأن الغشاء يعيق انتشارها نحو سطح القطب.

٢. **النشاط الاختزالي الخلوي (Cellular Redox Activity):** أظهرت الصور الكهرومغناطيسية أن محيط

الخلايا يمتلك أعلى نشاط اختزالي، بينما المنطقة التي تشغلها النواة تمتلك أقل نشاط، وذلك بسبب عدم نفاذية الغشاء النووي للوسيط الكهرومغناطيسي (الشكل ٤).



الشكل (٤): تصوير خلايا ثدي بشرية طبيعية (MCF-10A) باستخدام مجهر الكيمياء الكهربائية الماسح (SECM)، بقطب بلاتيني نصف قطره 1mm وباستخدام 40mM من مادة "١,٢-نفثوكينون" كوسيط لنقل الإلكترونات^{٤٤١}.

في دراسة لاحقة، استخدم "ليو" ومعاونوه مجهر SECM لتصوير مستويات الـ pH الموضعية حول مجموعات من الخلايا، حيث لاحظ أن الـ pH المحيط يختلف باختلاف المراحل الانتقالية (Metastatic stages) للخلايا السرطانية^{٤٤٢}. كما استخدم "ليبيتراو" وزملاؤه نمط "التغذية الراجعة السلبية" في مجهر SECM لتصوير تمايز خلايا (PC12) عند تعرضها لعامل النمو العصبي، وهو العامل الذي يحفز نمو الاستطالات العصبية (Neurites).

⁴⁴¹ Liu, B.; Rotenberg, S. A.; Mirkin, M. V. Scanning Electrochemical Microscopy of Single Living Cells. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2000**, 97 (18), 9855–9860

⁴⁴² Liu, B.; Cheng, W.; Rotenberg, S. A.; Mirkin, M. V. Imaging of Human Breast Cancer Cells. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 500 (1-2), 590–597

بواسطة هذه التقنية، أمكن تصوير استطالات عصبية يتراوح عرضها بين 1-2 μm وملاحظة مورفولوجيا سطح الخلية التي لا تظهر بوضوح تحت المجهر الضوئي التقليدي. وفي دراسة متابعة، استخدم "كورولوجاما" نمط "الارتفاع الثابت" لمراقبة التغيرات الطبوغرافية والتيار الفارادي في آن واحد، مما سمح بتصوير المورفولوجيا الخلوية (عبر قياس تغير الإعاقة - Impedance) بالتزامن مع المراقبة الأمبيرومترية لتحرر النواقل العصبية. ويمتلك هذا النهج القدرة على تحديد الديناميكيات الزمكانية (Spatiotemporal dynamics) لعملية الإخراج الخلوي خارج الجسم الحي. علاوة على ذلك، استُخدم مجهر SECM في استقصاءات عديدة أخرى لوظائف الأسطح الخلوية، شملت دراسات النشاط الاختزالي وتنفس البكتيريا^(٤٣)، ونشاط التنفس في أجنة الأبقار المفردة، ونفاذية غضاريف الأبقار للجزيئات المختلفة.

١٨.١.٢ الكيمياء الكهربائية عند أغشية الليبيدات ثنائية الطبقة

تحتل العمليات التي تحدث عند السطح الخلوي باهتمام كبير من علماء الأحياء والفيزياء الحيوية. ومع ذلك، فإن سطح الغشاء البلازمي معقد للغاية لأنه ليس هيكلًا متجانسًا؛ بل هو بنية ثنائية الطبقة تتكون من مجموعة واسعة من الليبيدات، المدمجة بالبروتينات، والمزينة بالكربوهيدرات، والمدعومة بعناصر الهيكل الخلوي. تحدث العديد من العمليات الحيوية عند الغشاء البلازمي، بما في ذلك الإخراج الخلوي (Exocytosis)، والإدخال الخلوي (Endocytosis)، والنقل الأيوني عبر القنوات الأيونية. قام "بانهام" في الستينيات بتطوير نظام نموذجي يهدف إلى استبعاد تأثيرات البروتينات والتركيز على دور خصائص طبقة الليبيدات الثنائية^(٤٤). كانت أغشية الليبيدات المسطحة أول مظهر لهذا النظام لنمذجة سطح الخلية، وتمتلك هذه الأغشية (بأنواعها غير المعدلة) قيم مقاومة وسعة مشابهة لأغشية الخلايا الطبيعية^(٤٥).

تعديل الأغشية:

- يمكن جعل هذه الأغشية أكثر موصلية عن طريق إدخال جزيئات "الببوفيلية" (محبّة للدهون) تشكل قنوات أو تزيد النفاذية لأيونات معينة.
- من خلال تطعيم (Doping) الطبقات الليبيدية بمانحي إلكترونات (مثل الفروسين) أو مستقبلات إلكترونات، يمكن للأغشية أن تعمل كأقطاب عاملة^(٤٦).

النماذج الخلوية والجسيمات الشحمية (Liposomes)

نظرًا لأن أغشية الليبيدات تمتلك خصائص فيزيائية وكهربائية مشابهة للأغشية الخلوية، فهي مفيدة لبناء نماذج بسيطة للخلايا. ويعد الجسيم الشحمي (Liposome) النموذج الأكثر كفاءة، وهو عبارة عن طبقة ليبيدية كروية يتراوح قطرها من بضعة نانومترات إلى مئات الميكرومترات.

⁴⁴³ Cai, C.; Liu, B.; Mirkin, M. V.; Frank, H. A.; Rusling, J. F. Scanning Electrochemical Microscopy of Cytochrome c. *Anal. Chem.* **2002**, 74 (1), 114–119

⁴⁴⁴ Bangham, A. D. Liposomes: The Early Days. *Chem. Phys. Lipids* **1993**, 64 (1-3), 275–285

⁴⁴⁵ Montal, M.; Mueller, P. Formation of Bimolecular Membranes from Lipid Monolayers. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1972**, 69 (12), 3561–3566

⁴⁴⁶ Tien, H. T. Planar Lipid Bilayers. *Bioelectrochem. Bioenerg.* **1984**, 13 (4-6), 299–305

التطبيقات الحديثة: طور "أوروار" وزملاؤه تقنية تسمح بتحويل الجسيمات الشحمية المنفردة إلى شبكات معقدة متصلة بأنابيب نانوية غشائية^(٤٤٧)(^{٤٤٨}). تكمن أهمية هذه القدرة بالنسبة للكيميائي الكهربائي الحيوي في إمكانية تشكيل جسيمات شحمية بأشكال هندسية ذات صلة ببيولوجية. فعلى سبيل المثال، لمحاكاة الإخراج الخلوي، يمكن بناء شبكة من جسيمين شحميين ، واستخدام هذا النظام لدراسة اعتماد الاستجابة الكهرومغناطيسية على حجم القطب ونمذجة تدفق النواقل العصبية من المشابك العصبية داخل الجسم الحي^(٤٤٩).

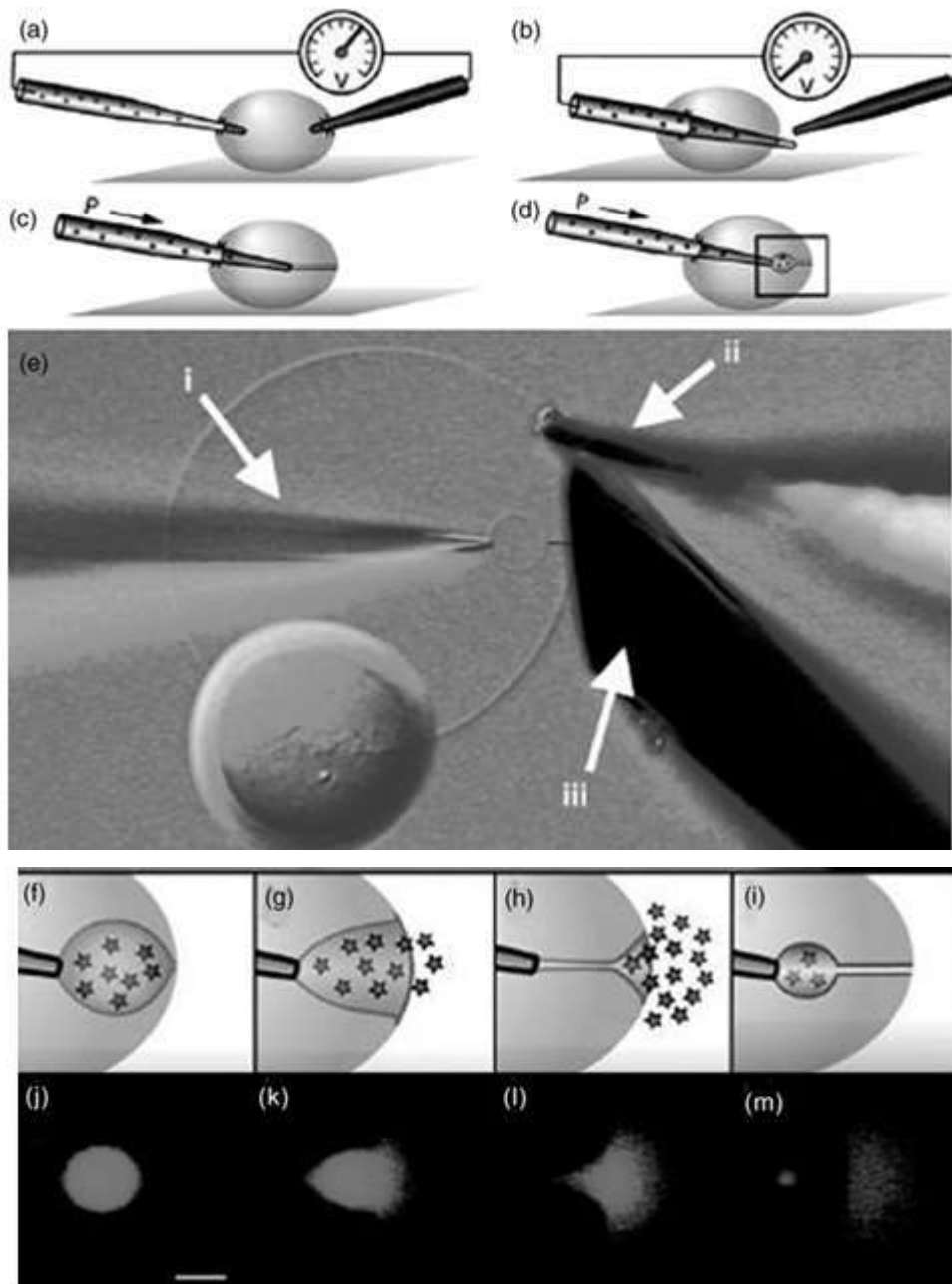
١٨.١.٢.١ الكيمياء الكهربائية في خلية اصطناعية قائمة على الجسيمات الشحمية (Liposomes)

يُعد الإخراج الخلوي عملية معقدة تشمل تفاعلات (بروتين-بروتين) و(بروتين-ليبيد)، واندماج الأغشية، وتحرر النواقل العصبية. لذا، فإن وجود نظام نموذجي يحاكي هذه العملية بعيداً عن تعقيدات البروتينات يعد ميزة كبرى لدراسة دور الطبقة الليبيدية الثنائية بمفردها. ومن هنا برزت فكرة "الخلية الاصطناعية" المكونة من جسيمين شحميين (Liposomes) يربط بينهما أنبوب نانوي ليبيدي، حيث يقع أحدهما داخل الآخر (الشكل ٥). **تكوين الخلية الاصطناعية:** إن وضع جسيم شحمي داخل آخر يشبه تماماً وضع الحويصلة داخل الخلية الإفرازية في المراحل الأخيرة من عملية التحرر. يتطلب بناء هذه الخلية استخدام تقنية **النفاذ الكهربائي المجهرية (Microelectroporation)** للمساعدة في إدخال ماصة مجهرية (Micropipette) بدقة عالية.

⁴⁴⁷ Karlsson, A.; Karlsson, R.; Karlsson, M.; Cans, A. S.; Stromberg, A.; Ryttsen, F.; Orwar, O. Molecular Computing with Liposomes. *Nature* **2001**, 409 (6817), 150–152

⁴⁴⁸ Karlsson, M.; Sott, K.; Cans, A. S.; Karlsson, A.; Karlsson, R.; Orwar, O. Formation of Complex Liposome Networks. *Langmuir* **2001**, 17 (22), 6754–6758

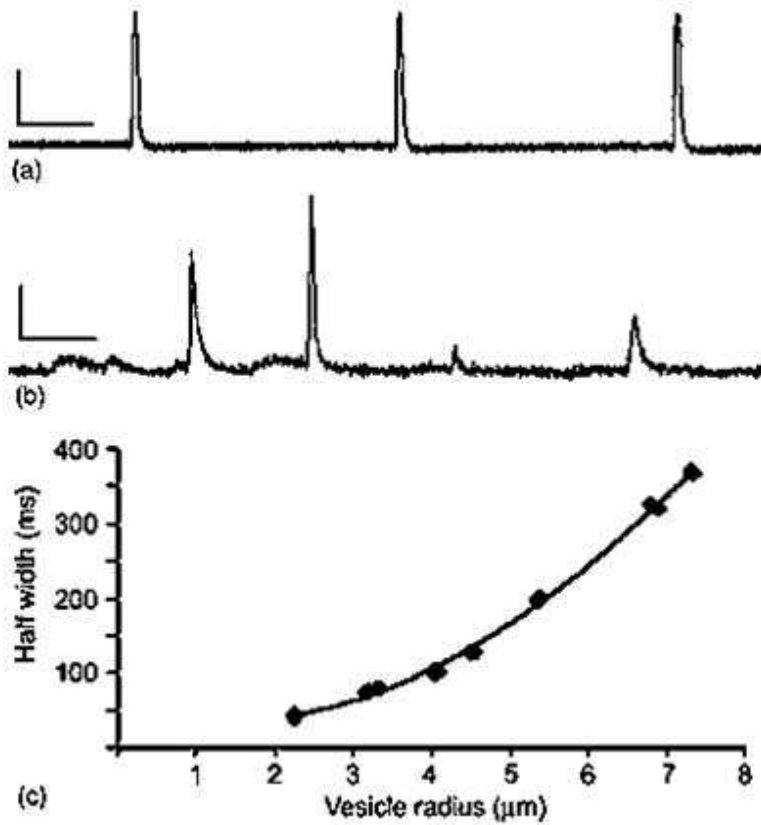
⁴⁴⁹ Cans, A. S.; Wittenberg, N.; Eves, D.; Karlsson, R.; Karlsson, A.; Orwar, O.; Ewing, A. G. Measurement of Catecholamine Release. *Anal. Chem.* **2003**, 75 (16), 4168–4175



الشكل (٥): تكوين وإطلاق الحويصلات في خلية اصطناعية. (أ-د) مخططات توضح ماصة حقن مجهري تم إدخالها عبر النفاذ الكهربائي (Electro-inserted) في جسيم شحمي (Liposome) أحادي الطبقة، ثم سحبها لتكوين أنبوب نانوي ليبيدي وتشكيل حويصلة ناتجة عن التدفق من طرف الماصة. (هـ) صورة مجهرية (نومارسكي) لليبوزوم أحادي الطبقة متصل بليبوزوم متعدد الطبقات يعمل كخزان للبيبيدات؛ تظهر الماصة (i)، وقطب النفاذ الكهربائي (ii)، وقطب أمبيرومتر مشطوف بزاوية ٤٥ درجة (iii). يوضح الخط الأحمر موقع الأنبوب النانوي الذي يصعب رؤيته بوضوح. (F-I) حقن السائل بمعدل ثابت يؤدي لنمو الحويصلة وتقلص طول الأنبوب النانوي حتى حدوث الإخراج الخلوي تلقائياً وتكون حويصلة جديدة.

خطوات العملية (الشكل ٥ A-D):

١. ثُملاً الماصة المجهرية بجزيء نشط كهرومغناطيسياً (مثل الكاتيكول).
 ٢. تُخترق جدران الجسم الشحمي العملاق (GUV) عبر نبضات جهد كهربائي تخلخل الغشاء مؤقتاً.
 ٣. عند سحب الماصة إلى الداخل، يلتصق جزء من الغشاء برأسها مكوناً أنبوباً نانوبياً (Nanotube)، ومع تدفق المحلول من الماصة، يبدأ جسيم شحمي صغير في التكون.
 ٤. عندما ينمو الجسيم الداخلي حتى يلامس الغشاء الخارجي، يصبح الشكل الهندسي مطابقاً تماماً لخلية تمر بمرحلة الإخراج الخلوي؛ حيث توجد حويصلة ملتصقة بغشاء أكبر وبينهما مسام مائية تربط المحتويات بالوسط الخارجي.
- الرصد الكهرومغناطيسي للتحرك: في هذه اللحظة، يفرغ الجسيم الداخلي محتوياته في المحلول المحيط في عملية تشبه الإخراج الخلوي الطبيعي. يتم رصد المواد المتحررة أمبيرومترياً باستخدام قطب من ألياف الكربون بقطر $33\mu\text{m}$.



الشكل (٦): الرصد الأمبيرومترى لأحداث الإخراج الخلوي المتكررة في الخلايا الاصطناعية والحقيقية.

- (A) كشف أمبيرومترى للإخراج الخلوي المستمر لثلاث حويصلات من خلية اصطناعية.
- (B) كشف أمبيرومترى لإخراج الدوبامين من خلية (PC12) حية.
- (C) رسم بياني يوضح العلاقة بين عرض النبضة عند نصف القمة ونصف قطر الحويصلة في الخلية الاصطناعية (توضح تأثير الحركة بحجم الحويصلة).

النتائج والتحليل (الشكل ٦):

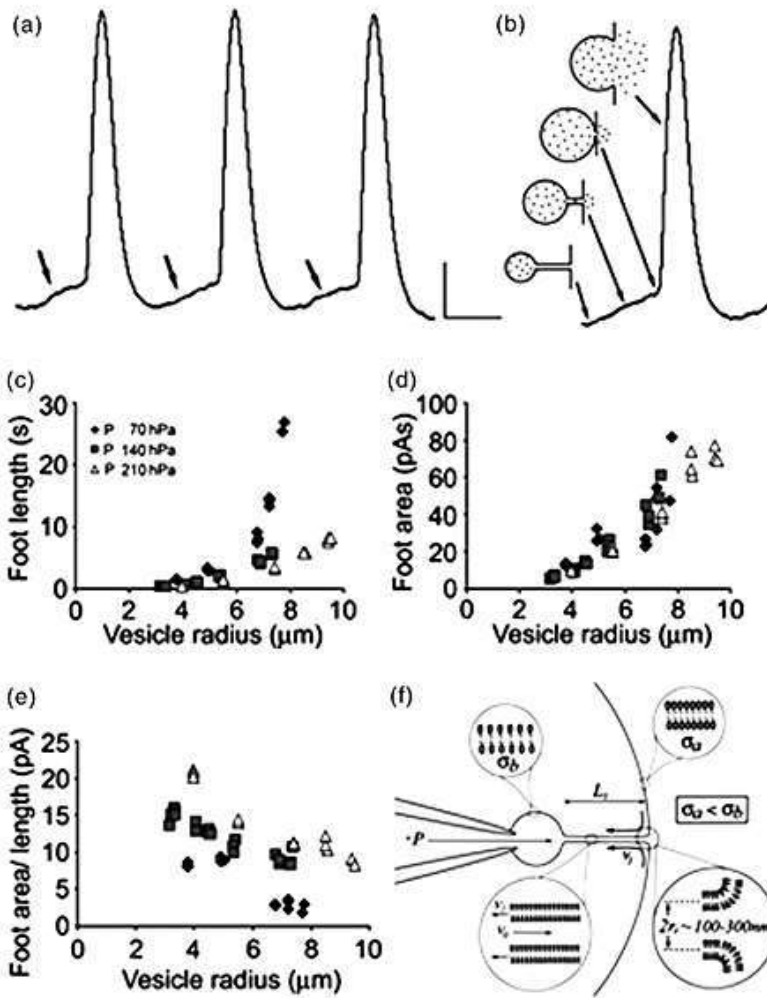
- تظهر نبضات التيار الناتجة تشابهاً نوعياً كبيراً مع تلك المسجلة من الخلايا الحية (مثل خلايا الكروماتين و خلايا PC12).

- يعود الاختلاف في المقياس الزمني والسعة (Amplitude) إلى أن الجسيمات الاصطناعية أكبر حجماً وتحتوي على كمية أكبر من الجزيئات النشطة كهرومغناطيسياً.
- أظهرت النتائج علاقة تكعيبية شبه مثالية بين نصف قطر الجسيم الشحامي وعرض النبضة عند نصف القمة (Half-width)، مما يعني أن حركية التحرر تتناسب خطياً مع حجم الحويصلة (الشكل ٦C).

ظاهرة "القدم" (The Foot) في الخلية الاصطناعية: من السمات المثيرة للاهتمام في هذا النظام هو حدوث تسرب للكاتيكون عبر الأنبوب النانوي قبل التحرر الكامل. هذا التسرب يناظر تماماً تسرب النواقل العصبية عبر مسام الاندماج في الخلايا الحية، ويظهر في مخططات الأمبيروميتري كارتفاع في التيار يسبق النبضة الرئيسية، ويُعرف تقنياً بـ "القدم" (Foot) (الشكل ٧ A-B). تم توصيف هذا النقل (نقل المادة عبر الأنبوب النانوي) في الخلايا الاصطناعية كدالة في حجم الحويصلة وكدالة في الضغط المطبق على الماصة المجهرية المستخدمة لنفخ الحويصلات (الشكل ٧ C-E). ويرتبط الضغط المطبق بمعدل تدفق محلول الكاتيكون من الماصة.

تحليل "ظاهرة القدم" (The Foot):

- **المدة الزمنية:** تعتمد مدة "القدم" بشكل قوي على حجم الحويصلة (الحجم قبيل التحرر مباشرة)، كما تعتمد أيضاً على معدل التدفق.
 - **كمية المادة:** المثير للاهتمام أن عدد الجزيئات المكتشفة خلال مرحلة القدم (مساحة القدم) لا تعتمد على معدل تدفق المحلول. أما النسبة بين المساحة والمدة الزمنية للقدم، فتعتمد على كل من حجم الحويصلة ومعدل التدفق.
- تفسير ميكانيكا الموانع (الشكل ٧F):** قادت هذه البيانات الكهرومغناطيسية، بالاقتران مع نماذج ديناميكا الأغشية والموانع، إلى تفسير مقنع لعملية التسرب عبر الأنبوب النانوي الليبيدي:
١. **تدفق القص (Shear Flow):** مع نفخ الحويصلة، يتم سحب غشاء إضافي عبر الأنبوب النانوي لاستيعاب الحجم المتزايد، مما يؤدي إلى توليد "تدفق قص" للمحلول داخل الأنبوب.
 ٢. **تدفق بوازيه (Poiseuille Flow):** في الاتجاه المقابل، يوجد تدفق ناتج عن فرق الضغط عبر الأنبوب النانوي.
 ٣. **ديناميكية النمو:** عندما تكون الحويصلة صغيرة، تكون نسبة مساحة السطح إلى الحجم كبيرة، مما يجعل "تدفق القص" سريعاً جداً. ومع نمو الحويصلة، يقل طول الأنبوب النانوي وتزداد سرعة "تدفق بوازيه" (التدفق الخارجي).
 ٤. **بدء الرصد:** عندما يتغلب "تدفق بوازيه" على "تدفق القص"، يتم نقل محلول الكاتيكون إلى الخارج عبر الأنبوب، ويتم اكتشافه أمبيروميترياً كـ "قدم" تسبق النبضة الرئيسية (Prespike foot).



الشكل (٧): الرصد

الأمبيرومترى للتحرك عبر مسام اندماج اصطناعي.

• (A) كشف التحرك من

حويلة بنصف قطر

٥ ميكرومتر، مع

ظهور "أقدام" تسبق

النبضة (الأشهر)، مما

يشير إلى انتقال المادة

عبر الأنبوب النانوي.

• (B) الارتباط الزمني

بين نمو الحويلة،

وانتقال الناقل،

والمرحلة النهائية

للإخراج الخلوي.

• (C-E) رسوم بيانية لطول "القدم"، ومساحتها، ونسبة المساحة إلى الطول عند ضغوط نفخ مختلفة.

• (F) نموذج تخطيطي للعوامل المؤثرة على تدفق المحلول داخل الحويلة والأنبوب النانوي.

الاستنتاج العلمي والفلسفي للبحث

بهذا المعنى، يعد النقل عبر الأنبوب النانوي في الخلية الاصطناعية منظاراً للتسرب عبر "مسام الاندماج المستطيلة"

(Elongated fusion pore) في الخلايا الحية. وقد اقترحت دراسات سابقة أن الضغط داخل الحويلة وانتقال

الغشاء عبر مسام الاندماج هما القوى الدافعة الأساسية لعملية الإخراج الخلوي (٤٥).

النتيجة الأكثر أهمية: تكمن أهمية هذا العمل في إثبات أن ميكانيكا الأغشية وحدها كافية لدفع سلوك يشبه "الإخراج

الخلوي" في مقاييس زمنية بيولوجية، دون الحاجة لتدخل البروتينات. هذا يفتح آفاقاً جديدة في الكيمياء الكهربائية لفهم

كيف تساهم الفيزياء البسيطة في تعقيدات الحياة.

⁴⁵⁰ Chizmadzhev, Y. A.; Kumenko, D. A.; Kuzmin, P. I.; Chernomordik, L. V.; Zimmerberg, J.; Cohen, F. S. Mechanisms of Fusion Pore Formation. *Biophys. J.* **1999**, 76 (6), 2951–2965

١٨.١.٣ نمذجة المشبك العصبي باستخدام الخلية الاصطناعية القائمة على الجسيمات الشحمية

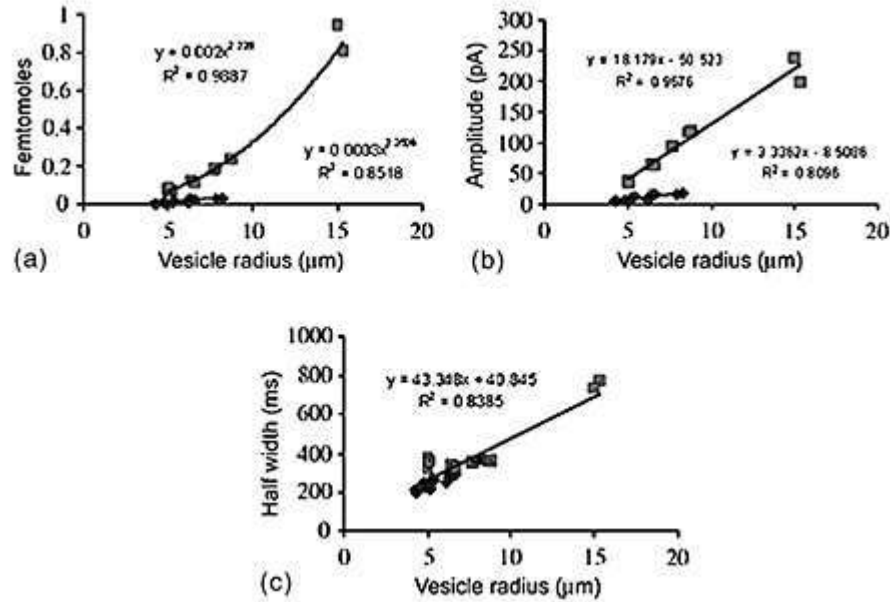
في مجموعة منفصلة من التجارب، استُخدم نموذج الخلية الاصطناعية لتطوير نماذج تقيس الكفاءة الكولومترية (Coulometric efficiency) كدالة في حجم القطب الكهربائي، ولتحديد أبعاد الفراغ الموجود بين القطب والغشاء الخلوي .

تعريف الكفاءة الكولومترية: هي النسبة بين العدد الإجمالي للجزيئات التي تم اكتشافها فعلياً من الحويصلة إلى العدد الإجمالي للجزيئات التي أطلقتها الحويصلة بالفعل.

تأثير حجم القطب على رصد البيانات (الشكل ٨):

استخدمت هذه الدراسات قطبين بأحجام مختلفة (قطر ٥ و ٣٣ ميكرومتر) لمقارنة الاستجابات الكهرومغناطيسية. وأظهرت النتائج ما يلي:

- كمية المادة وسعة التيار: حجم الحويصلة بالنسبة لحجم قطب الكشف يعد محدداً قوياً لكمية محتوى الحويصلة المكتشف وسعة نبضة التيار (Spike amplitude).
- حركية التحرر: من المثير للاهتمام أن حركية التحرر المقاسة (Kinetic of release) لم تتأثر بحجم القطب المستخدم للكشف، مما يعزز دقة القياسات الزمنية بغض النظر عن حجم المستشعر (الشكل ٨C).



الشكل (٨): بيانات أمبيرومترية لاندماج حويصلات بأحجام مختلفة عند أقطاب (٥ و ٣٣ ميكرومتر).

- (A) كمية الكاتيول المرصودة عند كل قطب.
- (B) سعة (ارتفاع) تيار النبضة العابرة.
- (C) عرض النبضة عند نصف القمة مقابل نصف قطر الحويصلة (يوضح أن حجم القطب لا يؤثر على حركية التحرر المقاسة).

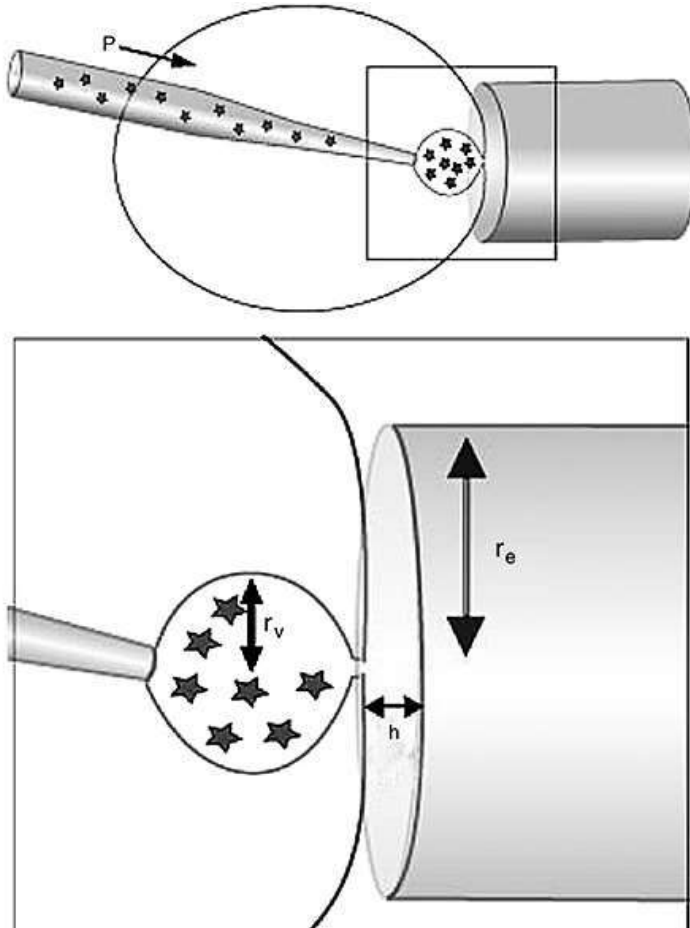
١٨.١.٤ نمذجة الفجوة بين القطب والغشاء (Electrode-Membrane Gap):

لنمذجة الكفاءة الكولومترية وتحديد حجم الفجوة، تم وضع تمثيل هندسي بسيط للنظام (الشكل ٩)؛ حيث تم تمثيل المساحة بين القطب والغشاء على شكل أسطوانة.

- تحدد النسبة بين حجم الحويصلة وحجم هذه الأسطوانة الكفاءة الكولومترية.
- من الناحية النظرية، إذا كان حجم الحويصلة أصغر من حجم الأسطوانة، يُتوقع حدوث أكسدة بنسبة ١٠٠%.

النتائج التحليلية: عند استخدام قطب بقطر ٣٣ ميكرومتر، تم الحصول على أفضل تطابق للبيانات عندما يكون ارتفاع الأسطوانة (الفجوة) هو ٣٠٠ نانومتر. وهذا يشير إلى أنه حتى عندما يكون القطب في حالة تلامس مباشر مع الغشاء، يظل هناك حجم صغير من المحلول محاصراً بينهما.

بالإضافة إلى ذلك، لوحظ أنه حتى في الحويصلات الصغيرة نسبياً، يهرب جزء كبير من الجزيئات المتحررة دون اكتشافها. ويُعزى ذلك على الأرجح إلى تدفق المحلول خارج الفجوة نتيجة "محدودية الحجم" وليس بسبب الانتشار؛ أي أن حجم الفجوة لا يمكنه استيعاب الحجم الإجمالي للسائل المتحرر من الحويصلة دفعة واحدة.



الشكل (٩): نموذج بسيط للكفاءة الكولومترية للإخراج الخلوي الاصطناعي.

- نموذج للمرحلة الأولى يفترض أن كفاءة الأكسدة هي مجرد النسبة بين حجم الفراغ (بين القطب والغشاء) وحجم الحويصلة الكلية. يفترض هذا النموذج أن المادة التي تملأ الفراغ فقط هي التي ستتأكسد.

تطوير النماذج الهندسية (الشكل ١٠):

نظراً لأن النموذج الأول كان بسيطاً للغاية ولم يأخذ في الاعتبار المراحل المتميزة لعملية التحرر في الخلية الاصطناعية، تم اقتراح نموذج ثانٍ أكثر تعقيداً. في هذا النموذج، تم تمثيل كل مرحلة من مراحل التحرر بشكل هندسي متميز يعكس التغيرات الطبوغرافية والديناميكية للمحلول (الشكل ١٠).

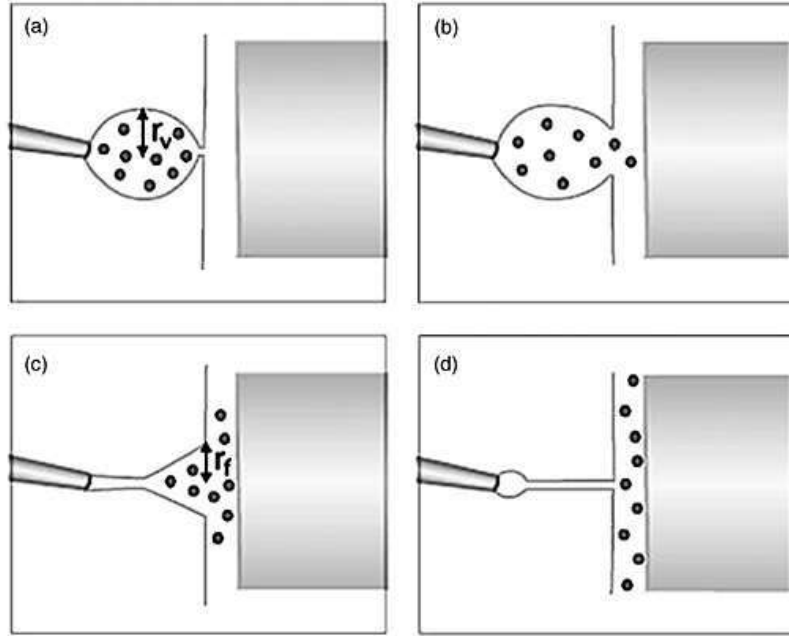
١٨.١.٥ النمذجة الرياضية المتقدمة لعملية التححر

١. النموذج البسيط للكفاءة الكولومترية (الشكل ٩)

- يفترض هذا النموذج الأولي أن كفاءة أكسدة المادة المتحررة هي ببساطة النسبة بين حجم الفراغ الموجود بين الغشاء والقطب (والذي يُحسب كحجم أسطوانة: $V_{gap} = \pi r_e 2h$) إلى حجم الحويصلة الكلي ($4\pi r^3/3$).
- الفرضية: كل الكاتيكول الموجود في الفراغ بين الغشاء والقطب بعد الإخراج الخلوي سوف يتأكسد، ولكن الكاتيكول الذي يتجاوز حجم هذا الفراغ سيهرب دون أكسدة.

٢. النموذج المتكامل لمراحل التححر (الشكل ١٠)

- بناءً على ملاحظات المجهر الفلوري، تم تطوير نموذج أكثر اكتمالاً يأخذ في الاعتبار المراحل الانتقالية:
- المرحلة الأولى: يبدأ الأنبوب النانوي في التوسع، وفي هذه المرحلة يهرب بعض المحتوى الحويصلي (الشكل ١٠ B).
 - المرحلة الثانية (مرحلة المخروط الناقص - Frustum): يتخذ الغشاء شكلاً هندسياً يقع بين الحويصلة الكروية والمخروط الناقص (الشكل ١٠ C). خلال هذه الفترة، يكون انتقال الكتلة نحو القطب عبر الانتشار.
 - المرحلة الثالثة (ما بعد التححر الكامل): تندمج الحويصلة تماماً في الغشاء الأكبر، ويملاً المحلول المتبقي الفراغ بين الغشاء والقطب (الشكل ١٠ D).



الشكل (١٠): نموذج أكثر اكتمالاً لعملية التححر بناءً على الملاحظات الفلورية.

- يفترض هذا النموذج وجود فترة انتقالية أثناء فتح الحويصلة يكون فيها انتقال الكتلة عبر الانتشار من شكل "مخروط ناقص" (Frustum). وبعد اكتمال العملية، يملأ المحلول الفراغ بين الغشاء والقطب ويستمر الكاتيكول في التأكسد كنظام "طبقة رقيقة".

١٨.٢ الحسابات الكهرومغناطيسية (Electrochemical Calculations)

خلال فترة وجود الحويصلة في حالة المخروط الناقص (والتي تُقدر بضعف عرض نصف النبضة)، يتم حساب الشحنة المنقولة (Q_{frustum}) باستخدام معادلة كوتريل التكاملية (Integrated Cottrell Equation):

$$Q_{\text{frustum}} = \frac{2nFAD^{1/2}C^*t^{1/2}}{n^{1/2}} \quad (1)$$

حيث:

- n : عدد الإلكترونات المنقولة.
 - F : ثابت فاراداي.
 - A : المساحة الفعالة للقطب (مساحة فتحة المخروط أو مساحة القطب، أيهما أصغر).
 - D : معامل الانتشار - يُقدر بـ C^* , $(6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec})$.
 - C^* : تركيز الكاتيكول داخل الحويصلة.
 - t : زمن فتح المخروط (ضعف عرض نصف النبضة).
- بعد اكتمال الإخراج الخلوي، تُحسب الشحنة الناتجة عن أكسدة الكاتيكول المتبقي في الفراغ بين القطب والغشاء (Q_{space}) بالمعادلة:

$$Q_{\text{frustum}} = nFC'\pi r_e^2 h \quad (2)$$

حيث r_e هو نصف قطر القطب، و h هي المسافة بين الغشاء والقطب، و C' هو تركيز الكاتيكول المتبقي غير المؤكسد، والذي يُحسب بطرح المولات التي تأكسدت في مرحلة المخروط:

$$C' = \frac{[C^*(V_V + V_{\text{flow}})] - \frac{2nAD^{1/2}C^*t^{1/2}}{n^{1/2}}}{V_V + V_{\text{flow}}} \quad (3)$$

حيث V_V هو حجم الحويصلة، و V_{flow} هو حجم التدفق الخارج من الماصة أثناء حدث التحرر.

$$N = 2AD^{1/2}C^*t^{1/2}/n^{1/2} \quad \text{و} \quad Q = 2nFAD^{1/2}C^*t^{1/2}/n^{1/2}$$

الخلاصة الرياضية

بالجمع بين قانون فاراداي ($N = Q/nF$) ومعادلة كوتريل، نجد أن عدد المولات التي يتم أكسدتها خلال مرحلة

$$N = 2AD^{1/2}C^*t^{1/2}/n^{1/2}$$

توضح هذه المعادلات أن الكفاءة الكولومترية تعتمد بشكل حاسم على سرعة الانتشار المادي للجزيئات النشطة كهرومغناطيسياً مقارنة بالسرعة الميكانيكية لفتح وإغلاق مسام الاندماج.

١٨.٢.١ الحسابات النهائية للكفاءة الكولومترية

تؤدي أكسدة كامل كمية الكاتيكول الموجودة في الحويصلة قبل التحرر إلى شحنة كولومترية قصوى تُحسب كالتالي:

$$Q_{\text{max}} = nFC^*(V_V + V_{\text{flow}}) \quad (4)$$

وبناءً عليه، يتم التنبؤ بالنسبة المئوية للكفاءة الكولومترية من خلال نسبة مجموع الشحنات المتولدة في مرحلتي الفتح (مرحلة المخروط ومرحلة الفراغ) إلى الشحنة القصوى الممكنة Q_{max} . وتُعطى المعادلة النهائية كالتالي:

$$\% \text{ Coulometric Efficiency} = 0.38[(0.25Q_{\text{frustum}} + Q_{\text{space}})/Q_{\text{max}}] \times 100 \quad (5)$$

ملاحظات على المعادلة:

- تم استخدام ٢٥% فقط من قيمة معادلة كوتريل (Q_{frustum}) لتصحيح التناقص في الانتشار داخل المخروط الناقص (Frustum) الذي يضيق تدريجياً.
- تم إدراج معامل تصحيح قدره ٠.٣٨ لأن التنبؤ النظري الأولي كان أكبر بمقدار ٢.٦ مرة من القيم المرصودة تجريبياً.

١٨.٢.٢ تحليل التناقض بين النظرية والتجربة

قد يعود الاختلاف الذي استوجب استخدام معامل التصحيح (٠.٣٨) إلى عدة عوامل:

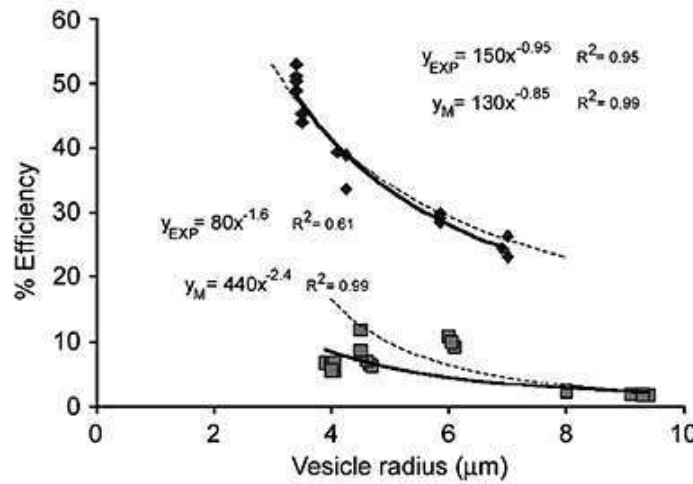
١. **عدم التمرکز:** قد لا يكون قطب الكشف متمركزاً تماماً فوق موقع التحرر، مما يؤدي إلى هروب كمية من الكاتيكول دون أكسدة.
٢. **التدفق الحملي (Convective Flow):** يفترض النموذج أن انتقال الكتلة يعتمد على الانتشار فقط، ولكن تمدد غشاء الحويصلة يولد تدفقاً للمحلول (حمل ميكانيكي) قد يدفع الجزيئات خارج الفجوة بين القطب والغشاء بسرعة أكبر من سرعة الأكسدة. وهذا يثبت أن التدفق الحملي يلعب دوراً حيوياً في انتقال الكتلة عبر المسافات القصيرة جداً، خلافاً للاعتقاد السائد بأن الانتشار هو العملية الوحيدة المهيمنة.

١٨.٢.٣ التطبيق على الأنظمة البيولوجية (التنبؤ السريري والمخبري)

يسمح هذا النموذج بالتنبؤ بكفاءة الأقطاب لأي حجم حويصلة معروف. إليك مقارنة بين أنواع الخلايا المختلفة (انظر الشكل ١١):

نوع الخلية	متوسط نصف قطر الحويصلة	الكفاءة المتوقعة (قطب ٥ ميكرومتر)
خلايا الكروماتين	99 نانومتر	100% أكسدة كمية كاملة
خلايا PC12	125 نانومتر	100% أكسدة كمية كاملة
الخلايا الصارية (الفأر الأبهي)	1.35 ميكرومتر	47% فقدان أكثر من نصف المادة
الحويصلات الصارية الكبيرة	2 ميكرومتر	25% فقدان معظم المادة

تستخدم معظم التجارب الخلوية الحالية أقطاباً بقطر ٥ أو ١٠ ميكرومتر. وبناءً على هذا النموذج، فإنه من المشكوك فيه أن تكون القياسات التي أجريت على الخلايا ذات الحويصلات الكبيرة (مثل الخلايا الصارية) دقيقة كماً إذا استندت إلى فرضية "الكفاءة الكولومترية الكاملة" (١٠٠%). هذا الاكتشاف يفرض على الباحثين في الكيمياء الكهربائية الحيوية إعادة النظر في الحسابات الكمية للنواقل العصبية في الخلايا ذات الحويصلات الضخمة، وربما استخدام أقطاب أكبر أو تطبيق معاملات تصحيح رياضية لضمان دقة النتائج.



الشكل (١١): الكفاءة الكولومترية لمجموعات البيانات التجريبية مقارنة بالنموذج النظري.

- يقارن الرسم بين الكفاءة المقاسة عملياً باستخدام قطبين (٥ و ٣٣ ميكرومتر) وبين الكفاءة المتوقعة نظرياً (الخطوط المتقطعة). يوضح الشكل كيف تتغير كفاءة الأكسدة باختلاف حجم الحويصلة وحجم القطب المستخدم.

١٨.٢.٤ نمذجة المشبك العصبي (Synapse) في الجسم الحي

تُظهر البيانات التي تم جمعها باستخدام نظام الخلية الاصطناعية أنه في ظل ظروف معينة، يهرب جزء كبير من الكاتيكول المتحرر من الفراغ بين الغشاء والقطب دون اكتشافه. ويشير النموذج أيضاً إلى أنه بالإضافة إلى الانتشار، يعد تدفق المحلول (Solution Flow) وضعاً مهماً لانتقال الناقل العصبي داخل المشابك العصبية. ويمكن استخدام هذا النظام لنمذجة ما يحدث في المشبك العصبي داخل الجسم الحي (*in vivo*)؛ حيث يمكن اعتبار الفراغ بين الغشاء والقطب مناظراً للشق التشابكي (Synaptic Cleft)، بينما يمثل قطب الكشف الغشاء "ما بعد التشابكي" الذي يحتوي على المستقبلات التي "تلتقط" الناقل العصبي.

استنتاج حيوي: إذا اعتبرنا أن المشبك العصبي عبارة عن فجوة بقدر 20 nm بين الخلايا، وكان متوسط قطر السطح ما بعد التشابكي 100 nm، فإن ٧٠% من حجم حويصلة بقطر 100 nm سيتم "ضخه" مباشرة إلى الفضاء خارج التشابكي أثناء التحرر. يتفق هذا مع الدراسات الحديثة التي تشير إلى أن جزءاً كبيراً من النواقل العصبية (مثل الدوبامين والسيروتونين) يهرب خارج المشبك بعد الإخراج الخلوي (٤٥١).

١٨.٣ الكيمياء الكهربائية في القطرات والفوارير الصغيرة

تتطلب العديد من المشكلات المعقدة في البيولوجيا والطب تحليل كميات ضئيلة من المواد في مساحات هندسية ضيقة (مثل دراسة التمثيل الغذائي الخلوي، والنقل العصبي، والتمثيل الضوئي).

تعد الطرق الكهرومغناطيسية التي تستخدم الأقطاب المجهرية (Microelectrodes) مثالية لتحليل هذه الأحجام الصغيرة، بشرط أن تكون المواد نشطة كهرومغناطيسياً. دراسة هذه الجزيئات (مثل الدوبامين والسيروتونين) قد

⁴⁵¹ Bunin, M. A.; Wightman, R. M. Diffusion of Catecholamines in Brain Tissue. *J. Neurosci.* **1998**, *18* (13), 4854–4860

تؤدي إلى طفرات في علاج الاضطرابات العصبية مثل مرض باركنسون، والزهايمر، والاكتئاب. ومع ذلك، يواجه التحليل تحديات بسبب التداخلات الكيميائية وتأثير "محدودية الحجم" على الاستجابة الكهربائية.

تصنيع القوارير المجهرية (Microvials)

استكشاف السلوك الكهرومغناطيسي في الحاويات الصغيرة يتطلب طرق تصنيع قادرة على تحديد هياكل بحجم الميكرومتر:

١. **المحاولات الأولى:** قام "بوير" (^{٤٥٢}) بتصميم خلية كهرومغناطيسية عن طريق وضع رقائق الفضة والبلاتين بين طبقات من فيلم "تيفزيل" والزجاج، مما سمح بدراسة أحجام تتراوح من 2 mL إلى 50 nL (نانولتر).
٢. **التقنيات الحديثة (Photolithography):** استُخدمت "الطباعة الضوئية" لتصنيع قوارير بسعة تصل إلى 1 pL .

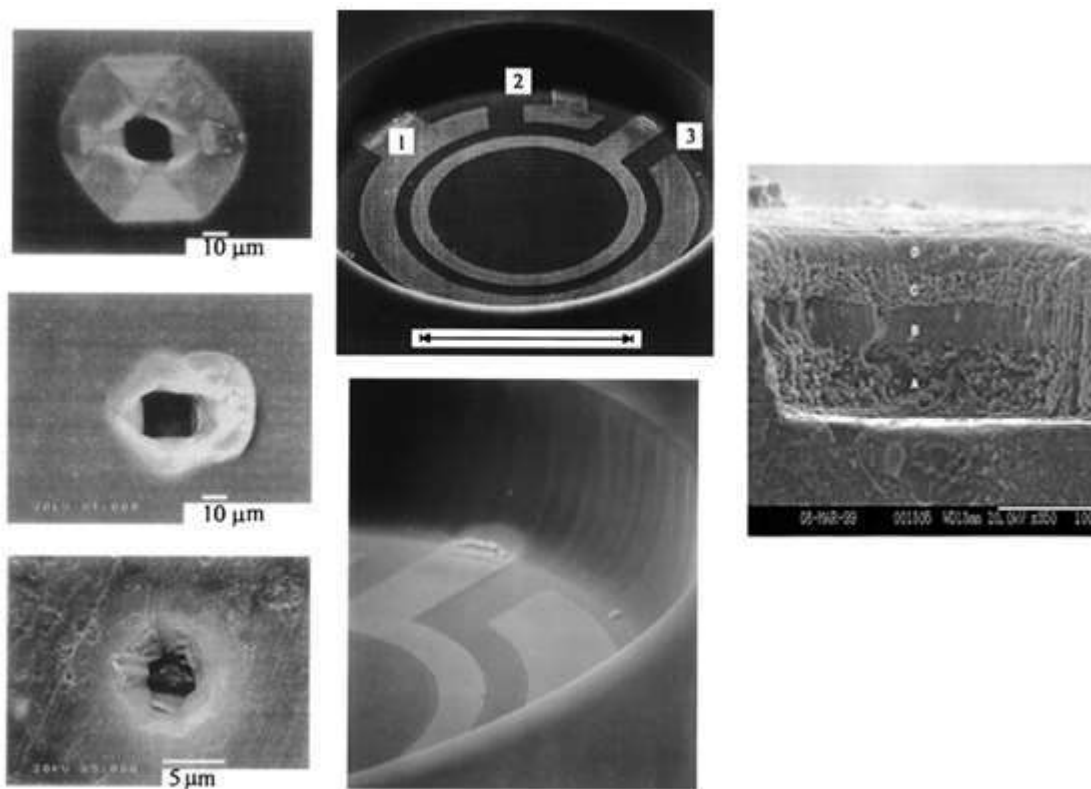
- **طريقة القالب:** استخدم "كلارك" وزملاؤه قوالب السيليكون لنقل الأنماط إلى مادة البوليسترين باستخدام الكبس الحراري، مما أنتج مصفوفات من القوارير المجهرية الشفافة.
- **الأقطاب المدمجة:** قام "براتن" وزملاؤه بتصنيع غرف من مادة "البولي إيميد" على شرائح زجاجية شفافة، حيث تم تشكيل أقطاب المرجع والمساعدة والعمل عن طريق ترسيب الذهب موضعياً (**In situ gold deposition**) في قاع الحاوية نفسها.

تعتمد الطريقة الثالثة لتصنيع القوارير المجهرية على مزيج من الطباعة بالشاشة الحريرية (**Screen Printing**) والاستئصال بالليزر (**Laser Ablation**) (^{٤٥٣}).

- **آلية التصنيع:** يتم طلاء حبر كربوني عبر استئصال محدد النمط على ركيزة من السيراميك، ثم تُطبع طبقة من الحبر العازل (Dielectric) فوق طبقة الكربون، ويلبها طبقة من حبر الفضة/كلوريد الفضة (AgCl/Ag). وأخيراً، تُطبع طبقة عازلة نهائية.
 - **تشكيل القطب والقارورة:** تشكل طبقات الكربون والفضة/كلوريد الفضة، بعد عملية الاستئصال بالليزر، أقطاب العمل والمرجع للجهاز. يتم تكوين القوارير باستخدام ليزر الإكسيمر ($\text{Kr-F excimer laser}$) عند طول موجي 248 nm ، مما ينتج قوارير بحجم 7.2 nL (نانولتر).
- يوضح الشكل ١٢ صوراً بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) للأنواع الثلاثة من القوارير المذكورة:
١. **اليسار:** قوارير بوليسترين مصنعة بطريقة الكبس الحراري.
 ٢. **المنتصف:** آبار من البولي إيميد محددة ضوئياً (**Photolithographically defined**).
 ٣. **اليمين:** قارورة مُعدة بالطباعة بنفث الحبر متبوعة بالاستئصال بالليزر.

⁴⁵² Bowyer, W.; Clark, M.; Ingram, J. Voltammetry at Carbon Fiber Microelectrodes. *Anal. Chem.* **1992**, 64 (4), 459–462

⁴⁵³ Ball, J. C.; Scott, D. L.; Lumpp, J. K.; Daunert, S.; Wang, J.; Bachas, L. G. Microfabricated Electrochemical Sensors. *Anal. Chem.* **2000**, 72 (3), 497–501



الشكل (١٢): صور بالمجهر الإلكتروني الماسح لثلاثة أنواع من القوارير المجهرية.

- اليسار: قوارير من البوليسترين مصنعة بطريقة الكبس الحراري.
- المنتصف: آبار من البولي إيميد محددة بتقنيات الطباعة الضوئية.
- اليمين: قارورة مصنعة بطباعة نفث الحبر متنوعة بالاستئصال بالليزر.

١٨.٣.١ استراتيجيات الكشف الكهرومغناطيسي في القوارير الصغيرة:

١. التحكم الميكانيكي: استخدام أدوات المناولة الدقيقة (Micromanipulators) لتوجيه أقطاب العمل والمرجع داخل القارورة.
٢. التصنيع الموضعي (In situ): تشكيل الأقطاب داخل الغرف مباشرة باستخدام تقنيات التصنيع الدقيق التقليدية أو الطباعة بالشاشة الحريرية.
- تحدي تقني: تكمن عقبة بعض هذه الطرق في أن المواد المكونة لجوانب وقاع القارورة ليست متماثلة دائماً، مما قد يؤدي إلى "امتزاز تفاضلي" (Differential adsorption) للمواد المراد تحليلها، وبالتالي ظهور نتائج فولتامترية غير دقيقة.

١٨.٣.٢ القطرات المجهرية (Microscopic Droplets)

لا يتطلب إجراء الكيمياء الكهربائية في الأحجام الصغيرة بالضرورة وجود حاوية ذات حدود صلبة؛ حيث يمكن الاستغناء عن معدات الطباعة الضوئية المعقدة عن طريق ترسيب قطرة مباشرة على ركيزة (أو قطب كهربائي).

- **أحجام البيكولتر:** قام "جراتزل" ومعاونوه بترسيب قطرات مجهرية مباشرة على ركيزة من البوليسترين المسطح، مما نتج عنه أحجام عينات صغيرة جداً تصل إلى ٧٥ بيكولتر (pL) (٤٥٤).
- **آلية القياس:** تتطلب هذه التجارب وضع قطبي العمل والمرجع في العينة باستخدام المناولة الدقيقة.
- **السحاحة المجهرية الانتشارية (DMB):** استخدم القطب المرجعي (AgCl/Ag) مدمجاً في سحاحة مجهرية انتشارية معدلة. وهي عبارة عن ماصة مجهرية زجاجية تحتوي على غشاء انتشار في رأسها، مما يسمح بإيصال الكواشف الموجودة داخل الماصة عبر الانتشار فقط وبدقة عالية.

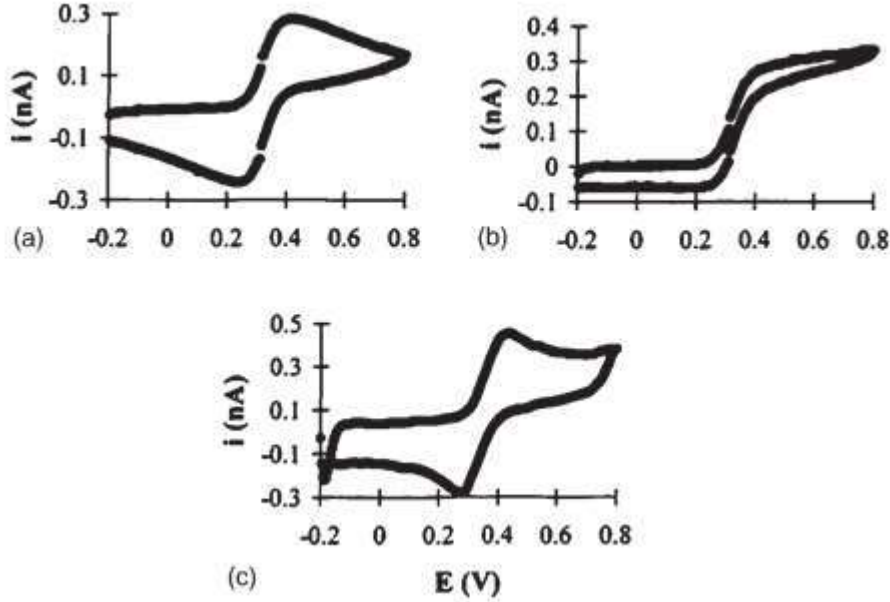
تقنيات القطرة وتحديات التبخر

- تعتمد الطريقة الثانية لتكوين القطرات على تعديل سطح قطب العمل بقطرة صغيرة من المحلول المراد فحصه. تتميز هذه الطريقة بعدم الحاجة لإضافة إلكتروليت داعم (Supporting electrolyte) بشكل متعمد، حيث يُغمر القطب المغطى بالقطرة في محلول موصل غير قابل للامتزاج لإجراء التحليل.
- معضلة التبخر (Evaporation):** سواء كان العمل في قطرات صغيرة أو قوارير مجهرية، فإن التبخر يعد من أهم الاعتبارات؛ حيث يمكنه تغيير تركيز المادة، والأس الهيدروجيني (pH)، واللزوجة بشكل كبير. تتناسب سرعة التبخر طردياً مع نسبة "مساحة السطح إلى الحجم"، وهي نسبة مرتفعة جداً في العينات الصغيرة، مما قد يؤدي لتبخر عينة مائية بحجم البيكولتر في ثوانٍ معدودة.
- **حلول التبخر:** تغطية العينة بغطاء غشائي، أو إشباع الحيز المحيط بالبخار، أو تغطية العينة بسائل كاره للماء (Hydrophobic) مثل الهيتان أو الجلسرين.

١٨.٣.٣ الاستجابة الكهرومغناطيسية في العينات صغيرة الحجم

- قام "كلارك" ومعاونوه بفحص الاستجابة الفولتامترية عند أقطاب ألياف الكربون المجهرية (UME) كدالة في حجم القارورة المجهرية، حيث تراوحت الأحجام من 4nL إلى 1pL.
- السلوك في المسح البطيء مقابل السريع (الشكل ١٣):**
- عند استخدام قطب بقطر 5 μm لتحليل "حمض الفروسين كربوكسيليك"، لوحظت نتائج مثيرة للاهتمام تختلف عن سلوك المحاليل الضخمة (Bulk solutions):
١. **معدلات المسح العالية (10V/s):** لم يختلف شكل المنحنى الفولتامري (Peak shape) بشكل ملحوظ عن المحلول الضخم (الشكل ١٣C).
 ٢. **معدلات المسح المتوسطة (١ V/s):** كان المنحنى "سيجمويدي" (Sigmoidal)، وهو المتوقع للأقطاب المجهرية تحت ظروف الحالة المستقرة (الشكل ١٣B).
 ٣. **معدلات المسح البطيئة (0.1V/s):** هنا ظهر الانحراف الأكبر؛ فبينما تظل الأقطاب المجهرية في المحاليل الضخمة تعطي منحنى سيجمويدي عند المسح البطيء، أعطت في قوارير الـ ١٦ pL منحنيات ذات قمة محددة (Peak shaped) مع زيادة كبيرة في تيار الموجة العكسية (الاختزال) (الشكل ١٣A).

⁴⁵⁴ Gratzl, M.; Yi, C. Measurement of Released Cell Constituents. *Anal. Chem.* **1993**, 65 (18), 2085–2088



الشكل (١٣): منحنيات الفولتامترية الدورية في قارورة سعة ١٦ بيكولتر.

- يوضح تأثير معدل المسح الزمني (٠.١ و ١ و ١٠ فولت/ثانية) على شكل المنحنى؛ حيث يظهر التحول من الشكل "السيجمويدي" (في المسح السريع) إلى شكل "القمة" (في المسح البطيء) نتيجة استنزاف المادة داخل الحجم المحدود للقارورة.

١٨.٣.٤ الانتقال إلى سلوك "الطبقة الرقيقة الزائفة" (Quasi-Thin Layer Behavior)

يمكن تفسير ظهور القمم عند معدلات المسح البطيئة في القوارير الصغيرة (أقل من ١٦ pL) من خلال مقارنة ملف الانتشار (Diffusion profile):

- في المحلول الضخم: كمية الجزيئات التي تتفاعل عند القطب المجري مهمة تماماً مقارنة بتركيز المادة الكلي في المحلول.
- في القوارير المجهرية: تؤدي حدود القارورة إلى تعديل ملف الانتشار؛ حيث يحدث استنزاف (Depletion) للمواد النشطة كهرومغناطيسياً حول القطب.

التحليل الكمي: تظهر البيانات أنه في قارورة سعة 16 pL، يتم أكسدة ٢١% من إجمالي المادة الموجودة في المحلول بواسطة قطب بقطر 5 μm عند مسح قدره 0.1 s/V. تشير هذه المعطيات إلى إمكانية تطبيق تقنية "التحليل الكهربائي الكلي" (Bulk Electrolysis) بسهولة داخل القوارير المجهرية لتحديد الكمية الإجمالية للمادة الموجودة في العينة بدقة عالية.

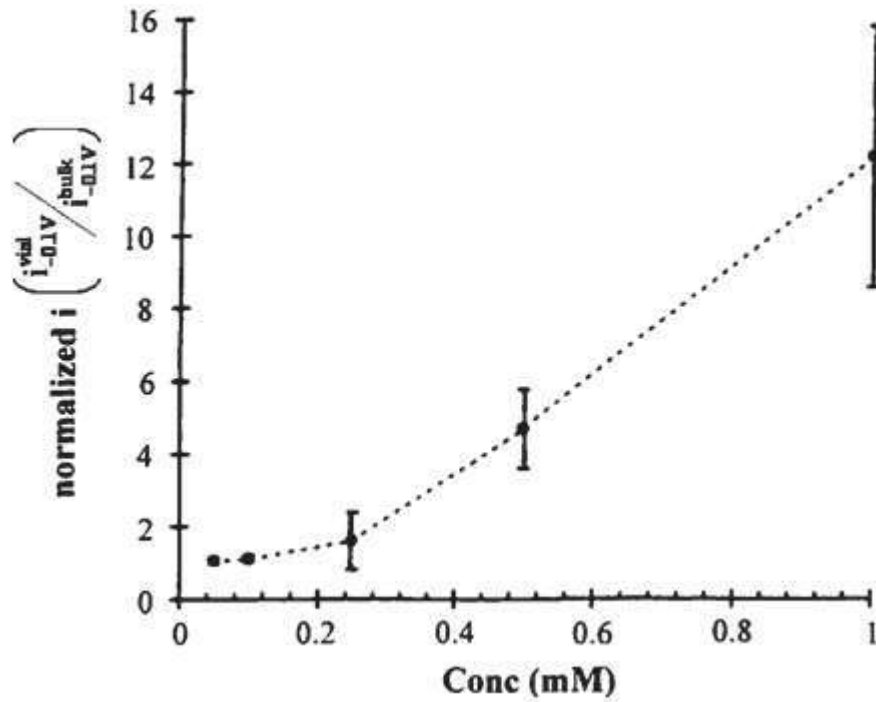
١٨.٣.٤.١ تحليل تيار الاختزال العكسي في القوارير المجهرية

كشفت التجارب في القوارير المجهرية عن زيادة في التيار عند "موجة الاختزال العكسية" (Reverse wave) في معدلات المسح البطيئة. وبعد استبعاد أي تفاعل بين المواد والمواد المكونة لسطح القارورة، تم وضع تفسير يعتمد على ديناميكا الانتشار.

من خلال دراسة اعتماد نسبة تيارات الاختزال في القارورة إلى المحلول الضخم (i_{bulk}/i_{vial}) على التركيز (الشكل ١٤)، وُجد أن انتشار النواتج المؤكسدة بعيداً عن القطب يكون مقيداً.

الفرق بين المحلول الضخم والقارورة المجهريّة:

- **في المحلول الضخم:** تنتشر نواتج الأكسدة بعيداً عن القطب المجهري (UME) قبل بدء المسح العكسي.
- **في القارورة المجهريّة:** تمنع حدود القارورة هروب النواتج، مما يؤدي لتكون "طبقة استنزاف" (Depletion layer) غنية بالنواتج التي يمكن إعادة اختزالها.
- **تأثير التركيز والحجم:** تزداد النسبة (i_{bulk}/i_{vial}) مع زيادة التركيز لأن كمية أكبر من الجزيئات المؤكسدة تُنتج بالقرب من القطب وتكون متاحة للاختزال. وبالمثل، فإن تقليل حجم القارورة يزيد من تقييد الانتشار، مما يحافظ على تركيز طبقة الاستنزاف بالقرب من القطب ويرفع النسبة.



الشكل (١٤): تيار الاختزال المعياري كدالة في التركيز.

- يوضح العلاقة بين تركيز المادة (من ٠.٠٥ إلى ١.٠ ملليمولار) والتيار المقاس في قارورة صغيرة (٧ بيكولتر)، مما يثبت تقييد انتشار الجزيئات المؤكسدة بعيداً عن القطب بسبب حدود القارورة.

١٨.٣.٤.٢ التطبيقات البيولوجية للكيمياء الكهربائية في القوارير المجهريّة

- تعد القوارير المجهريّة بيئات مثالية لتجارب الخلية المنفردة (Single Cell) نظراً لأحجامها المحدودة وإمكانية دمج الأقطاب المصنعة ضوئياً داخلها. تشمل الدراسات البارزة في هذا المجال:
١. مراقبة تحرر "البيرورين" أثناء نقص تروية الخلايا القلبية (Ischemia).
 ٢. مراقبة التدفق الأيضي (Metabolic flux) استجابة للإجهاد.
 ٣. دراسة توزيع أحداث الإخراج الخلوي مكانياً على سطح خلايا الكروماتين باستخدام أقطاب متباعدة.

دراسة ناقل الدوبامين (Dopamine Transporter):

في دراسة أجراها "تروير" و"ويتمان"، وُضعت خلايا (HEK-293) المعدلة وراثياً للتعبير عن ناقل الدوبامين في قوارير بسعة ١٠٠ إلى 200pL.

- **المنهجية:** حُقن الدوبامين في القارورة، ورُصد معدل استهلاك الخلية له باستخدام فولتامترية المسح الدوري السريع.

- **النتائج:** سمح رصد تركيز الدوبامين مع الزمن بحساب حركية الناقل، وتحديد معدل النقل الأقصى (V_{max}). (

- **المقارنة:** وُجد أن V_{max} للخلية المنفردة هو $17 \pm 5 \text{ sec/amol}$ ، بينما كانت القيمة المسجلة لمجموعات من الخلايا باستخدام القطب القرصي الدوار هي $18.9 \pm 1.4 \text{ sec/amol}$.

تفسير الاختلاف: يُعزى هذا التناقض إلى اختلاف نسبة (حجم الخلية / حجم المحلول)؛ ففي القارورة المجهرية تكون هذه النسبة أكبر (أي حجم المحلول الخارجي أقل لكل خلية)، مما يقلل من عدد جزيئات الدوبامين الكلية التي تدخل الخلية. وهذا يمنع التركيز داخل الخلية (Cytosolic concentration) من الوصول لمستويات عالية تحفز "النقل العكسي"، مما يعطي نتائج أكثر دقة للخلية المنفردة.

١٨.٣.٥ الكيمياء الكهربائية داخل الخلية (Intracellular Electrochemistry)

تُعد القياسات خارج الخلية أدوات قوية لتوضيح آليات الإفراز الخلوي، ولكن للحصول على معلومات حول تخليق وتخزين الجزيئات المختلفة داخل الخلية، لا بد من إجراء قياسات داخل السيتوبلازم. وتبرز هنا تقنيات الفصل المجهرية، مثل الرحلان الكهربائي الشعري (Capillary Electrophoresis) مع أنظمة كشف كهرومغناطيسية، كأدوات مفيدة لقياس وتحديد النواقل العصبية في الخلايا الكاملة أو عينات السيتوبلازم^(٤٥٥). وتُستخدم الطرق الفولتامترية أيضاً لمراقبة النواقل العصبية داخل الخلايا المنفردة. وعادة ما تُختار خلايا اللاقاريات لهذه الدراسات نظراً لأنها أكبر بكثير من خلايا الثدييات، مما يسمح باستخدام أقطاب أكبر واكتشاف كميات أكبر من المواد.

١٨.٣.٥.١ الفولتامترية داخل الخلية

استخدمت الدراسات المبكرة (Meulemans et al) فولتامترية النبض التفاضلي (DPV) لقياس تركيز الأدوية النشطة كهرومغناطيسياً في سيتوبلازم الخلايا العصبية الكولينية لـ *Aplysia californica* ولتحديد معدلات الامتصاص والتخلص الخلوي^(٤٥٦). كما تم تطوير أقطاب بلاتينية مغلقة بالزجاج ذات رؤوس إبرية للكشف عن السيروتونين داخل الخلايا العصبية الدماغية الوسطى لنفس الكائن.

أبرز النتائج:

- قُدر تركيز السيروتونين في الخلايا غير المعالجة (في حالة الراحة) بـ $0.61 \pm 0.09 \text{ mM}$.
- رصدت الدراسات تغير مستويات السيروتونين بعد تحفيز الخلية، أو حقنها بالسيروتونين مباشرة، أو معالجتها بمادة "التريبوفان" (وهي السليفة الكيميائية للسيروتونين).

⁴⁵⁵ Olefirowicz, T. M.; Ewing, A. G. Detection of Catecholamines by CE. *Anal. Chem.* **1990**, 62 (17), 1872–1876

⁴⁵⁶ Meulemans, A.; Poulain, B.; Baux, G.; Tauc, L.; Henzel, D. In Vivo Voltammetry in *Aplysia*. *Anal. Chem.* **1986**, 58 (9), 2088–2091

- استخدم "تشن" وزملاؤه أقطاب البلاتين مع فولتامترية النبض المتعدد لقياس مستويات الدوبامين في الخلايا العصبية العملاقة لـ *Planorbis corneus*.

١٨.٣.٥.٢ مراقبة الأكسجين والتمثيل الغذائي

يمكن مراقبة النواقل العصبية وكذلك الأكسجين في السيتوبلازم باستخدام الأقطاب المجهرية ذات الحلقات الكربونية والمطلية بالبلاتين (Platinized Carbon Ring) ^(٤٥٧).

- **لغز الدوبامين:** في الخلايا العصبية لـ *Planorbis*، كان تركيز الدوبامين الأساسي دون حد الكشف. ولكن بعد زيادة نفاذية الغشاء، تم تحديد محتوى الدوبامين الكلي. واستنتج الباحثون أن حوالي ٩٨% من الدوبامين الخلوي يكون مرتبطاً (Bound) وغير متاح للكشف الحر في السيتوبلازم ^(٤٥٨).
- **قياس الأكسجين:** ترتبط مستويات الأكسجين داخل الخلايا بتمثيل الجلوكوز. ويعد طلاء القطب بالبلاتين أمراً ضرورياً لأن الأكسجين لا يُكتشف عند أقطاب الكربون العارية.
- **النتائج:** وُجد أن تركيز الأكسجين داخل الخلية العصبية العملاقة هو 0.004 ± 0.032 mM. وتعود مستويات الأكسجين إلى مستوياتها الأساسية بعد دقائق قليلة من التعرض للمحاليل المشبعة بالأكسجين، مما يدل على الاستهلاك السريع للأكسجين في التنفس الخلوي والتمثيل الغذائي.

١٨.٣.٥.٣ قياس الجلوكوز داخل الخلية

بالإضافة إلى النواقل والأكسجين، أمكن قياس الجلوكوز داخل الخلية باستخدام أقطاب مجهرية حلقة مطلية بالبلاتين بقطر $2 \mu\text{m}$ ومعدلة إنزيمياً ^(٤٥٩).

آلية الكشف: في وجود الجلوكوز والأكسجين، يقوم إنزيم أكسيداز الجلوكوز (Glucose Oxidase) بأكسدة الجلوكوز لينتج عنه "جلوكونولاكتون" وبيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2)، والأخير هو ما يتأكسد عند القطب البلاتيني ويتم قياسه.

المواصفات التقنية:

- أظهرت هذه الأقطاب الإنزيمية فائقة الصغر زمن استجابة سريعاً جداً يصل إلى ٢٧٠ ميلي ثانية.
- وُجد أن زمن الاستجابة يتناسب طردياً مع قطر القطب الكهربائي.

١٨.٣.٥.٤ الكيمياء الكهربائية الرقعية داخل الخلية (Intracellular Patch Electrochemistry)

كما هو الحال في القياسات خارج الخلية، يمكن إجراء القياسات داخل الخلية عبر دمج التقنيات الكهروفيزيولوجية والكهرومغناطيسية ^(٤٦٠). في هذا الإعداد، يبدأ العمل بتكوين "رقعة ملتصقة بالخلية" (Cell-attached)

⁴⁵⁷ Lau, Y. Y.; Chien, J. B.; Wong, D. K. Y.; Ewing, A. G. Microelectrode Measurements in Neurons. *Electroanalysis* **1991**, 3 (2), 87–92

⁴⁵⁸ Chien, J. B.; Wallingford, R. A.; Ewing, A. G. Analysis of Single Neurons. *J. Neurochem.* **1990**, 54 (2), 633–638

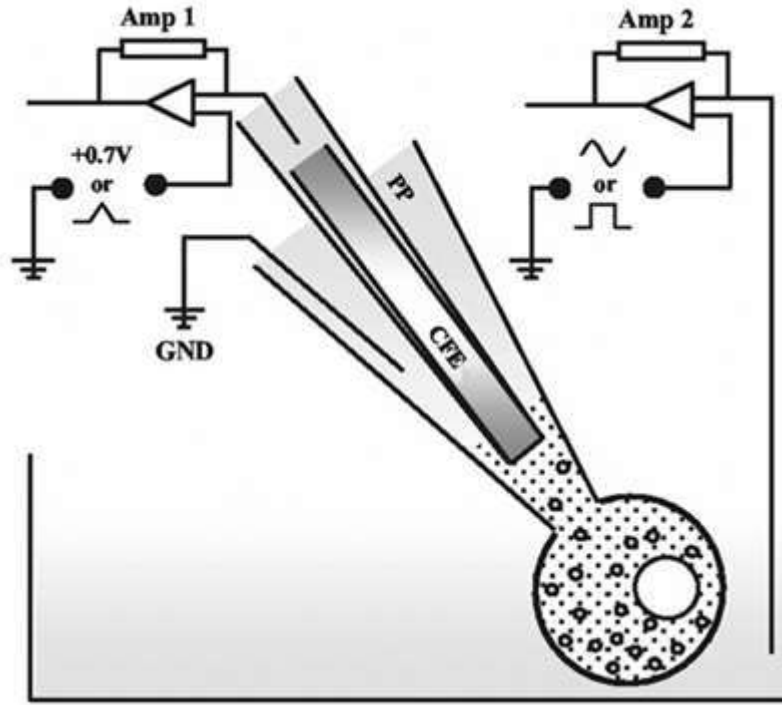
⁴⁵⁹ Abe, T.; Lau, Y. Y.; Ewing, A. G. Intracellular Voltammetry. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113 (19), 7421–7423

⁴⁶⁰ Mosharov, E. V.; Gong, L. W.; Khanna, B.; Sulzer, D.; Lindau, M. Vesicular Content and Exocytosis. *J. Neurosci.* **2003**, 23 (13), 5835–5845

configuration)، وبعد فترة زمنية، يتم تطبيق شفط إضافي عبر ماصة الرقعة لتمزيق الغشاء والوصول إلى تكوين "الخلية الكاملة" (Whole-cell configuration) (الشكل ١٥).

آلية الكشف: يسمح تمزق الغشاء للمحتويات داخل الخلية القابلة للأكسدة بالانتشار نحو القطب المجهرى (UME) حيث يتم اكتشافها:

- **في النمط الأمبيرومترى:** يتم اكتشاف جميع الجزيئات سهلة الأكسدة (بما في ذلك الكاتيكولات).
 - **في النمط الفولتامترى:** يمكن قياس الكاتيكولات بكميات بشكل انتقائي.
- بفضل التسجيل المتزامن لسعة الغشاء (Capacitance)، يمكن تحديد ما إذا كان الإخراج الخلوي يحدث وكيف يؤثر ذلك على تركيز الكاتيكولات في السيتوبلازم في الوقت الفعلي (Real-time).

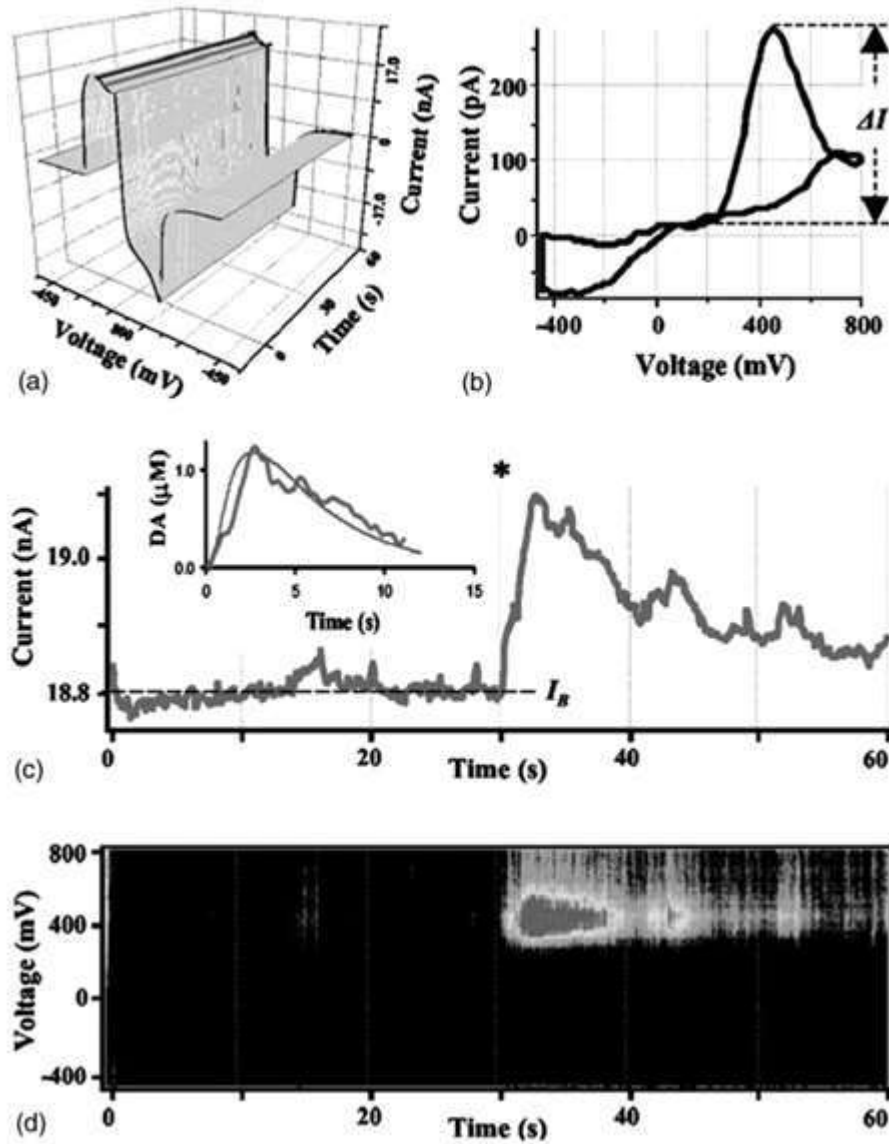


الشكل (٥): مخطط توضيحي لإعداد الكيمياء الكهربائية الرقعية داخل الخلية.

- يوضح المكونات الأساسية للنظام: مضخمات الإشارة (Amp)، القطب المرجعي (GND)، قطب ألياف الكربون (CFE) المستخدم للكشف، وماصة الرقعة (PP) التي تخترق الخلية.

تأثير المعالجة الدوائية: أظهرت الدراسات نتائج هامة حول مستويات الكاتيكولات في السيتوبلازم:

- **عقار ريسيربين (Reserpine):** (مثبط لنقل المونامين الحويصلي) لم يؤثر على كمية الكاتيكولات، لكنه زاد من إجمالي المواد القابلة للأكسدة بمقدار أربعة أو خمسة أضعاف.
- **عقار الأمفيتامين:** أدى إلى زيادة عابرة بمقدار خمسة أضعاف في كاتيكولات السيتوبلازم، مع زيادة بطيئة في إجمالي المواد القابلة للأكسدة.



الشكل (١٦): تحليل تسجيلات الفولتامترية الدورية من خلية كروماتين مفردة (جرد).

- (A) تمثيل ثلاثي الأبعاد للبيانات المسجلة.
- (B) منحني فولتامتري للكاثيكولامينات المتحررة بعد إجراء عملية طرح خلفية الإشارة.
- (C) قياس التيار عند جهد أكسدة ٤٠٠ مللي فولت؛ تشير النجمة (*) إلى لحظة تمزيق الغشاء للوصول لداخل الخلية، مع محاكاة رياضية (الخط الأخضر) للتركيز السيتوبلازمي.
- (D) تمثيل ثلاثي الأبعاد زائف للأيضات داخل الخلية التي واجهت القطب أثناء التسجيل، حيث تعبر الألوان عن شدة التيار.

١٨.٣.٦ الخلاصة (Conclusions)

تم تحقيق تقدم هائل في التحليل البيولوجي باستخدام الطرق الكهرومغناطيسية:

١. على السطح الخلوي: أثبتت الأمبيرومتريّة والفولتامترية كفاءة عالية في قياس الإفراز الكيميائي، مع القدرة على اكتشاف أقل من ٥٠٠٠ جزيء.

٢. **تكوين الليبيدات:** مكنت الأقطاب المعدلة إنزيمياً من تحليل تكوين الليبيدات في الغشاء.
 ٣. **التصوير الأيضي:** برزت تقنيات المسح المجهرية (Scanning Probes) لتصوير طبوغرافيا وعمليات التمثيل الغذائي للخلايا الحية.
 ٤. **الخلايا الاصطناعية:** نجحت الأنظمة القائمة على الجسيمات الشحمية (Liposomes) في محاكاة الإخراج الخلوي ميكانيكياً دون تدخل البروتينات، مما أوضح دور خصائص الغشاء في عمليات النقل العصبي.
 ٥. **الأحجام المحدودة:** أثبتت القوارير المجهرية والقطرات فعاليتها كغرف خلوية لتحليل النقل والإفراز في عينات ذات أحجام بيكولترية.
 ٦. **داخل الخلية:** أدى التقدم في الكيمياء الكهربائية داخل الخلية إلى فهم أعمق لتمثيل الأدوية وتخليق النواقل العصبية وتخزينها.
- ستظل تقنية "الأمبيرومترية الرقعية داخل الخلية" أداة قيمة لفك الارتباط والاقتران بين عمليات تخليق وتخزين وإفراز النواقل العصبية.

المراجع:

1. Monck, J. R.; Fernandez, J. M. The Exocytotic Fusion Pore. *Neuron* **1994**, 12 (4), 707–716.
2. Jahn, R.; Lang, T.; Sudhof, T. C. Membrane Fusion. *Cell* **2003**, 112 (4), 519–533.
3. Jahn, R.; Sudhof, T. C. Membrane Fusion and Exocytosis. *Annu. Rev. Biochem.* **1999**, 68, 863–911.
4. Jahn, R.; Sudhof, T. C. Synaptic Vesicles and Exocytosis. *Annu. Rev. Neurosci.* **1994**, 17, 219–246.
5. Pihel, K.; Hsieh, S.; Jorgenson, J. W.; Wightman, R. M. Electrochemical Detection of Histamine and 5-Hydroxytryptamine at Isolated Mast Cells. *Anal. Chem.* **1995**, 67 (24), 4514–4521.
6. Pihel, K.; Schroeder, T. J.; Wightman, R. M. Rapid and Selective Cyclic Voltammetric Measurements of Epinephrine and Norepinephrine as a Method to Measure Exocytosis from Single Adrenal Medullary Cells. *Anal. Chem.* **1994**, 66 (24), 4532–4537.
7. Clark, R. A.; Ewing, A. G. Experimenting in My Very Small Test Tubes. *Mol. Neurobiol.* **1997**, 15 (1), 1–16.
8. Travis, E. R.; Wightman, R. M. Spatio-Temporal Resolution of Exocytosis from Individual Cells. *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **1998**, 27, 77–103.
9. Cannon, D. M., Jr.; Winograd, N.; Ewing, A. G. Quantitative Chemical Analysis of Single Cells. *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **2000**, 29, 239–263.
10. Chen, G.; Ewing, A. G. Chemical Analysis of Single Cells and Exocytosis. *Crit. Rev. Neurobiol.* **1997**, 11 (1), 59–90.
11. Finnegan, J. M.; Pihel, K.; Cahill, P. S.; Huang, L.; Zerby, S. E.; Ewing, A. G.; Kennedy, R. T.; Wightman, R. M. Vesicular Polyenes as Probes of Exocytosis. *J. Neurochem.* **1996**, 66 (5), 1914–1923.
12. Huang, L.; Shen, H.; Atkinson, M. A.; Kennedy, R. T. Detection of Exocytosis at Individual Pancreatic Beta Cells by Amperometry at a Chemically Modified Microelectrode. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1995**, 92 (21), 9608–9612.
13. Aspinwall, C. A.; Lakey, J. R.; Kennedy, R. T. Insulin-Stimulated Exocytosis in Single Pancreatic Beta Cells. *J. Biol. Chem.* **1999**, 274 (10), 6360–6365.
14. Aspinwall, C. A.; Huang, L.; Lakey, J. R.; Kennedy, R. T. Chemical Analysis of Single Cells. *Anal. Chem.* **1999**, 71 (24), 5551–5556.

15. Shiku, H.; Shiraishi, T.; Aoyagi, S.; Utsumi, Y.; Matsudaira, M.; Abe, H.; Hoshi, H.; Kasai, S.; Ohya, H.; Matsue, T. Respiration Measurements of Single Bovine Embryos by Scanning Electrochemical Microscopy. *Anal. Chim. Acta* **2004**, 522 (1), 51–58.
16. Kaya, T.; Numai, D.; Nagamine, K.; Aoyagi, S.; Shiku, H.; Matsue, T. Micropatterning of Living Cells on a Glass Substrate by Scanning Electrochemical Microscopy. *Analyst* **2004**, 129 (6), 529–531.
17. Lu, H.; Gratzl, M. Trace Analysis of Released Cell Constituents. *Anal. Chem.* **1999**, 71 (14), 2821–2830.
18. Devadoss, A.; Burgess, J. D. Rapid Measurement of Metabolite Efflux from Single Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (33), 10214–10215.
19. Bard, A. J.; Denuault, G.; Lee, C.; Mandler, D.; Wipf, D. O. Scanning Electrochemical Microscopy: A New Technique for the Characterization and Modification of Surfaces. *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23 (11), 357–363.
20. Mirkin, M. V.; Horrocks, B. R. Electroanalytical Measurements of Single Molecules. *Anal. Chim. Acta* **2000**, 406 (1), 119–130.
21. Mirkin, M. V.; Liu, B.; Rotenberg, S. A. Scanning Electrochemical Microscopy of Living Cells. *Methods Enzymol.* **2002**, 352, 112–122.
22. Yasukawa, T.; Kaya, T.; Matsue, T. Scanning Electrochemical Microscopy for Imaging and Characterization of Biological Cells. *Electroanalysis* **2000**, 12 (9), 653–659.
23. Mauzeroll, J.; Bard, A. J. Scanning Electrochemical Microscopy of Single Cells. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2004**, 101 (21), 7862–7867.
24. Mauzeroll, J.; Bard, A. J.; Owhadian, O.; Monks, T. J. Menadione Metabolism and Toxicity in Single Cells. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2004**, 101 (51), 17582–17587.
25. Adams, R. N. Probing Brain Chemistry with Electroactive Microelectrodes. *Anal. Chem.* **1976**, 48 (14), 1126A–1138A.
26. Leszczyszyn, D. J.; Jankowski, J. A.; Viveros, O. H.; Diliberto, E. J., Jr.; Near, J. A.; Wightman, R. M. Nicotinic Receptor-Mediated Catecholamine Secretion from Individual Chromaffin Cells. *J. Biol. Chem.* **1990**, 265 (25), 14736–14737.
27. Wightman, R. M.; Jankowski, J. A.; Kennedy, R. T.; Kawagoe, K. T.; Schroeder, T. J.; Leszczyszyn, D. J.; Near, J. A.; Diliberto, E. J., Jr.; Viveros, O. H. Temporally Resolved Catecholamine Spikes from Single Adrenal Medullary Cells. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1991**, 88 (23), 10754–10758.
28. Bruns, D.; Jahn, R. Real-Time Measurement of Transmitter Release from Single Synaptic Vesicles. *Nature* **1995**, 377 (6544), 62–65.
29. Staal, R. G.; Mosharov, E. V.; Sulzer, D. Dopamine Release from Single Synaptic Terminals of Dopaminergic Neurons. *Nat. Neurosci.* **2004**, 7 (4), 341–346.
30. Chen, T. K.; Luo, G.; Ewing, A. G. Amperometric Monitoring of Stimulated Catecholamine Release from Single PC12 Cells at the Zeptomole Level. *Anal. Chem.* **1994**, 66 (19), 3031–3035.
31. Schubert, D.; LaCorbiere, M.; Klier, F. G.; Steinbach, J. H. The Modulation of Cell Adhesion by Proteoglycans. *Brain Res.* **1980**, 190 (1), 67–79.
32. Dahlstrom, A.; Haggendal, J.; Hokfelt, T. The Noradrenaline Content of the Varicosities of Sympathetic Adrenergic Nerve Terminals in the Rat. *Acta Physiol. Scand.* **1966**, 67 (3), 289–294.
33. Chow, R. H.; von Ruden, L.; Neher, E. Delay in Vesicle Fusion Revealed by Electrochemical Monitoring of Single Secretory Events in Adrenal Chromaffin Cells. *Nature* **1992**, 356 (6364), 60–63.
34. Alvarez de Toledo, G.; Fernandez-Chacon, R.; Fernandez, J. M. Release of Secretory Products During Transient Vesicle Fusion. *Nature* **1993**, 363 (6429), 554–558.
35. Choi, S.; Klingauf, J.; Tsien, R. W. Fusion Pore Dynamics and Exocytosis in PC12 Cells. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.* **2003**, 358 (1432), 695–705.
36. Sombers, L. A.; Hanchar, H. J.; Colliver, T. L.; Wittenberg, N.; Cans, A. S.; Arbault, S.; Amatore, C.; Ewing, A. G. The Effect of Vesicular Volume on Exocytosis. *J. Neurosci.* **2004**, 24 (2), 303–309.

37. Zerby, S. E.; Ewing, A. G. Electrochemical Monitoring of Exocytosis from Single PC12 Cells. *Brain Res.* **1994**, *712* (1), 1–10.
38. Schroeder, T. J.; Jankowski, J. A.; Senyshyn, J.; Holz, R. W.; Wightman, R. M. Zones of Exocytotic Release on Bovine Adrenal Medullary Cells in Culture. *J. Biol. Chem.* **1994**, *269* (25), 17215–17220.
39. Wingren, U.; Wasteson, A.; Enerback, L. Storage and Turnover of Histamine, 5-Hydroxytryptamine and Heparin in Rat Peritoneal Mast Cells. *Int. Arch. Allergy Appl. Immunol.* **1983**, *70* (2), 193–199.
40. Prucell, W. M.; Cohen, D. L.; Hanahoe, T. H. Interaction of Adenosine with Mast Cell Secretion. *Int. Arch. Allergy Appl. Immunol.* **1989**, *90* (4), 382–386.
41. Cox, J.; Gray, T. Flow Injection Analysis with Electrochemical Detection. *Anal. Chem.* **1989**, *61* (21), 2462–2465.
42. Cox, J.; Gray, T. Amperometric Detection of Histamine. *Electroanalysis* **1990**, *2* (2), 107–112.
43. Kennedy, R. T.; Huang, L.; Atkinson, M. A.; Dush, P. Amperometric Monitoring of Individual Exocytotic Events in Pancreatic Beta-Cells. *Anal. Chem.* **1993**, *65* (14), 1882–1887.
44. Gorski, W.; Aspinwall, C. A.; Lakey, J. R.; Kennedy, R. T. Bioelectrochemical Monitoring of Insulin Secretion. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *425* (1-2), 191–199.
45. Albillos, A.; Dernick, G.; Horstmann, H.; Almers, W.; Alvarez de Toledo, G.; Lindau, M. The Exocytotic Event in Chromaffin Cells Revealed by Patch Amperometry. *Nature* **1997**, *389* (6650), 509–512.
46. Tabares, L.; Lindau, M.; Alvarez de Toledo, G. Patch-Amperometry: A Technique to Monitor Exocytosis and Fusion Pore Dynamics. *Biochem. Soc. Trans.* **2003**, *31* (4), 837–841.
47. Gong, L. W.; Hafez, I.; Alvarez de Toledo, G.; Lindau, M. Secretory Vesicles of PC12 Cells. *J. Neurosci.* **2003**, *23* (21), 7917–7921.
48. Colliver, T. L.; Pyott, S. J.; Achalabun, M.; Ewing, A. G. VMAT-Mediated Changes in Vesicle Content. *J. Neurosci.* **2000**, *20* (14), 5276–5282.
49. Dernick, G.; Alvarez de Toledo, G.; Lindau, M. Exocytosis of Chromaffin Granules. *Nat. Cell Biol.* **2003**, *5* (4), 358–362.
50. Devadoss, A.; Burgess, J. D. Interaction of Cytochrome c with Lipid Bilayers. *Langmuir* **2002**, *18* (24), 9617–9621.
51. Simons, K.; Ikonen, E. How Cells Sort Membrane Proteins and Lipids. *Science* **2000**, *290* (5497), 1721–1726.
52. *Scanning Electrochemical Microscopy*; Bard, A. J., Mirkin, M. V., Eds.; Marcel Dekker: New York, NY, **2001**.
53. Yasukawa, T.; Uchida, I.; Matsue, T. Permeation of Redox Species Through Lipid Bilayers. *Biochim. Biophys. Acta* **1998**, *1369* (1), 152–158.
54. Liu, B.; Rotenberg, S. A.; Mirkin, M. V. Scanning Electrochemical Microscopy of Single Living Cells. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2000**, *97* (18), 9855–9860.
55. Liu, B.; Cheng, W.; Rotenberg, S. A.; Mirkin, M. V. Imaging of Human Breast Cancer Cells. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *500* (1-2), 590–597.
56. Liebetrau, J. M.; Miller, H. M.; Baur, J. E.; Takacs, S. A.; Anupunpisit, V.; Garriss, P. A.; Wipf, D. O. Scanning Electrochemical Microscopy in Brain Tissue. *Anal. Chem.* **2003**, *75* (3), 563–571.
57. Kurulugama, R. T.; Wipf, D. O.; Takacs, S. A.; Pongmayteegul, S.; Garriss, P. A.; Baur, J. E. Integrated Microelectrode-Cantilever for Scanning Electrochemical Microscopy. *Anal. Chem.* **2005**, *77* (4), 1111–1117.
58. Cai, C.; Liu, B.; Mirkin, M. V.; Frank, H. A.; Rusling, J. F. Scanning Electrochemical Microscopy of Cytochrome c. *Anal. Chem.* **2002**, *74* (1), 114–119.
59. Shiku, H.; Shiraishi, T.; Ohya, H.; Matsue, T.; Abe, H.; Hoshi, H.; Kobayashi, M. Respiration Activity of Single Oocytes. *Anal. Chem.* **2001**, *73* (15), 3751–3758.

60. Gonsalves, M.; Barker, A. L.; Macpherson, J. V.; Unwin, P. R.; O'Hare, D.; Winlove, C. P. Scanning Electrochemical Microscopy of Articular Cartilage. *Biophys. J.* **2000**, *78* (3), 1578–1588.
61. Gonsalves, M.; Macpherson, J. V.; O'Hare, D.; Winlove, C. P.; Unwin, P. R. High-Resolution SECM of Cartilage. *Biochim. Biophys. Acta* **2000**, *1524* (1), 66–74.
62. Bangham, A. D. Liposomes: The Early Days. *Chem. Phys. Lipids* **1993**, *64* (1-3), 275–285.
63. Montal, M.; Mueller, P. Formation of Bimolecular Membranes from Lipid Monolayers. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1972**, *69* (12), 3561–3566.
64. Gennis, R. B. *Biomembranes: Molecular Structure and Function*; Springer-Verlag: New York, NY, **1989**.
65. Tien, H. T. Bilayer Lipid Membranes. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88* (15), 3172–3174.
66. Tien, H. T. Planar Lipid Bilayers. *Bioelectrochem. Bioenerg.* **1984**, *13* (4-6), 299–305.
67. Krysinski, P.; Tien, H. T.; Ottova, A. Supported Lipid Bilayers. *Biotechnol. Prog.* **1999**, *15* (5), 974–979.
68. Tien, H. T.; Wurster, S.; Ottova, A. Self-Assembled Lipid Bilayers. *Bioelectrochem. Bioenerg.* **1997**, *42* (1), 77–84.
69. Medina, O.; Zhu, Y.; Keiremo, K. Targeted Liposomal Drug Delivery. *Curr. Pharm. Des.* **2004**, *10* (24), 2981–2989.
70. Mainardes, R.; Silva, L. Drug Delivery Systems: Liposomes and Nanoparticles. *Curr. Drug Targets* **2004**, *5* (5), 449–455.
71. Meisner, D.; Mezei, M. Liposomes as a Drug Delivery System. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **1995**, *16* (1), 75–93.
72. Chonn, A.; Cullis, P. Recent Advances in Liposomal Drug-Delivery Systems. *Curr. Opin. Biotechnol.* **1995**, *6* (6), 698–708.
73. Maurer, N.; Fenske, D.; Cullis, P. Developments in Liposomal Drug Delivery. *Expert Opin. Biol. Ther.* **2001**, *1* (6), 923–947.
74. Lasic, D. Novel Applications of Liposomes. *Trends Biotechnol.* **1998**, *16* (7), 307–321.
75. Aikens, P.; Friberg, S. Surfactants and Liposomes. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, *1* (5), 672–679.
76. Karlsson, A.; Karlsson, R.; Karlsson, M.; Cans, A. S.; Stromberg, A.; Ryttsen, F.; Orwar, O. Molecular Computing with Liposomes. *Nature* **2001**, *409* (6817), 150–152.
77. Karlsson, M.; Nolkranz, K.; Davidson, M.; Stromberg, A.; Ryttsen, F.; Akerman, B.; Orwar, O. Electroinjection of Single Cells. *Anal. Chem.* **2000**, *72* (24), 5857–5862.
78. Karlsson, M.; Sott, K.; Cans, A. S.; Karlsson, A.; Karlsson, R.; Orwar, O. Formation of Complex Liposome Networks. *Langmuir* **2001**, *17* (22), 6754–6758.
79. Cans, A. S.; Wittenberg, N.; Karlsson, R.; Sombers, L.; Karlsson, M.; Orwar, O.; Ewing, A. G. Artificial Exocytosis. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2003**, *100* (2), 400–404.
80. Cans, A. S.; Wittenberg, N.; Eves, D.; Karlsson, R.; Karlsson, A.; Orwar, O.; Ewing, A. G. Measurement of Catecholamine Release. *Anal. Chem.* **2003**, *75* (16), 4168–4175.
81. Breckenridge, L. J.; Almers, W. Currents Through the Fusion Pore. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1987**, *84* (7), 1945–1949.
82. Amatore, C.; Bouret, Y.; Travis, E. R.; Wightman, R. M. Analysis of the Exocytotic Event. *Biochimie* **2000**, *82* (5), 481–496.
83. Amatore, C.; Bouret, Y.; Travis, E. R.; Wightman, R. M. Interfacial Kinetics of Exocytosis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39* (11), 1952–1955.
84. Monck, J. R.; Alvarez de Toledo, G.; Fernandez, J. M. Fusion Pore Dynamics. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1990**, *87* (20), 7804–7808.
85. Chizmadzhev, Y. A.; Kumenko, D. A.; Kuzmin, P. I.; Chernomordik, L. V.; Zimmerberg, J.; Cohen, F. S. Mechanisms of Fusion Pore Formation. *Biophys. J.* **1999**, *76* (6), 2951–2965.
86. Bunin, M. A.; Wightman, R. M. Diffusion of Catecholamines in Brain Tissue. *J. Neurosci.* **1998**, *18* (13), 4854–4860.
87. Bunin, M. A.; Wightman, R. M. Microelectrode Voltammetry in Vivo. *Trends Neurosci.* **1999**, *22* (9), 377–382.

88. Bowyer, W.; Clark, M.; Ingram, J. Voltammetry at Carbon Fiber Microelectrodes. *Anal. Chem.* **1992**, 64 (4), 459–462.
89. Clark, R. A.; Heitpas, P. B.; Ewing, A. G. Electrochemical Analysis of Single Cells. *Anal. Chem.* **1997**, 69 (2), 259–263.
90. Clark, R. A.; Ewing, A. G. Monitoring Exocytosis at Single Cells. *Anal. Chem.* **1998**, 70 (6), 1119–1125.
91. Bratten, C. D. T.; Cobbold, P. H.; Cooper, J. M. Micromachined Electrodes for Single Cell Analysis. *Anal. Chem.* **1997**, 69 (2), 253–258.
92. Bratten, C. D. T.; Cobbold, P. H.; Cooper, J. M. Sensing Secretion at Single Cells. *Chem. Commun.* **1998**, (4), 471–472.
93. Bratten, C. D. T.; Cobbold, P. H.; Cooper, J. M. Microelectrode Arrays for Exocytosis. *Anal. Chem.* **1998**, 70 (6), 1164–1170.
94. Ball, J. C.; Scott, D. L.; Lumpp, J. K.; Daunert, S.; Wang, J.; Bachas, L. G. Microfabricated Electrochemical Sensors. *Anal. Chem.* **2000**, 72 (3), 497–501.
95. Ball, J. C.; Lumpp, J. K.; Daunert, S.; Bachas, L. G. Thick-Film Sensors for Biological Monitoring. *Electroanalysis* **2000**, 12 (9), 685–690.
96. Dias, A. F.; Dernick, G.; Valero, V.; Yong, M. G.; James, C. D.; Craighead, H. G.; Lindau, M. Microfabricated Patch Clamps. *Nanotechnology* **2002**, 13 (3), 285–289.
97. Gratzl, M.; Yi, C. Measurement of Released Cell Constituents. *Anal. Chem.* **1993**, 65 (18), 2085–2088.
98. Yi, C.; Gratzl, M. Diffusion and Kinetics in Single Cells. *Anal. Chem.* **1994**, 66 (11), 1976–1982.
99. Banks, C. E.; Davies, T. J.; Evans, R. G.; Hignett, G.; Wain, A. J.; Lawrence, N. S.; Wadhawan, J. D.; Marken, F.; Compton, R. G. Electrochemistry of Nano-Materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5 (19), 4053–4069.
100. Jansson, M.; Emmer, A.; Roeraade, J.; Lindberg, U.; Hok, B. Micro-Column Separations of Biological Molecules. *J. Chromatogr.* **1992**, 626 (2), 310–316.
101. Kashyap, R.; Gratzl, M. Trace Analysis of Cell Secretions. *Anal. Chem.* **1998**, 70 (7), 1468–1474.
102. Wightman, R. M.; Wipf, D. O. Voltammetry at Ultramicroelectrodes. In *Electroanalytical Chemistry*; Bard, A. J., Ed.; Marcel Dekker: New York, NY, **1998**; Vol. 15.
103. Yasukawa, T.; Glidle, A.; Cooper, J. M.; Matsue, T. Imaging of Biological Systems with SECM. *Anal. Chem.* **2002**, 74 (19), 5001–5009.
104. Troyer, K. P.; Wightman, R. M. Voltammetric Detection of Dopamine. *Anal. Chem.* **2002**, 74 (20), 5370–5375.
105. Earles, C.; Shenk, J. O. Kinetics of Dopamine Transport. *Synapse* **1999**, 33 (3), 230–239.
106. Olefirowicz, T. M.; Ewing, A. G. Capillary Electrophoresis in Single Neurons. *J. Neurosci. Methods* **1990**, 34 (1-3), 11–16.
107. Olefirowicz, T. M.; Ewing, A. G. Detection of Catecholamines by CE. *Anal. Chem.* **1990**, 62 (17), 1872–1876.
108. Meulemans, A.; Poulain, B.; Baux, G.; Tauc, L.; Henzel, D. In Vivo Voltammetry in Aplysia. *Anal. Chem.* **1986**, 58 (9), 2088–2091.
109. Meulemans, A.; Poulain, B.; Baux, G.; Tauc, L. Monitoring Neurotransmitters. *Brain Res.* **1987**, 414 (1), 158–162.
110. Chen, T. K.; Lau, Y. Y.; Wong, D. K. Y.; Ewing, A. G. Voltammetry in Single Cells. *Anal. Chem.* **1992**, 64 (11), 1264–1268.
111. Lau, Y. Y.; Chien, J. B.; Wong, D. K. Y.; Ewing, A. G. Microelectrode Measurements in Neurons. *Electroanalysis* **1991**, 3 (2), 87–92.
112. Lau, Y. Y.; Wong, D. K. Y.; Ewing, A. G. Analysis of Individual Vesicles. *Microchem. J.* **1993**, 47 (3), 308–316.
113. Lau, Y. Y.; Abe, T.; Ewing, A. G. Voltammetric Measurement of Catecholamines. *Anal. Chem.* **1992**, 64 (15), 1702–1706.

114. Chien, J. B.; Wallingford, R. A.; Ewing, A. G. Analysis of Single Neurons. *J. Neurochem.* **1990**, 54 (2), 633–638.
115. Abe, T.; Lau, Y. Y.; Ewing, A. G. Intracellular Voltammetry. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113 (19), 7421–7423.
116. Abe, T.; Lau, Y. Y.; Ewing, A. G. Characterization of Microelectrodes. *Anal. Chem.* **1992**, 64 (18), 2160–2163.
117. Pantano, P.; Kuhr, W. G. Enzyme-Modified Microelectrodes. *Anal. Chem.* **1993**, 65 (5), 623–630.
118. Pantano, P.; Morton, T. H.; Kuhr, W. G. Sensing Neurotransmitters. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113 (5), 1832–1833.
119. Pantano, P.; Kuhr, W. G. Bioanalytical Voltammetry. *Electroanalysis* **1995**, 7 (5), 405–412.
120. Mosharov, E. V.; Gong, L. W.; Khanna, B.; Sulzer, D.; Lindau, M. Vesicular Content and Exocytosis. *J. Neurosci.* **2003**, 23 (13), 5835–5845.

الأنشطة وطرق التحليل العملي

الفصل التاسع عشر

الأساسيات في الكيمياء الكهربائية

FUNDAMENTALS OF ELECTROCHEMISTRY

الفصل التاسع عشر

الأساسيات في الكيمياء الكهربائية

FUNDAMENTALS OF ELECTROCHEMISTRY

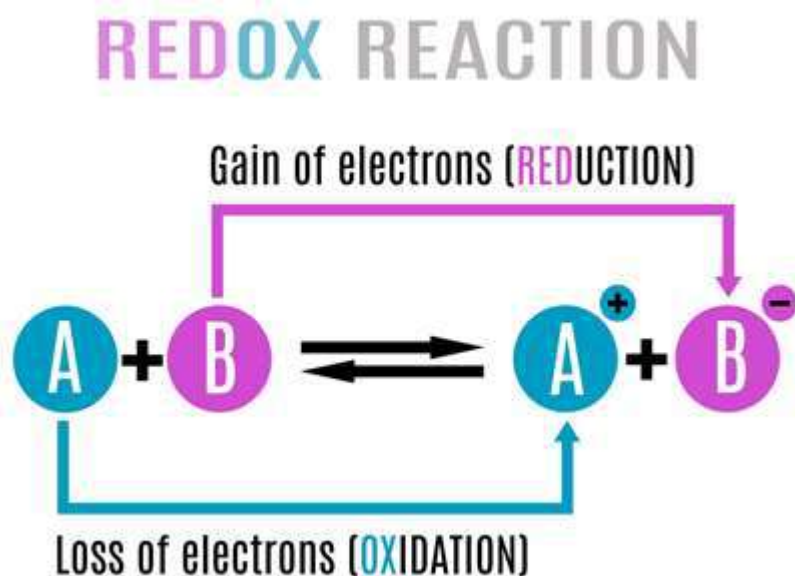
١٩.١ تجربة: معادلة نيرنست (Nernst Equation)

الهدف (Aim)

١. التحقق من صحة معادلة نيرنست (Nernst Equation).
٢. حساب تركيز مجهول لأيونات النحاس $[Cu^{2+}]$ عن طريق بناء خلية جلفانية (Galvanic Cell).

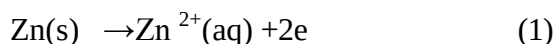
مقدمة (Introduction)

تُسمى التفاعلات الكيميائية التي تتضمن انتقال الإلكترونات من مُتفاعل إلى آخر تفاعلات الأكسدة والاختزال (Oxidation-Reduction Reactions) أو تفاعلات الأكسدة-اختزال (Redox Reactions).



في تفاعل الأكسدة-اختزال، يحدث تفاعلان نصفيان: يقوم أحدهما بإطلاق الإلكترونات (أكسدة) والآخر يكتسب الإلكترونات (اختزال).

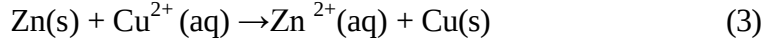
عند غمر قطعة من الخارصين (Zinc) في الماء، تتحول إلى أيونات خارصين في المحلول، حيث تطلق كل ذرة Zn إلكترونين. هذا مثال على تفاعل نصف-الأكسدة:



مثال آخر على الاختزال هو تكون النحاس الصلب (solid copper) من أيونات النحاس في المحلول:



ينتج تفاعل الأكسدة-اختزال (Redox Reaction) عن دمج تفاعل نصف-الأكسدة وتفاعل نصف-الاختزال لإكمال انتقال الإلكترونات، كما في المثال التالي:



يُقاس ميل حدوث تفاعل الاختزال بجهد الاختزال (Reduction Potential)، E ، ويُقاس بوحدة الفولت (volts). تم قياس جهود الاختزال القياسية (Standard Reduction Potentials) للعديد من التفاعلات النصفية وهي مُدرجة في الجداول.

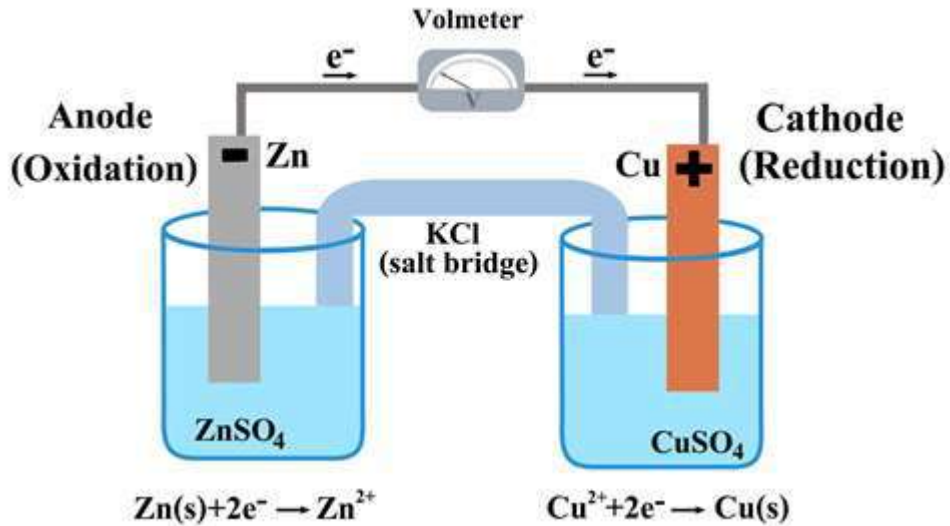
الخلية الجلفانية (Galvanic Cell)

الخلية الجلفانية أو الخلية الفولطية (Voltaic Cell) هي جهاز يحدث فيه تفاعل أكسدة-اختزال بشكل تلقائي

(spontaneously)، مثل التفاعل في المعادلة (٣)، وينتج تياراً كهربائياً (electric current).

لكي ينتج انتقال الإلكترونات في تفاعل الأكسدة-اختزال تياراً كهربائياً ويكون مفيداً، يجب أن يتم تمرير الإلكترونات عبر سلك موصل خارجي (external conducting wire) بدلاً من انتقالها مباشرة بين العامل المؤكسد والمختزل.

يسمح تصميم الخلية الجلفانية (الموضح في الشكل ٥ للتفاعل في المعادلة ٣) بحدوث ذلك. في الخلية الجلفانية، يتم وضع محلولين، أحدهما يحتوي على أيونات تفاعل نصف-الأكسدة والآخر يحتوي على أيونات تفاعل نصف-الاختزال، في حجرات منفصلة تُسمى أنصاف الخلايا (half-cells).



الشكل (٥): خلية جلفانية (أو بطارية) بناءً على تفاعل الأكسدة-اختزال في المعادلة (٣).

في كل نصف خلية، يتم وضع القطب الكهربائي (electrode)، وهو المعدن، في المحلول ويتم توصيله بسلك خارجي.

- يُسمى القطب الذي يحدث عنده الأكسدة بالأنود (anode) [Zn في المعادلة (٣)].
 - يُسمى القطب الذي يحدث عنده الاختزال بالكاثود (cathode) [Cu في المعادلة (٣)].
- يتم توصيل نصفي الخلية بواسطة قنطرة ملحية (salt-bridge) تسمح بـ "تيار" من الأيونات بين نصفي الخلية لإكمال دائرة تدفق الإلكترونات في الأسلاك الخارجية. عندما يتم توصيل القطبين بجمل كهربائي (مثل مصباح أو فولتميتر)، تكتمل الدائرة، ويحدث تفاعل الأكسدة-اختزال، وتتحرك الإلكترونات من الأنود (-) إلى الكاثود (+)، مما ينتج تياراً كهربائياً.

□ جهد الخلية (Cell Potential)

جهد الخلية (Cell Potential)، E_{cell}، هو مقياس للجهد الذي يمكن أن توفره البطارية. يتم حسابه من جهود الاختزال لأنصاف الخلايا:

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} - E^{\circ}_{\text{anode}}$$

في الظروف القياسية (Standard Conditions)، يُحسب جهد الخلية القياسي (Standard Cell Potential)، E_{cell}^o، بناءً على جهود الاختزال القياسية (Standard Reduction Potentials)، كما هو موضح في المعادلة (٤):

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} - E^{\circ}_{\text{anode}} \quad (4)$$

بناءً على قيم جهود الاختزال القياسية لنصفي الخلية في المعادلة (٣) [لكاثود النحاس +0.34 V و لأنود الخارصين -0.76 V]، فإن جهد الخلية القياسي، E_{cell}^o، للخلية الجلفانية في الشكل ١ سيكون:

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = +0.34 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) = +1.10 \text{ V}$$

تشير القيمة الموجبة لجهد E_{cell}^o إلى أن التفاعل تلقائي (spontaneous) في الظروف القياسية. نتذكر أن $\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}_{\text{cell}}$ ، لذا فإن الجهد الموجب E_{cell}^o ينتج عنه قيمة سالبة لـ ΔG° . وبالتالي، فإن تفاعل الأكسدة-اختزال في المعادلة (٣) سيُنتج تياراً كهربائياً عند إعداده كخلية جلفانية.

معادلة نيرنست (Nernst Equation)

عندما لا تكون الظروف قياسية، تُستخدم معادلة نيرنست (Nernst Equation)، المعادلة (٥)، لحساب جهد الخلية.

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (6)$$

في معادلة نيرنست:

- R: الثابت العام للغازات (Universal Gas Constant)، وقيمته 8.314 J/(K·mol).
- T: درجة الحرارة (Temperature) بوحدة كلفن (K).
- F: ثابت فاراداي (Faraday Constant)، وقيمته 96,500 J/(V·mol).
- n: عدد الإلكترونات المنتقلة في تفاعل الأكسدة-اختزال (مثل إلكترونين في المعادلة (٣)).
- Q: حاصل قسمة التفاعل (Reaction Quotient)، ويساوي [متفاعلات أيونية]/[نواتج أيونية].

بالنسبة لمثالنا في المعادلة (٣): Q هو حاصل التفاعل لـ [منتجات الأيونات]/[متفاعلات الأيونات] للخلية وبالتعويض

في معادلة نيرنست، حيث $n=2$ لهذا التفاعل $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$

$$Q = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \text{ and } Q = \ln[Zn^{2+}] - \ln[Cu^{2+}]$$

لذلك، إذا قمنا بإجراء سلسلة من الخلايا الجلفانية حيث يتم تثبيت $[Zn^{2+}]$ بينما يتم تغيير $[Cu^{2+}]$ ، فيمكن قياس

E_{cell} ، وسُيلاحظ أنه يتغير مع $\ln[Cu^{2+}]$.

يمكن إعادة ترتيب المعادلة (٦) إلى الصورة:

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{RT}{2F} \ln[Zn^{2+}] + \frac{RT}{2F} \ln[Cu^{2+}] \quad (7)$$

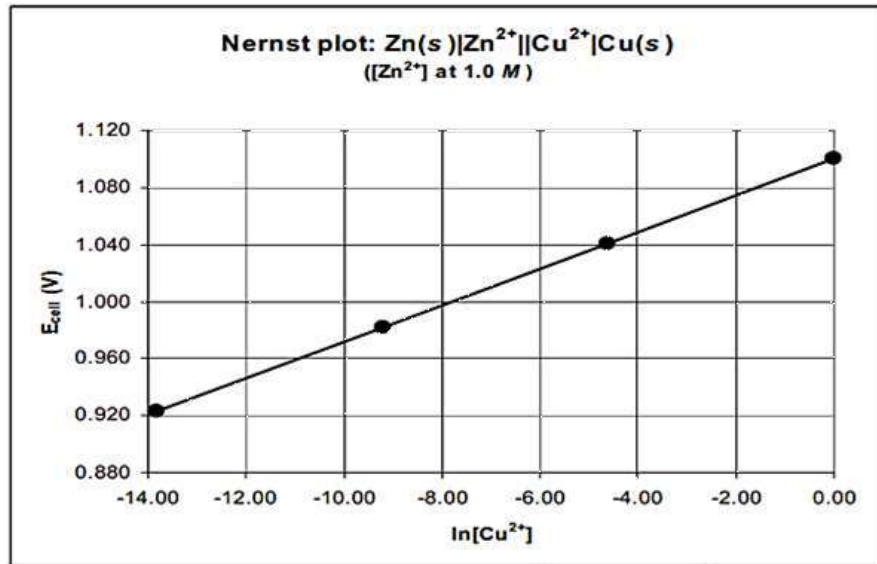
وهكذا، نُجري سلسلة من الخلايا الجلفانية، حيث تُثَبَّت $[Zn^{2+}]$ مع تغيير $[Cu^{2+}]$. يمكن قياس الخلية الكهربائية

(E_{cell}) وتبين أنها تتغير مع $[\ln[Cu^{2+}]]$. سينتج عن رسم بياني للبيانات الناتجة، حيث y هي الخلية الكهربائية

(E_{cell}) و x هي $[\ln[Cu^{2+}]]$ ، والخط المستقيم: $y = mx + b$. في المعادلة (٦)، يكون الحدان E°_{cell}

و $-\frac{RT}{2F} \ln[Zn^{2+}]$ ثابتين، ويساويان الجزء المقطوع (intercept)، b للخط. سيكون $\left[\frac{RT}{2F}\right]$ هو الميل الثابت

(constant slope)، m ، بشرط أن تكون درجة الحرارة ثابتة.



المواد والإجراءات (Materials and Procedure)

المواد والأدوات (Materials)

الأداة/المادة	(Original)	(Scientific Translation)
جهاز القياس	Volt meter (pH meter)	فولتميتر - أو جهاز قياس الحموضة pH مُعدّ لقياس الجهد
أواني زجاجية	50 mL Beakers (5)	كؤوس زجاجية (Beakers) سعة ٥٠ مل (٥ كؤوس)
توصيل	Two connection leads with Alligator clips	سلكان توصيل مزودان بمشابك التماسح (Alligator clips)
تجهيز الأقطاب	Sand paper	ورق صنفرة
القطب الموجب (الأنود)	Zinc sheet (or electrode), solution of $Zn(NO_3)_2$ = 1 M	صفحة خارصين (أو قطب خارصين)، محلول $Zn(NO_3)_2$ بتركيز 1 M
القطب السالب (الكاثود)	Copper strips (or electrode)	شريط نحاس - أو قطب نحاس
محاليل الكاثود	Solutions of $[Cu^{2+}]$ 1 M, 0.1 M, 0.01 M, 0.001 M, and unknown solution of $[Cu^{2+}]$	محاليل أيونات النحاس $[Cu^{2+}]$ بتركيز: 1 M, 0.1 M, 0.01 M, 0.001 M ومحلول مجهول التركيز من $[Cu^{2+}]$
التوصيل الداخلي	Salt bridge filled with 3 M KNO_3	قنطرة ملحية مملوءة بمحلول KNO_3 بتركيز 3 M

الإجراءات (Procedure)

١. تجهيز الأقطاب:

- قم بتنظيف قطب الخارصين (Zinc) باستخدام ورق الصنفرة، ثم غسله بماء الصنبور، يليه الماء المقطر، ثم تجفيفه.
- يُغسل قطب النحاس (Cu) بغمره في محلول 2M KCl لمدة دقيقة واحدة، ثم يُشطف عدة مرات بالماء المقطر، ثم يُجفف.

٢. إعداد نصف خلية النحاس (الكاثود):

- قم بإعداد نصف خلية النحاس عن طريق غمر صفحة النحاس (أو قطب النحاس) في كأس زجاجي مملوء بـ ٣٠ mL من محلول $[Cu^{2+}] = 0.001M$.

٣. إعداد وتوصيل الخلية:

- قم بإعداد نصف خلية الخارصين (الأنود) عن طريق غمر صفحة الخارصين في كأس زجاجي مملوء بـ ٣٠ mL من محلول $Zn(NO_3)_2 = 1 M$ بجوار نصف خلية النحاس.
- قم بتوصيل نصفي الخلية باستخدام قنطرة ملحية مُعدّة حديثاً.

* قم بتوصيل قطبي النحاس والخاصين بأسلاك مجس الجهد (voltage probe leads) الصحيحة في جهاز قياس الـ pH المعدّ لقراءة الجهد (potential).

٤. القياس والتسجيل:

- قم بقياس وتسجيل جهد الخلية (E_{cell}) في دفتر المختبر الخاص بك باستخدام نفس التقنية (غمر لمدة ١٠-٥ ثوانٍ) مع مجس الجهد.

٥. تكرار القياس:

- كرر الإجراء السابق عن طريق تغيير تركيز محاليل $[Cu^{2+}]$ بترتيب زيادة التركيز:
- قم بالتبديل إلى التراكيز: 0.01M, 0.1M, 1 M ، ثم قم بقياس E_{cell} للمحلول المجهول $[Cu^{2+}]$ بنفس الطريقة.
- تنبيه: يجب غسل قطب النحاس في كل مرة بالماء المقطر وتجفيفه قبل استخدامه في المحلول الجديد.

النتائج والتحليل (Results and Analysis)

يتضمن هذا القسم الخطوات اللازمة لتسجيل وتحليل البيانات التي تم جمعها في التجربة:

١. تسجيل البيانات (Data Recording)

- سجل قيم الجهد المقاسة (E_{cell}) لكل تركيز من أيونات النحاس ($[Cu^{2+}]$) في الجدول التالي في دفتر المختبر:

التركيز $[Cu^{2+}]$	1	2	3	4	5	مجهول (Unknown)
التركيز (M)	0.0001 M	0.001 M	0.01 M	0.1 M	1.0 M	??
الجهد (V) (E_{cell})						
ملاحظات (Notes)						

٢. تمثيل معادلة نيرنست بيانياً (Plotting the Nernst Equation)

- جهز البيانات للرسم البياني. بما أننا نحتاج إلى رسم E_{cell} مقابل $+\ln[Cu^{2+}]$ ، يجب عليك أولاً حساب القيمة الطبيعية للوغاريتم $+\ln[Cu^{2+}]$ لكل تركيز معروف.
- ارسم العلاقة البيانية لمعادلة نيرنست، حيث:
 - المحور الصادي (y) يمثل جهد الخلية (E_{cell}) بوحدة الفولت (V).
 - المحور السيني (x) يمثل اللوغاريتم الطبيعي لتركيز أيونات النحاس ($+\ln[Cu^{2+}]$).
- يجب أن ينتج عن الرسم البياني خط مستقيم يعبر عن المعادلة التالية (بإهمال الحد $+\ln[Zn^{2+}]$ كونه ثابتاً ومضموماً في الجزء المقطوع):

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{RT}{2F} \ln[Zn^{2+}] + \frac{RT}{2F} \ln[Cu^{2+}]$$

- بما أن هذا على شكل $mx+b=y$:

- الميل (m): يجب أن يساوي القيمة الثابتة nFRT، حيث $n=2$ (عدد الإلكترونات المنتقلة).
- الجزء المقطوع (b): هو قيمة E_{cell} عندما تكون $[+ \ln[Cu^{2+}]]$ صفراً (أي عندما $[Cu^{2+}] = 1M$).

(X-axis) showing a positive slope

٣. و ٤. تحديد تركيز المجهول (Determining the Unknown Concentration)

- سجل قيمة الجهد المقاسة للمحلول المجهول: E_{cell} ، unknown.
 - استخدم الرسم البياني المنشأ لتحديد تركيز $[Cu^{2+}]$ المجهول:
١. حدد قيمة E_{cell} ، unknown على المحور الصادي (y).
 ٢. ارسم خطاً أفقياً من هذه النقطة حتى يتقاطع مع الخط المستقيم الذي يمثل بيانات نيرنست.
 ٣. ارسم خطاً عمودياً من نقطة التقاطع إلى المحور السيني (x) لقراءة قيمة $[+ \ln[Cu^{2+}]]$ unknown.
 ٤. احسب التركيز المجهول باستخدام معكوس اللوغاريتم الطبيعي (الأس الطبيعي، ex):

المراجع (Reference)

1. *Advanced Chemistry with Vernier: Experiments for AP, IB, and College General Chemistry*, Jack Randall, Vernier Software and Technology, 2004, 20-1UCCS Chem 106 Laboratory Manual

الإستنتاج والملاحظات

١٩.٣ تجربة: إثبات صحة معادلة نيرنست وتوضيم مبدأ عمل خلية التركيز

Verifying the validity of the Nernst equation and illustrating the operating principle of the concentration cell

الهدف (Aim)

- إظهار اعتماد جهد أنصاف الخلايا على التركيز عند استخدام تراكيز مختلفة من الإلكتروليتات (الكهارل).

مقدمة (Introduction)

تعتمد قيمة فرق الجهد في معادلة نيرنست على فرق الجهد بين الفلزات، والتركيز، ودرجة الحرارة. تُعطي العلاقة العامة بالمعادلة التالية (١):

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (1)$$

إذا كان الأنود والكاثود من نفس الفلز، نحصل على خلية تركيز (Concentration Cell). تعمل خلية التركيز على تخفيف (dilute) المحلول الأكثر تركيزاً وتركيز (concentrate) المحلول الأقل تركيزاً، مما يولد جهداً كهربائياً (voltage) بينما تتجه الخلية نحو حالة الاتزان (equilibrium). يتحقق ذلك عن طريق نقل الإلكترونات من الخلية ذات التركيز الأقل إلى الخلية ذات التركيز الأعلى. تُعطي معادلة نيرنست لخلية التركيز بالصيغة:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0257}{n} \ln \frac{[Zn^{2+}]_{anode}}{[Cu^{2+}]_{cathode}} \quad (2)$$

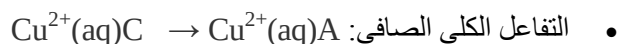
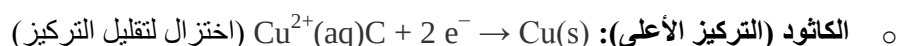
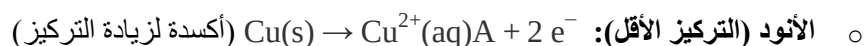
بما أن قطبي الخلية متماثلان، فإن جهد الخلية القياسي (E°_{cell}) يساوي صفرًا:

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{cathode} - E^{\circ}_{anode} = Zero$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0257}{2} \ln \frac{[Zn^{2+}]_{anode}}{[Cu^{2+}]_{cathode}} \quad (3)$$

في هذه التجربة، سنوضح اعتماد الجهد على التركيز باستخدام معدن النحاس بتراكيز مختلفة.

- تفاعلات الأكسدة والاختزال هي:



يؤدي الاختلاف في التركيز إلى تدرج في التركيز (concentration gradient) وينتج فرق جهد وتدفق للتيار، حيث تحدث الأكسدة في الأنود لزيادة تركيز Cu^{2+} في المحلول ويحدث الاختزال في الكاثود لتقليل تركيز Cu^{2+} . يتناقص الجهد حتى يتساوى تركيز Cu^{2+} في كلا الجانبين، ويقترب الجهد من الصفر.

المواد والأدوات (Materials)

- فولتميتر (أو جهاز قياس pH مُعدّ لقياس الجهد)
- كأسان زجاجيان سعة ٥٠ مل (٢)
- سلكان توصيل مزودان بمشابك التماسح
- ورق صنفرة
- شرائط نحاس (Cu strips) أو صفائح نحاس
- محاليل كبريتات النحاس (Sulfate Copper): 1M- 0.010 من $[Cu^{2+}]$
- قنطرة ملحية مملوءة بمحلول 3M KNO₃

الإجراءات (Procedure)

١. تجهيز الأقطاب: يحصل كل زوج من الطلاب على صفحتين من النحاس. تُغسل صفائح النحاس بالماء المقطر ثم تُجفف.
٢. إعداد نصف خلية الكاثود (التركيز الأعلى):
 - املاً كأس زجاجي نظيف سعة ٥٠ mL بـ ٣٠ mL من محلول 1 M CuSO₄.
 - قم بتوصيل سلك التوصيل بقطب النحاس واغمر نصف الصفيحة في المحلول.
 - وصل السلك بالطرف الموجب (side positive) من الفولتميتر. هذه هي نصف خلية الكاثود.
٣. إعداد نصف خلية الأنود (التركيز الأقل):
 - قم بإعداد نصف خلية الأنود عن طريق غمر صفيحة النحاس في كأس زجاجي مملوء بـ ٣٠ mL من محلول $[Cu^{2+}] = 0.1M$.
 - قم بتوصيل مشبك التماسح بقطب النحاس في هذا الكأس، ووصل السلك بالطرف السالب (side negative) من الفولتميتر.
٤. قياس الجهد الأول:
 - تأكد من ضبط قرص الفولتميتر على الجهد المستمر (Volts DC).
 - بعد ٣٠ ثانية، سجل قراءة الجهد. (هل هذه القراءة منطقية؟)
 - سجل الجهد كل ١٠ ثوانٍ حتى يصل إلى الاتزان (equilibrium).
٥. تغيير التراكيز وقياس الجهد الثاني:
 - ضع الفولتميتر على وضع التثبيت (hold).
 - تخلص من المحلول 1 M في نصف خلية الكاثود واملاً الكأس النظيف بـ ٣٠ mL من محلول 0.010 M CuSO₄.
 - أضف محلولاً جديداً في نصف خلية الأنود بتركيز ٠.٠٠١ M.
 - قم بتشغيل الفولتميتر. بعد حوالي ١٠ ثوانٍ، اقرأ وسجل الجهد.
٦. تخفيف الكاثود (الجهد الثالث):
 - ضع الفولتميتر على وضع التثبيت بعد وصول الجهد إلى الاتزان.
 - أضف ٢٠ mL من الماء المقطر إلى نصف خلية الكاثود (المحلول الجديد ٠.٠١٠ M).
 - اقرأ الجهد. ماذا تلاحظ؟

٧. تسجيل النتائج: سجل نتائجك في الجدول أدناه.

النتائج (Results)

• سجل بياناتك في الجدول التالي:

المحلول (CuSO ₄) (Concentration)	الجهود (E) (V)	تركيز الأنود (Anode) (Solution)	تركيز الكاثود (Cathode) (Solution)
0.10 M/1 M		0.10 M	1 M
0.001 M/0.01 M		0.001 M	0.01 M
تخفيف محلول الكاثود			

تقرير ومناقشة النتائج (Report and Discussion of Results)

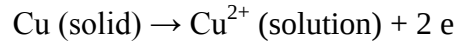
١. انخفاض فرق الجهد مع مرور الزمن

هل ينخفض فرق الجهد مع مرور الزمن لكل مجموعة من تراكيز الإلكتروليت المختلفة؟ ولماذا؟
نعم، ينخفض فرق الجهد (E_{cell}) تدريجياً مع الزمن في جميع خلايا التركيز المستخدمة في التجربة.

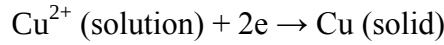
السبب:

■ تعمل خلية التركيز تلقائياً على تقليل الفرق بين تراكيز الأيونات في نصفي الخلية.

■ يحدث في الأنود (ذي التركيز الأقل) تفاعل الأكسدة الذي يزيد تركيز أيونات النحاس:



■ يحدث في الكاثود (ذي التركيز الأعلى) تفاعل الاختزال الذي يقلل من تركيز الأيونات:



■ يقل تدريجياً تدرج التركيز بين نصفي الخلية، ووفق معادلة نيرنست تكون قيمة الجهد:

$$E = -0.059 \text{ (V)} \times \log\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}] \text{ at the cathode}}{[\text{Cu}^{2+}] \text{ at the anode}}\right)$$

* عند اقتراب تركيز Cu^{2+} في الأنود من تركيزه في الكاثود، تقترب نسبة التركيز من ١، فيصبح (1log) قريباً من الصفر، وبالتالي يقترب جهد الخلية من الصفر (أي من حالة الاتزان).

٢. مقارنة القيم المقاسة بالقيم النظرية

لحساب الجهد النظري للخلية عند ٢٥ درجة مئوية، نستخدم معادلة نيرنست:

$$\text{Theoretical } E = -0.0592 \text{ (V)} \times (1 \div n) \times \log\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}] \text{ at the cathode}}{[\text{Cu}^{2+}] \text{ at the anode}}\right)$$

حيث $n = 2$ (عدد الإلكترونات المنتقلة).

تُقارن القيمة النظرية مع القيمة المقاسة E المقاسة في التجربة.

إذا أجريت التجربة بدقة، يفترض أن تكون القيم متقاربة. ويمكن استخدام نسبة الخطأ المئوية لتقدير مدى الاتفاق بين القيمتين.

٣. الانحرافات في التراكيز القصوى

قد تظهر انحرافات عن القيم النظرية عند استخدام محاليل شديدة التركيز (مثل ١.٠ مولاري مقابل ٠.١ مولاري) أو محاليل شديدة التخفيف (أقل من ٠.٠٠١ مولاري).

أولاً: أسباب الانحراف عند التراكيز العالية جداً

النشاط الأيوني لا يساوي التركيز الحقيقي: في المحاليل المركزة، تكون الحركة الحرة للأيونات أقل بسبب التفاعلات القوية بينها، فيصبح النشاط أقل من التركيز الفعلي. التفاعلات الأيونية البينية تؤثر على السلوك المثالي للمحلول، وبالتالي تصبح معادلة نيرنست غير دقيقة إذا استخدم التركيز بدلاً من النشاط.

ثانياً: أسباب الانحراف عند التراكيز المنخفضة جداً

- قد تظهر تفاعلات أكسدة أو اختزال جانبية تصبح مؤثرة مقارنة بالتفاعل الرئيسي.
- قد يكون للشوائب—even بكميات دقيقة—تأثير كبير على تركيز الأيونات النشطة.
- *دقة أجهزة القياس تنخفض عند قياس فروق جهد صغيرة جداً أو تراكيز ضعيفة للغاية.

• ما هو استنتاجك؟

الاستنتاج: نجحت التجربة في إثبات صحة معادلة نيرنست وتوضيح مبدأ عمل خلية التركيز. أظهرت النتائج أن جهد الخلية (الجهد الفولطي) في الخلية المكونة من قطبين متماثلين يعتمد بشكل مباشر على النسبة بين تراكيز الإلكتروليتات في نصفي الخلية. تؤدي زيادة التباين في التركيز إلى زيادة فرق الجهد، وينخفض هذا الجهد باستمرار مع مرور الوقت مع اتجاه الخلية نحو حالة الاتزان الديناميكي حيث يصبح التركيز متساوياً ويقترب الجهد من الصفر. كما أن الانحرافات عن القيم النظرية تصبح أكثر وضوحاً عند التراكيز شديدة التركيز أو شديدة التخفيف بسبب عدم التزام المحاليل بقانون النشاط المثالي.

الإستنتاج والملاحظات

Verification of Tafel Equation for Hydrogen Evolution

Reaction at Platinum Electrode

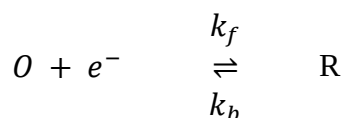
مقدمة نظرية (Theoretical Introduction)

تُعد معادلة تافيل (Tafel Law) وخط تافيل (Tafel Line) من الركائز الأساسية للكيمياء الكهربائية الحديثة، وقد سُميتا على اسم البروفيسور يوليوس تافيل (Professor Julius Tafel) الذي كان رائداً في هذا المجال في أوائل القرن العشرين.

تتحكم معادلة تافيل في السلوك غير العكوس (Irreversible behavior) للقطب الكهربائي. لفهم ذلك، نفكر في الآلية العامة لانتقال الإلكترونات إلى قطب.

□ النظام الكهروكيميائي قيد الدراسة

نعتبر إلكتروليناً مغموراً فيه قطب عامل (WE، Working Electrode) خامل أو نبيل (مثل البلاتين). ونفترض وجود نوع مؤكسد (O) ونوع مختزل (R) بالقرب من القطب، يحدث بينهما تفاعل انتقال الإلكترون التالي:



- O هو النوع المؤكسد و R هو النوع المختزل، وكلاهما مستقر عند الاتزان في المحلول.
- نفترض أن تركيزي O و R (هما CO و CR على التوالي) منخفضين جداً.
- يوجد أيضاً إلكتروليت خامل لتقليل هبوط الجهد الداخلي (drop IR).
- يتم غمر قطب مرجعي (RE) بجانب القطب العامل (WE) لتكوين الخلية. بما أن جهد القطب المرجعي ثابت، فإن أي تغير في القوة الدافعة الكهربائية للخلية هو تغير في جهد القطب العامل، والعكس صحيح.

حالة الاتزان الديناميكي (Dynamic Equilibrium)

عند الاتزان الترموديناميكي للنظام:

١. لا يتدفق تيار صافٍ عبر قطبي (WE و RE).
 ٢. لا يحدث تفاعل كيميائي صافٍ، ويظل تركيب المحلول ثابتاً.
 ٣. يساوي جهد القطب العامل جهد الاتزان (Ee).
- يُعطى جهد الاتزان (Ee) بواسطة معادلة نيرنست (Nernst equation):

$$E = E^\circ_e - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O}{C_R} \quad (2)$$

حيث:

- E°_e : هو الجهد العكوس القياسي أو الرسمي (ثابت). و R: ثابت الغازات. و T: درجة الحرارة المطلقة.

- n : عدد الإلكترونات المتبادلة. و F : ثابت فاراداي.
- (يجب استخدام النشاط (Activity) بدلاً من التركيز المولاري، ولكن عند التركيزات المنخفضة، يكون الاستبدال مقبولاً).

كثافة تيار التبادل (Exchange Current Density)

الاتزان المذكور أعلاه هو اتزان ديناميكي (Dynamic). على الرغم من عدم تدفق تيار صافٍ، تحدث عمليتا الاختزال والأكسدة بمعدل متساوٍ، مما يحافظ على تركيبة الإلكتروليت.

يمكن التعبير عن التدفق الديناميكي للشحنة في كلا الاتجاهين بدلالة كثافة التيار (Current Densities):

$$i_0 = i_A = -i_C \quad (3)$$

حيث:

- i_A : هي كثافة التيار الأنودي (الأكسدة)، وتُعطى إشارة موجبة (ve+).
- $-i_C$: هي كثافة التيار الكاثودي (الاختزال)، وتُعطى إشارة سالبة (ve-).

وكثافة تيار التبادل (i_0) (Exchange Current Density): تُعرّف بأنها "تدفق الشحنة أو الإلكترونات عبر نظام كهروكيميائي في حالة اتزان". قيمتها تكون منخفضة عادةً (في حدود 10^{-10} - 10^{-8} أمبير). تشير إلى مدى حدوث كل من الأكسدة والاختزال.

الجانب الحركي: جهد الاستقطاب (η)

لكي يكون للتفاعل أهمية عملية، يجب أن يتدفق تيار صافٍ وأن يحدث تفاعل صافٍ (إما أكسدة أو اختزال). وهذا يتطلب النظر في الجانب الحركي (Kinetic Aspect) للنظام.

- تطبيق جهد خارجي: عند تطبيق جهد خارجي على القطب العامل (WE) يكون أكثر سلبية من جهد الاتزان (E_e)، يزداد التيار الكاثودي، ويحدث اختزال صافٍ للنوع (O) إلى (R).
 - يؤدي هذا إلى انخفاض نسبة (C_R/C_O) عند سطح القطب.
 - يكون التيار الكاثودي الصافي ناتجاً عن زيادة في التيار الكاثودي الجزئي (I_C^-) ونقصان في التيار الأنودي الجزئي (I_A) عند هذا الجهد الجديد.
 - تتحول الحالة من عكوسة إلى غير عكوسة (Irreversible).
- جهد الاستقطاب أو الجهد الزائد (η) (Overpotential): هو الجهد الزائد المطبق على القطب

- ملخص العلاقة بين الجهد والتيار الصافي:

■ عند جهد الاتزان (E_e): لا يوجد تيار صافٍ $I = -1 + I_A = 0 \iff E_0 = \frac{-i_C}{I}$

■ عند جهد أكثر سلبية من E_e : يتدفق تيار كاثودي صافٍ: $I = -1 + I_A < 0 \iff E_0 = \frac{-i_C}{I}$

■ عند جهد أكثر إيجابية من E_e : يتدفق تيار أنودي صافٍ: $I = -1 + I_A > 0 \iff E_0 = \frac{-i_C}{I}$

١-معادلة بتلر-فولمر (Butler-Volmer Equation)

تُعبّر المعادلة الشهيرة التي تربط كثافة التيار الصافي (i_0) بجهد الاستقطاب (η) عن الجانب الحركي للقطب، وهي:

$$I = i_0 \cdot \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_A n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[- \frac{\alpha_C n F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (4)$$

٢. اشتقاق معادلة تافيل الكاثودية (Cathodic Tafel Equation)

تُظهر المعادلة (٤) أن كثافة التيار عند أي جهد زائد هي مجموع كثافتي التيار الكاثودي والأنودي.

عندما يكون الجهد الزائد (η) سالباً جداً (highly negative):

- يزداد التيار الكاثودي ($|I_C|$) بشكل كبير. ويصبح التيار الأنودي (I_A) مهملاً.
- في هذه المرحلة، يصبح الحد الأول في معادلة بتلر-فولمر (الذي يمثل الأكسدة/الأنود) مهملاً.
- من المعادلة (٤)، يمكن فهم أن كثافة التيار المقاسة هي دالة في:
- (i) الجهد الزائد (η) ، (ii) كثافة تيار التبادل (i_0) و (iii) معاملات النقل الأنودي والكاثودي (α_A , and α_C).
- معاملات النقل ليست متغيرات مستقلة. بشكل عام،

$$\alpha_A + \alpha_C = 1 \quad (5)$$

في العديد من التفاعلات، $\alpha_A = \alpha_C = 0.5$

تشير المعادلة (٤) إلى أن كثافة التيار عند أي جهد زائد تساوي مجموع كثافات التيارين الكاثودي والأنودي. عند أقصى جهد زائد سالب، تزداد كثافة التيار الكاثودي بينما تُهمل كثافة التيار الأنودي. في هذه المرحلة، يُهمل الحد الأول في معادلة بتلر-فولمر (٤). يمكن كتابة المعادلة على النحو التالي:

$$I = -i_C = i_0 \cdot \left\{ \exp \left[- \frac{\alpha_C n F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (6)$$

عندما يكون الجهد الزائد أعلى من ٥٢ ملي فولت، تُظهر هذه المعادلة أن زيادة التيار تكون أسية مع الجهد الزائد. يعتمد التيار أيضاً على I_0 . يمكن أيضاً كتابة المعادلة ٦ على النحو التالي:

$$\log -i_C = \log i_0 - \frac{\alpha_C n F \eta}{2.303 RT} \quad (7)$$

والمعادلة ٧ تسمى معادلة تافيل الكاثودية.

٣. اشتقاق معادلة تافيل الأنودية (Anodic Tafel Equation)

بالمثل، عند جهود زائدة موجبة (η) أعلى من ٥٢ mV:

- يكون التيار الأنودي (I_A) أعلى بكثير من التيار الكاثودي.
- يصبح الحد الثاني في معادلة بتلر-فولمر (الذي يمثل الاختزال/الكاثود) مهملاً.

$$I = -i_A = i_0 \cdot \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_C n F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (8)$$

$$\log -i_A = \log i_0 + \frac{\alpha_C n F \eta}{2.303 RT} \quad (9)$$

والمعادلة (٩) تسمى معادلة تافيل الأنودية (Anodic Tafel Equation).

عندما يتم رسم قيم $\log I$ مقابل الجهد الزائد (η)، نحصل على مخططات تافيل (Tafel Plots). توفر هذه المخططات طريقة بسيطة لتحديد:

- كثافة تيار التبادل (i_0): من تقاطع الخطين الممددين لمنطقة تافيل مع محور $\log I$ عند $\eta = 0$.
- معاملات الانتقال (α_A و α_C): من ميل الخطوط (b_A و b_C).

الهدف والإجراءات التجريبية (Aim and Procedure)

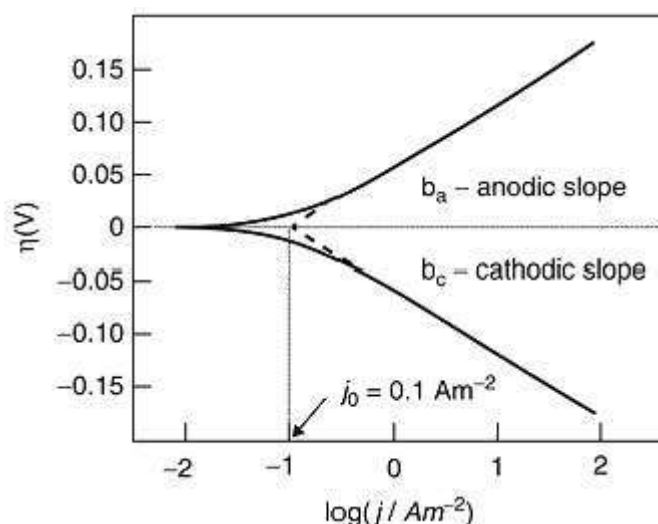
الأهداف (Aim)

١. دراسة السلوك غير العكوس لتطور الهيدروجين على قطب البلاتين (Pt).
٢. فهم آلية انتقال الإلكترونات إلى قطب. وتحديد كثافة التيار.
٣. التحقق من مخطط تافيل.

الإجراءات (Procedure)

التحديد التجريبي لـ i_0 ومخطط تافيل لتطور الهيدروجين على قطب البلاتين

١. تجهيز الخلية: يُغمر قطب البلاتين (Platinum) (القطب العامل، WE) في الخلية مع محلول HCl بتركيز ٠.١ M.
 ٢. الأقطاب المرجعية والمضادة: يُحفظ قطب Ag/AgCl (القطب المرجعي، RE) قريباً جداً من القطب العامل. كما يُؤخذ قطب صفيحة بلاتين (Platinum foil) ليعمل كالفقطب المضاد (Counter Electrode, CE).
 ٣. تطبيق الجهد: يتم تطبيق مسح للجهد (Potential Scan) عبر القطب العامل والقطب المضاد بمعدل مسح (Rate Scan) قدره ١٠ mV/s.
 ٤. نطاق المسح: يبدأ المسح من جهد ابتدائي قدره +٢٠٠ mV إلى -٢٥٠ mV (مقاساً مقابل قطب Ag/AgCl). ويتم اختيار نطاق مسح يضمن حدوث هذا التفاعل الكاثودي (الجهود السلبية).
- يُعد هذا الإجراء أساساً لتقنية الفولتامترية الدورية (Cyclic Voltammetry) أو الاستقطاب الخطي (Linear Polarization)، حيث تُقاس كثافة التيار الناتجة (I) كدالة للجهد المطبق (E).
 - من البيانات المقاسة (E مقابل I)، سيتم حساب η (الجهد الزائد) ورسم η مقابل $\log I$ للحصول على مخطط تافيل.



أهمية مخططات تافيل (Significance of Tafel Plots)

يُستخدم مخطط تافيل (الجهد الزائد η مقابل $\log I$) لتحليل حركية التفاعلات الكهروكيميائية غير العكوسة. ويقدم هذا المخطط معلومات بالغة الأهمية حول التفاعل عند السطح البيني للقطب والإلكتروليت.

١. تحديد كثافة تيار التبادل (i_0)

- نقطة التقاطع على المحور الصادي (Y) للمنحنى الممدد (Extrapolated Graph) تعطي قيمة i_0 ، وهي **كثافة تيار التبادل**.
- يصعب جداً تحديد i_0 بالطرق المباشرة.
- تمثل I_0 التيار المار في ظروف الاتزان، ونكون قيمتها منخفضة جداً. تشير إلى مدى نشاط القطب في إحداث التفاعل عند الاتزان.

٢. تحديد معاملات الانتقال (αA و αC)

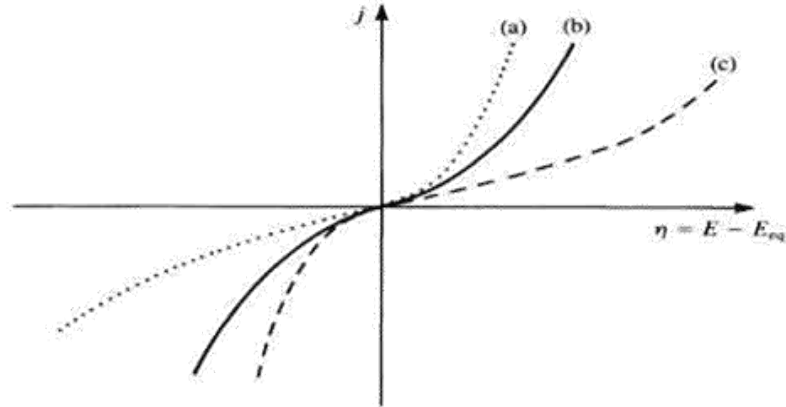
- يمكن تحديد معاملات الانتقال (αA و αC) من ميل تافيل (Tafel Slope) للخطوط الأنودية والكاثودية.
- تُعد هذه القيم مهمة جداً في الممارسة الصناعية لأنها تحدد **الجهد** الذي يجب تطبيقه لتحقيق المعدل المطلوب للاختزال أو الأكسدة.

٣. تحديد عدد الإلكترونات (n) وآلية التفاعل

- بمعرفة قيمة معامل الانتقال (α) لتفاعل ما، يمكن تحديد عدد الإلكترونات (n) المتبادلة في الخطوة المحددة للسرعة (Rate-determining step) إذا كان التفاعل غير معروف.
- يعكس هذا آلية التفاعل (**Mechanism**)، أي عدد الإلكترونات المشاركة في تلك الخطوة، وما إذا كان التفاعل يتم في خطوة واحدة أو عدة خطوات.

٤. تأثير αC على كثافة التيار

توضح قيمة معامل الانتقال الكاثودي (αC) مدى سهولة حدوث تفاعل الاختزال مقارنة بالأكسدة (أو العكس):



القيمة αC	التفسير	تفضيل التفاعل
0.25	يعني أن αA كبير (قريب من ٠.٧٥)	الأكسدة مفضلة.
0.50	تمائل (Symmetrical)	الأكسدة والاختزال متساويان في السهولة.
0.75	يعني أن αA صغير (قريب من ٠.٢٥)	الاختزال مفضل.

- كلما زادت قيمة معامل الانتقال الكاثودي (αC)، أصبح **الاختزال مفضلاً** (أي يتطلب جهداً زائداً أقل لحدوث الاختزال)، والعكس صحيح بالنسبة لمعامل الانتقال الأنودي (αA).

- تعتمد معاملات الانتقال على الأس الهيدروجيني (pH) للوسط؛ ففي الظروف الحمضية (pH منخفض)، يُفضل الاختزال، ويظهر ذلك في زيادة قيمة αC (تفاعل تطور الهيدروجين هو مثال على ذلك).

النتائج (Results)

تتطلب منك هذه التجربة تنفيذ فولتامترية المسح الخطي (Linear Scan Voltammetry):

- معدل المسح: 10mV/s. والمحلل: 0.1 M HCl.
- نطاق الجهد: من +200 mV إلى -250 mV مقابل قطب Ag/AgCl.

النتائج التي يجب تسجيلها هي أزواج من البيانات (التيار I مقابل الجهد E) من جهاز القياس الكهروكيميائي.

الجهد المقاس (mV vs Ag/AgCl)	E (mV vs Ag/AgCl)	التيار المقاس (A/cm ²)	I (A/cm ²)	الجهد الزائد (V)	η (V)	$\log I$ (log(A/cm ²))	$\log I$ (log(A/cm ²))
E1	I1	η_1	$\log I_1$				
...	...	...	...	...	...	...	...
En	In	η_n	$\log I_n$				

الإستنتاج والملاحظات

١٩.٤ تجربة: التصوير التحليلي الكهربائي الممتد من التحليل الكهربائي ليوديد البوتاسيوم

Electrolytic Imaging Derived from Potassium Iodide Electrolysis

مقدمة (Introduction)

الخلية التحليلية (Electrolytic cell) هي خلية كهركيميائية تخضع لتفاعل أكسدة واختزال عند تطبيق طاقة كهربائية عليها. تُستخدم غالباً لتفكيك المركبات الكيميائية في عملية تسمى "التحليل الكهربائي" (Electrolysis). عند إضافة الطاقة الكهربائية إلى النظام، تزداد الطاقة الكيميائية فيه.

على غرار الخلية الجلفانية، تتكون الخلايا التحليلية عادةً من نصفي خلية. عند مرور تيار كهربائي خلال إلكتروليت (مصهور أو محلول) بين قطبين منفصلين فيزيائياً، يحدث تغييران كيميائيان:

١. عند القطب الموجب (المصعد - Anode): يحدث نصف تفاعل أكسدة.

٢. عند القطب السالب (المهبط - Cathode): يحدث نصف تفاعل اختزال.

يعمل الإلكتروليت (محلول مائي أو أملاح مصهورة) على توفير الأيونات التي تتدفق من وإلى الأقطاب تحت تأثير جهد خارجي مطبق. لا يمكن للخلية التحليلية تفكيك المركبات المستقرة إلا عند تطبيق جهد كهربائي خارجي بقطبية صحيحة ومقدار كافٍ، حيث تقوم هذه الطاقة الكهربائية بعكس تأثير التفاعلات الكيميائية التلقائية.

في هذه التجربة، تم بناء خلية تحليلية باستخدام محلول مائي من يوديد البوتاسيوم (KI) وبطارية كمصدر للطاقة. عمل رقائق الألومنيوم كمهبط (Cathode) بينما عملت العملات المعدنية كمصعد (Anode). عند تطبيق الجهد، تبدأ أيونات اليوديد في التأكسد لتتحول إلى يود (I_2)، مما يشكل صورة على ورقة الترشيح.

خطوات العمل (Procedure)

١. إعداد الخلية الكهركيميائية: يتم بناء الخلية باستخدام ورقة ترشيح منقوعة في محلول KI بتركيز ٠.١ مولار، وبطارية ٩ فولت كمصدر للطاقة.

• وضعت رقائق الألومنيوم فوق طبق بتري لتكون بمثابة المهبط.

• وضعت ورقة الترشيح المشبعة بمحلول KI (مصدر الأيونات) فوق رقائق الألومنيوم.

• وضعت العملات المعدنية فوق ورقة الترشيح لتكون بمثابة المصعد.

٢. تكوين الصورة التحليلية على ورقة الترشيح: تم توصيل العملات المعدنية وقطب الألومنيوم بمصدر الطاقة (البطارية)؛ حيث وُصلت العملة بالمصعد (القطب الموجب) بينما وُصل الألومنيوم بالمهبط (القطب السالب). بعد مرور ٩ دقائق، ظهرت صور العملات المختلفة على سطح ورقة الترشيح على شكل علامات من اليود، ناتجة عن أكسدة أيونات اليوديد على سطح العملة المعدنية.



Figure 1. Electrochemical cell setup.

الشكل ١. إعداد الخلية الكهروكيميائية.

التفسير الكيميائي للتجربة:

عند مرور التيار، تحدث التفاعلات التالية:

- عند المصعد (العملة): $2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$ (اليود الناتج هو المسؤول عن اللون البني المحمر الذي يرسم شكل العملة على الورقة).
- عند المهبط (الألومنيوم): $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (تصاعد غاز الهيدروجين وتكون وسط قاعدي).

النتائج والمناقشة (Results and Discussion)

ورقة الترشيح المشبعة بمحلول يوديد البوتاسيوم (KI):

في هذه التجربة، تم نقع ورقة الترشيح في محلول KI بتركيز ٠.١ مولار. يُعد يوديد البوتاسيوم (KI) مركباً أيونياً يتفكك تماماً إلى أيونات البوتاسيوم (K^+) وأيونات اليوديد (I^-)، مما يجعله إلكترولياً قوياً. وتعتبر أيونات اليوديد عاملاً مختزلاً معتدلاً، حيث تتأكسد بسهولة لتتحول إلى يود (I_2).

الخلية الكهروكيميائية:

تتكون الخلية الكهروكيميائية من قطبين (المصعد والمهبط) يلامسان الإلكتروليت. في هذه التجربة، قامت رقائق الألومنيوم بدور المهبط (المهبط أو الخلية المرجعية)، بينما قامت العملات المعدنية (بافتراض أنها من الفضة) بدور المصعد (المصعد أو خلية المؤشر).

إن فرق الجهد الذي ينشأ بين قطبي الخلية هو مقياس لميل التفاعل للحدوث تلقائياً من حالة عدم الاتزان إلى حالة الاتزان. ويُعرف **جهد الخلية** بأنه الفرق بين جهدي نصفي الخلية (أو جهدي القطبين المنفردين)؛ أحدهما مرتبط بنصف التفاعل عند قطب المؤشر (E_{anode} أو $E_{indicator}$)، والآخر مرتبط بنصف التفاعل عند القطب المرجعي ($E_{cathode}$ أو $E_{referenc}$).

ووفقاً لاصطلاح الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC)، وطالما أن **جهد الوصلة السائلة** مهمل أو غير موجود، يمكن كتابة **جهد الخلية** كما يلي:

$$E_{cell} = E_{anode} - E_{cathode}$$

معادلة نيرنست:

يتم تحديد **جهد القطب** (لكل نصف خلية) بواسطة معادلة نيرنست الموضحة أدناه:

$$E = E^{\circ} - (RT \div nF) [\ln ([C]^c [D]^d \dots / [A]^a [B]^b)]$$

حيث أن:

- E° : هو جهد القطب القياسي، وهو ميزة مميزة لكل نصف تفاعل.
- R : هو ثابت الغاز المثالي، وقيمته $8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- T : درجة الحرارة المطلقة بالكلفن (K).
- n : عدد مولات الإلكترونات التي تظهر في نصف تفاعل عملية القطب كما هي مكتوبة.
- F : ثابت فاراداي، وقيمته $96,485$ كولوم لكل مول من الإلكترونات.
- $\ln$: اللوغاريتم الطبيعي، وهو يعادل $2.303 \log$.

حساب جهد الخلية (Computation of the Cell Potential)

باستخدام معادلة نيرنست المذكورة سابقاً، يمكن حساب جهد القطب للخلية. يمثل رقائق الألومنيوم نصف خلية المهبط، بينما تمثل العملات المعدنية (الفضة) نصف خلية المصعد.

المهبط (Cathode):



المصعد (Anode):



ويمكن حساب جهد الخلية (E_{cell}) كما يلي:

$$E_{\text{cell}} = \{E^{\circ} - (RT \div 1F) [\ln (1/ \text{Ag}^{+})]\} - \{E^{\circ} - (RT \div 3F) [\ln (1/ [\text{Al}^{3+}])]\}$$

بناءً على القيم القياسية المذكورة في النص:

$$E_{\text{cell}} = 0.779 \text{ V} - (-1.662 \text{ V})$$

$$E_{\text{cell}} = 2.411 \text{ V}$$

التحليل الكهربائي لليوديد البوتاسيوم (Electrolysis of KI)

التحليل الكهربائي هو التفكك الكيميائي الناتج عن تمرير تيار كهربائي عبر سائل أو محلول يحتوي على أيونات. في الخلية التحليلية، يحدث نصف تفاعل منفصلان عند كل قطب:

١. **عند المصعد (Anode):** يتم أكسدة أيون اليوديد (I^{-}) إلى يود (I_2).

٢. **التأكيد البصري:** يتم تأكيد هذا التفاعل من خلال ظهور صورة بنية مائلة للأصفرار للعملات المعدنية على

ورقة الترشيح، وهو ما يعود إلى تشكل أيونات ثلاثي اليوديد (3I^{-}) نتيجة ذوبان اليود في فائض اليوديد،

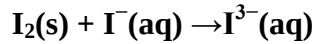
كما هو موضح في الشكل ٢ أدناه.



الشكل ٢: صور العملات على ورقة الترشيح الناتجة عن التحليل الكهربائي لـ KI.

ملاحظة علمية حول التفاعلات:

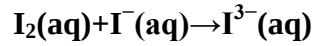
بما أن الجهد المطبق من البطارية (٩ فولت أو ٦ فولت) أكبر بكثير من جهد الخلية المحسوب (٧٢.٤١١)، فإن التفاعل يسير بقوة لتكوين اليود الحر. المعادلة التي تصف اللون الظاهر هي:



وهذا "الثلاثي يودييد" هو الصبغة التي طبعت شكل العملة على الورقة بدقة مذهلة.

التفاعلات الكيميائية

يحدث تفاعل تكوين اللون (تكون أيون ثلاثي اليودييد) كما يلي:

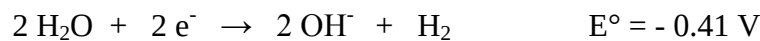


أما عند **المهبط (Cathode)**، فيحدث اختزال للهيدروجين الموجود في الماء ليتكون غاز الهيدروجين (H_2). وتوضح المعادلات التالية نصفي التفاعل وتفاعل الأكسدة والاختزال الكلي:

• نصف تفاعل الأكسدة (عند المصعد):



• نصف تفاعل الاختزال (عند المهبط):



الخاتمة (Conclusion)

الخلية الكهركيميائية:

أنتجت الخلية الكهركيميائية في هذه التجربة (المكونة من رقائق الألومنيوم كمهبط والعملات المعدنية كمصعد) تفاعلاً كهركيميائياً مدفوعاً ببطارية كمصدر **للجهد**. تحدث تفاعلات الأكسدة والاختزال (Redox) حيث تنتقل الإلكترونات بين الجزيئات. وبشكل عام، تتعامل الكيمياء الكهربائية مع الحالات التي يتم فيها فصل تفاعلات الأكسدة والاختزال في المكان أو الزمان، وتوصيلها بدائرة كهربائية خارجية.

التصوير بالتحليل الكهربائي (Electrolytic imaging):

يُعرف التحليل الكهربائي بأنه عملية تفكيك الإلكتروليت عن طريق تمرير الكهرباء عبر محلوله المائي أو حالته المنصهرة. في هذه التجربة، عمل محلول يوديد البوتاسيوم (KI) الموجود في ورقة الترشيح كمصدر للأيونات (الإلكتروليتات).

عند تمرير التيار الكهربائي، تتحرك الأيونات ذات الشحنة الموجبة نحو **المهبط** وتسمى "كاتيونات"، بينما تتحرك الأيونات ذات الشحنة السالبة نحو **المصعد** وتسمى "أنيونات". عند وصول الأيونات إلى أقطابها الخاصة، تفقد شحنتها وتصبح متعادلة؛ حيث تكتسب الكاتيونات إلكترونات من المهبط لتصبح أنواعاً متعادلة. وبناءً عليه، تحدث **الأكسدة عند المصعد** بينما يحدث **الاختزال عند المهبط**. وقد أدى التفاعل الناتج إلى إنتاج صور للعمالات المعدنية على ورقة الترشيح.

المراجع References

- [1] (n.d.) Electrolytic cell. Retrieved March 20, 2013 from en.wikipedia.org: http://en.wikipedia.org/wiki/Electrolytic_cell
- [2](n.d.). Retrieved March 20, 2013 from survival-training.info: <http://survival-training.info/Library/Chemistry/Chemistry%20-%20Electrochemistry%20II%20Electrolysis%20-%20Unknown.pdf>
- [3](n.d.). Retrieved March 20, 2013 from wikipedia.org: http://wiki.answers.com/Q/Is_KI_in_H2O_an_electrolyte
- [4]Skoog, D. (2004). *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Singapore: Thomson Learning.
- [5](n.d.). Retrieved March 20, 2013 projects.icbse.com: <http://projects.icbse.com/chemistry-283>

الإستنتاج والملاحظات

١٩.٥ تجربة: الفرق بين الخلية الجلفانية والخلية الإلكتروليتية

Difference between a galvanic cell and an electrolytic cell

الهدف (Aim)

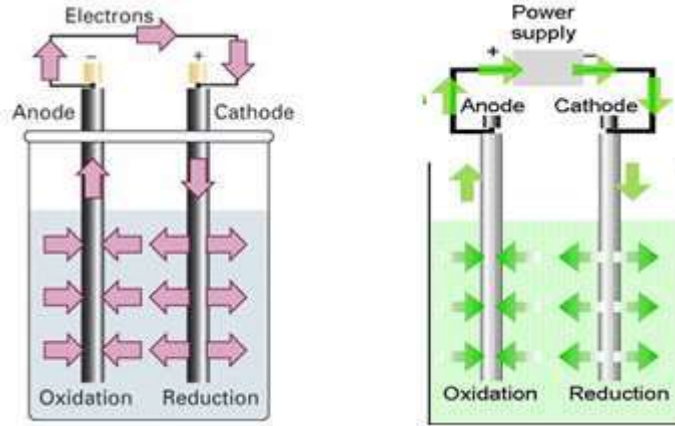
توجد نوعان من الخلايا الكهروكيميائية: الخلايا الجلفانية (Galvanic Cells) والخلايا الإلكتروليتية (Electrolytic Cells).

- تتميز الخلايا الجلفانية بتفاعل خلية تلقائي (spontaneous cell reaction) مع قيمة سالبة لـ طاقة جيبس الحرة للتفاعل ($\Delta_r G < 0$).
 - تتميز الخلايا الإلكتروليتية بتفاعل خلية غير تلقائي (non-spontaneous reaction) مع قيمة موجبة لـ طاقة جيبس الحرة للتفاعل ($\Delta_r G > 0$).
- في هذه التجربة، سنتعلم كيفية إعداد نوعي الخلايا الكهروكيميائية وقياس الجهد الخاص بكل منهما.

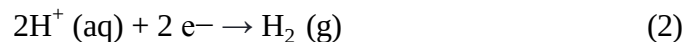
مقدمة (Introduction)

تُعد الخلية الجلفانية (الصورة اليسرى) نظاماً يحدث فيه تفاعل الأكسدة-اختزال (oxidation-reduction reaction) بشكل تلقائي. يتم فصل تفاعلات نصف-الأكسدة ونصف-الاختزال بحيث يتدفق التيار عبر سلك خارجي. ينتج هذا التفاعل التلقائي جهداً كهربائياً (electrical potential). يمكن حساب جهد أي خلية جلفانية باستخدام جهود الاختزال القياسية (Standard Reduction Potentials) بالمعادلة:

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{reduction}} - E^{\circ}_{\text{oxidation}} \quad (1)$$



في الخلية الإلكتروليتية (الصورة اليمنى)، يتم تزويد الخلية بالكهرباء خارجياً لدفع تفاعل كيميائي غير تلقائي من نوع أكسدة-اختزال. تُعرف هذه العملية بالتحليل الكهربائي (electrolysis). كما هو الحال في الخلايا الجلفانية، يرتبط عدد الإلكترونات المطلوبة لدفع التحليل الكهربائي مباشرة بعدد الإلكترونات اللازمة في تفاعل نصف-الاختزال. أحد تفاعلات التحليل الكهربائي المشهورة هو تصاعد غاز الهيدروجين من محلول حمضي، حيث يتم اختزال أيونات الهيدروجين عند الكاثود (عادة ما يكون فلزاً) لإنتاج غاز الهيدروجين:



يمكن أن يكون اختزال أيونات H^+ لتكوين غاز H_2 تفاعلاً تلقائياً إذا كان للفلز جهد اختزال قياسي أقل من جهد H^+/H_2 (الذي يساوي الصفر). بينما يكون تفاعلاً غير تلقائي إذا كان للفلز جهد اختزال قياسي أعلى من جهد H^+/H_2 .

أهداف التجربة (Experiment Objectives)

١. إعداد خلية جلفانية.
٢. إعداد خلية إلكتروليتيّة.
٣. التمييز بين الخلايا الجلفانية والخلايا الإلكتروليتية.
٤. قياس جهود الاختزال النسبية (relative reduction potentials) لعدد من أزواج الأكسدة-اختزال (redox couples) في خلية جلفانية.

المواد والأدوات (Materials)

- كأس زجاجي سعة ١٠٠ ml (٣ كؤوس).
- ورق صنفرة.
- بطارية ٩ V.
- مقياس متعدد رقمي (Digital Multimeter) مزود بأسلاك بمشابك التماسح.
- أقطاب (أسلاك أو صفائح مستطيلة) من: الفضة (Ag)، النحاس (Cu)، والزنك (Zn).
- قطبان من قلم رصاص حاد (جرافيت).
- محاليل: 0.50 M $AgNO_3$; 0.25 M $Cu(NO_3)_2$; 0.25 M $Zn(NO_3)_2$; 200 ml of H_2SO_4 1M
- ٢ قطرة ملحية من النوع (H-type)، و ١ قطرة ملحية من النوع (U-type)، مملوءة بمحلول KNO_3 المشبع.

الإجراءات (Procedure)

الجزء أ: إعداد الخلية الجلفانية (Galvanic Cell)

١. قم بإعداد قطرة ملحية باستخدام محلول KNO_3 المشبع.
٢. لإعداد الخلية الجلفانية، قم بصنفرة أقطاب الفضة (Ag) والزنك (Zn) حتى تصبح لامعة. ثم اشطفها بالماء المقطر وجففها بالهواء. بالنسبة لقطب النحاس (Cu)، اشطفه بالماء المقطر وجففه.
٣. خذ شريطاً مطاطياً وامسك ثلاثة أنابيب اختبار صغيرة معاً، وقم بتسمية أحدها بـ A و C و Z لمحاليل $AgNO_3$ و $Cu(NO_3)_2$ و $Zn(NO_3)_2$ على التوالي.
٤. ضع قطرة ملحية في أنبوبي اختبار يحتويان على محاليل Ag و Zn.
٥. أدخل قطبي Ag و Zn في المحاليل المقابلة. وصل السلك الموجب من الفولتميتر بفلز Ag والسلك السالب بفلز Zn. سجل الجهد والملاحظات البصرية.
٦. كرر الخطوة رقم ٥ باستخدام قطبي Ag و Cu. سجل جهد الخلية والملاحظات البصرية.

٧. كرر الخطوة رقم ٥ باستخدام قطبي Cu و Zn. سجل جهد الخلية والملاحظات البصرية.

الجزء ب: إعداد الخلية الإلكتروليتية (Electrolytic Cell)

٨. للخلية الإلكتروليتية، استخدم أنوداً من الخارصين (Zn) وكاثوداً من الجرافيت (قلم رصاص). المحلول

المستخدم هو 1M H₂SO₄

٩. صل القطبين بالفولتميتر وقس الجهد (الذي يتم تزويدهما به). في الوقت نفسه، لاحظ ما إذا كانت هناك أي

تفاعلات تحدث عند الأقطاب أو أي غازات تتصاعد.

١٠. كرر الخطوة ٩ باستخدام أنود من الجرافيت وكاثود من الجرافيت، وقس الجهد. في الوقت نفسه، لاحظ ما

إذا كانت هناك أي تفاعلات تحدث عند الأقطاب أو أي غازات تتصاعد.

١١. الآن، وصل قطب الجرافيت بالقطب السالب لمصدر الطاقة (البطارية) وقطب الخارصين (Zn) بالقطب

الموجب. لاحظ أي نشاط على سطح القطب. لاحظ حجم الغاز المتصاعد كدالة للزمن.

• سجل ملاحظتك في الجدول ٢.

النتائج (Results)

• باستخدام الخلايا الجلفانية المعطاة، قم بتسجيل الجهود المقاسة عند درجة حرارة معلومة في الجدول ١

أدناه، وحدد قطبية كل خلية وتفاعلات أقطابها.

الجدول ١: بيانات تجربة الخلية الجلفانية

تفاعل الأنود (Anode Reaction)	تفاعل الكاثود (Cathode Reaction)	الجهد (Potential), V	زوج الأكسدة-اختزال (Redox Couple)
			Ag-Zn
			Ag-Cu
			Cu-Zn

الجدول ٢: بيانات تجربة الخلية الإلكتروليتية

تفاعل الأنود (Anode Reaction)	تفاعل الكاثود (Cathode Reaction)	الجهد (Potential), V	زوج الأكسدة-اختزال (Redox Couple)
			Zn-Graphite
			Graphite-Graphite

١٩.٦ تجربة: الديناميكا الحرارية لخلية جلفانية

(Thermodynamics of a Galvanic Cell)

الهدف (Aim)

تُعد الديناميكا الحرارية (Thermodynamics) فرعاً مهماً من الكيمياء الفيزيائية. باستخدام الديناميكا الحرارية، يمكن مناقشة كيفية تحويل الطاقة من شكل إلى آخر.

مقدمة (Introduction)

الغرض من هذه التجربة هو استكشاف الديناميكا الحرارية لخلية كهروكيميائية، والعلاقات بين الطاقة (Energy)، والشغل (Work)، والقدرة (Power) المرتبطة بتفاعل الأكسدة-اختزال (Redox Reaction) التلقائي لانتقال الإلكترونات.

في الخلية الجلفانية، يمكن استخدام الإلكترونات المنقولة بين المتفاعلات في تفاعل الأكسدة-اختزال لأداء شغل (Work). يأتي الشغل المنجز على البيئة المحيطة (surroundings) من تغير الطاقة (Energy Change) للمواد الكيميائية في الخلية الجلفانية (النظام) مع استمرار التفاعل.

- يمثل تغير الطاقة الحرة للتفاعل (ΔrG) الحد الأقصى للشغل المتاح من التفاعل إذا كان تلقائياً، أو الحد الأدنى للطاقة المطلوبة لدفع العملية إذا كانت غير تلقائية.
- الخلية الجلفانية تتضمن تفاعلاً تلقائياً، لذا فهي توفر الطاقة لأداء الشغل.
- يتم تعريف الشغل الكهربائي (welec) على أنه انتقال الطاقة عند تحريك شحنة خلال فرق في الجهد الكهربائي، ويُعبر عنه بالصيغة:

$$W_{elec} = q \cdot E \quad \text{or} \quad W_{elec} = n \cdot F \cdot E \quad (1)$$

حيث:

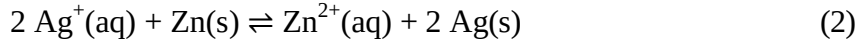
- q: الشحنة بوحدة الكولوم (C, Coulombs).
 - E: فرق الجهد الكهربائي بوحدة الفولت (V).
- ١ جول من الشغل يرتبط بتحريك كولوم واحد من الشحنة عبر فرق جهد كهربائي قدره واحد فولت، لذا $1 \text{ V} = 1 \text{ J/C}$.

في أسلاك الدائرة الكهربائية، تُحمل الشحنة بواسطة الإلكترونات المتحركة، لكن كل إلكترون يحمل شحنة صغيرة جداً، $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ كولوم. لذا، تُوصف الشحنة عادةً بعدد مولات الإلكترونات المتبادلة في التفاعل (n)، حيث يحتوي كل مول على عدد أفوجادرو من شحنات الإلكترونات. تُسمى هذه الكمية الأخيرة (يرمز لها بـ F) ثابت فاراداي، وقيمتها $96485 \text{ coulombs/mole } e^-$.

توفر الخلية الجلفانية فرق الطاقة الكامنة الكهربائية (الجهد) لدفع الإلكترونات عبر الدائرة. تأتي طاقة الخلية التي يتم نقلها على شكل شغل من تغير الطاقة الكيميائية الكامنة الذي يحدث مع استمرار التفاعل الكيميائي.

التفاعلات والعلاقات الديناميكية الحرارية

تفاعل الخلية الجلفانية: $\text{Zn(s)} / \text{Zn(NO}_3)_2 // \text{AgNO}_3 / \text{Ag(s)}$ هو:



لكي يكون التفاعل تلقائياً، يجب أن تكون $\Delta_r G < 0$. بما أن $\Delta_r G$ يمثل الحد الأقصى للشغل غير التمددي (non-PV work) الذي يمكن الحصول عليه من الخلية (ويُفترض أنه كله شغل كهربائي)، يمكن ربط $\Delta_r G$ بالجهد (E) الذي نحصل عليه من الخلية:

$$\Delta_r G = -n \cdot F \cdot E \quad (3)$$

تظهر الإشارة السالبة بسبب الاصطلاح الذي ينص على أن E يكون موجباً للخلايا التلقائية. يُعرف $\Delta_r G$ أيضاً بالمعادلة التالية:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S \quad (4)$$

$$\Delta_r S = - \frac{d(\Delta_r G)}{dT} \quad (4A)$$

حيث $\Delta_r H$ هو تغير المحتوى الحراري (Enthalpy Change) و $\Delta_r S$ هو تغير الإنتروبيا (Entropy Change) للتفاعل.

بالجمع بين هذه المعادلات وافترض أن $\Delta_r H$ و $\Delta_r S$ ثابتان على مدى صغير من درجات الحرارة: معادلة الإنتروبيا ($\Delta_r S$): نحن نعلم أن:

$$- \frac{d(\Delta_r G)}{dT} = nF \left(\frac{dE}{dT} \right) = \Delta_r S \quad (5)$$

$$\Delta_r H = -nFE + nFT \left(\frac{dE}{dT} \right) \quad (6)$$

إن قياس E للخلية الجلفانية على مدى مناسب من درجات الحرارة سينتج خطأ مستقيماً عند رسم E مقابل T. يُسمى ميل هذا الخط المستقيم المعامل الحراري للخلية الجلفانية $\left(\frac{dE}{dT} \right)$ ، والذي يمكن من خلاله حساب $\Delta_r H$ و $\Delta_r S$ باستخدام المعادلتين (5) و (6).

المواد والأدوات (Materials)

- أنابيب اختبار (Test Tubes) قياس 12×75 ملم (3 أنابيب).
- ميزان حرارة (Thermometer) مع سداة مطاطية لأنبوب الاختبار.
- أقطاب سلكية بطول 4 بوصات من الفضة (Ag) والخاصين (Zn).
- قناطر ملحية (Salt Bridges).
- حمام مائي (Water Bath).
- مقياس متعدد رقمي (Digital Multimeter) مزود بأسلاك بمشابك التماسح.
- محاليل: 0.50 M AgNO_3 ; $0.25 \text{ M Zn(NO}_3)_2$.

الإجراءات (Procedure)

1. إعداد القنطرة الملحية: قم بإعداد قنطرة ملحية باستخدام محلول KNO_3 المشبع.

٢. إعداد قطب الفضة: قص أقطاب فضة (50 x 10 mm) ونظفها بورق تلميع صغير حتى تصبح لامعة. ثم اشطفها بالماء المقطر واتركها لتجف في الهواء.
٣. إعداد قطب الخارصين: قص أقطاب خارصين (50 x 10 mm) ونظفها بورق تلميع صغير حتى تصبح لامعة، اشطفها بالماء المقطر واتركها لتجف في الهواء.
٤. إعداد المحاليل: استخدم شريطاً مطاطياً لربط ثلاثة أنابيب اختبار صغيرة معاً. سَمِّ أحدهما A لمحلول $AgNO_3$ والآخر Z لمحلول $Zn(NO_3)_2$. املاً الأنبوبين بالمحاليل المقابلة، واملأ أنبوب الاختبار الثالث بالماء المقطر (لمسبار درجة الحرارة).
٥. توصيل الخلية: ضع قنطرة ملحية مُبللة في أنبوبي اختبار محاليل Ag و Zn.
٦. إعداد حمام مائي: ضع أنابيب الاختبار الثلاثة في الحمام المائي وابدأ في تسجيل درجة الحرارة.
٧. توصيل الأقطاب: أدخل القطبين المعدنيين في المحاليل المقابلة. وصل السلك الموجب من المقياس المتعدد بفلز Ag والسلك السالب بفلز Zn. يجب أن تظهر قراءة الجهد على المقياس المتعدد.
٨. القياس: قس درجة الحرارة باستخدام مسبار درجة الحرارة (الأنبوب الثالث) وسجل قيمة مستقرة للجهد في الجدول أدناه. كرر القياسات عند درجات حرارة مختلفة مع تسخين الحمام المائي (مثل $25^{\circ}C, 30^{\circ}C, \dots, 55^{\circ}C$).

النتائج والتحليل (Results and Analysis)

- باستخدام الخلية الجلفانية المعطاة وتسجيل جهدها عند درجات حرارة معلومة في الجدول ١، يمكن حساب الكميات الديناميكية الحرارية للتفاعل باستخدام المعادلات ٣ و ٥ و ٦.
- ارسم متوسط الجهد مقابل درجة الحرارة المطلقة (K) وقدر ميل الخط المستقيم ومعامل الارتباط (r^2).

الجدول ١: البيانات التجريبية (Data Table)

درجة الحرارة $^{\circ}C$	درجة الحرارة K	الجهد V
25		
30		
35		
40		
45		
50		
55		

□ التقرير (Report)

- استخدم الجدول ٢ للإبلاغ عن القيم الناتجة عن القياسات والحسابات.

الجدول ٢: النتائج النهائية (Final Results)

الوحدة (Unit)	القيمة (Value)	
V/K		الميل $\frac{dE}{dT}$ (Slope)
V		الجزء المقطوع (Intercept)
		R ²
mol		عدد مولات e ⁻ في تفاعل الخلية (n)
V		الجهد عند 298 K (E _{298K})
الوحدة	القيمة	الكمية الديناميكية الحرارية
J/mol (أو kJ/mol)		$\Delta_r G$
J/(mol·K)		$\Delta_r S$
J/mol (أو kJ/mol)		$\Delta_r H$
J/mol (أو kJ/mol)		W_{elec}

ملاحظة الحسابات:

١. الميل (dT/dE) يتم الحصول عليه مباشرة من الرسم البياني E مقابل T.
٢. $\Delta_r S$ يُحسب باستخدام المعادلة (٥): $-\frac{d(\Delta_r G)}{dT} = nF \left(\frac{dE}{dT} \right) = \Delta_r S$
٣. $\Delta_r G$ يُحسب باستخدام المعادلة (٣)
٤. $\Delta_r H$ يُحسب باستخدام المعادلة (٦)
٥. W_{elec} (الشغل الكهربائي الأقصى) هو قيمة $|\Delta_r G|$.

الإستنتاج والملاحظات

١٩.٧ تجربة: تقدير حامض الاسكوريك Vit C في عينات المشروبات الغازية والعصيرات

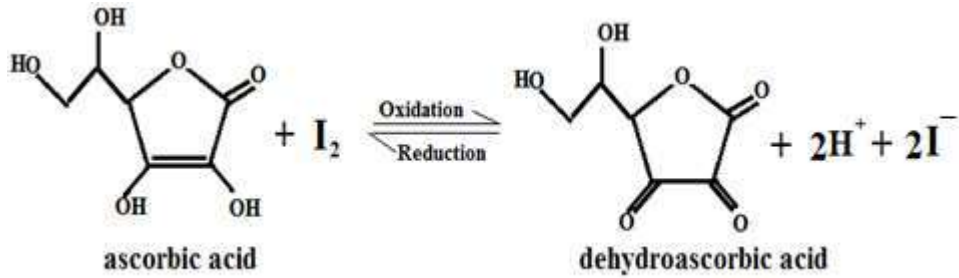
DETERMINATION OF VITAMIN C (ASCORBIC ACID)

المبدأ Principle

تعتمد الطريقة على **تسحيحات الاكسدة والاختزال** باستعمال اليود وفيها يتأكسد حامض الاسكوريك الى حامض الاسكوريك منقوص الهيدروجين و كما في المعادلة الاتية:



والیود المتكون يختزل حالاً الى الايوديد طالما هناك حامض الاسكوريك وعندما يتأكسد جميع حامض الاسكوريك الموجود في العينة فان اليود الفائض يتفاعل مع النشأ المستخدم كدليل معطياً معقد النشأ - ايودين ذو اللون الازرق و هذه هي نقطة نهاية التسحيح ويستدل على نقطة الانتهاء باستعمال دليل النشأ حيث يتحول لون المحلول الى الازرق.



وان كل واحد مول من حامض الاسكوريك يحرر ٢ مول من (I⁻) ويجب تغطية فوهة دورق التفاعل وذلك لمنع محلول الاسكوريك من ملامسة الاوكسجين الجوي لمنع عملية الاكسدة.

طريقة العمل (Procedure)

يؤخذ ١٠ مل من العينة ويضاف لها ١٠٠ مل من الماء و ٥ مل من محلول النشأ تركيزه ١%.
تغطي فوهة الدورق بالسليفون. وتملئ السحاحة بمحلول اليود ذو التركيز 0.1N. وتغطي و تلف السحاحة بالكامل بالسليفون. ويثقب غطاء القنينة بالسحاحة و يسحج مع محلول اليود الموجود بالسحاحة حتى ظهور اللون الازرق الذي يمثل نقطة نهاية التفاعل. ثم يعاد التسحيح ثلاث مرات ويؤخذ معدل الحجم.

الحسابات (Calculations)

تجرى الحسابات الاتية لحساب نسبة حامض الاسكوريك في النماذج.

1 L 1N of I₂ = M.wt of ascorbic acid.

$$1\text{ml } (0.1\text{N}) \text{ of I}_2 = \frac{176.14}{1000 \times 10 \times 2} = 0.008807 \text{ gm of ascorbic acid}$$

اذ ان الرقم (٠.٠٠٨٨٠٧) هو عدد غرامات حامض الاسكوريك التي تكافئ (0.1 N) من I₂

وان الرقم (١٧٦.١٤٠٠) يمثل الوزن الجزيئي لحامض الاسكوريك

(titr volume) of I = ??

$$\text{NO. of grams of ascorbic acid in the sample} = \frac{(\text{titr volume}) \times 0.008807}{1 \text{ ml}} = Y \text{ gm}$$

ثم يضرب في حجم المشروب في العلبة لنستنتج وزن حامض الاسكوريك في العلبة

$$\text{وزن حامض الاسكوريك بالعلبة} = \frac{\text{وزن حامض الاسكوريك بالعينة المأخوذة} \times \text{الحجم الحقيقي للعلبة}}{\text{حجم العينة المأخوذة}}$$

الاضافات القياسية لحامض الاسكوريك Vit C

يتم اخذ (٢) مل من المحلول القياسي المحضر لحامض الاسكوريك بتركيز (١٠٠) جزء بالمليون ويضاف له (١) مل من محلول النشأ ويسحج مع محلول اليود الموجود في السحاحة ويحسب وزن حامض الاسكوريك باستعمال القوانين في اعلاه. ويتم بعد ذلك بأجراء الاضافات القياسية للعينات المختارة بأخذ (٢) مل من العينة مع (٢) مل من المحلول القياسي المحضر مع (١٨) مل من الماء المقطر مع (١) مل من محلول النشأ الذي له تركيز (١%) وتسحج بعدها مع اليود الموجود في السحاحة الذي له عياريه (0.1N) ويحسب وزن حامض الاسكوريك للمحلول و لدينا وزن حامض الاسكوريك في العينة وبذلك يمكن حساب الاسترجاعية المئوية والخطأ النسبي والانحراف القياسي النسبي.

المراجع

FAO Manuals of Food Quality Control 14 / 8, page 194

AOAC Official Method 967.21 Ascorbic acid in Vitamin preparation and juices.

Pearson's Composition and Analysis of Foods 9th edn, 1991, Page 271-72.

الإستنتاج والملاحظات

الأنشطة العملية في قياسات الجهد والأقطاب الانتقائية

الفصل العشرون

الأنشطة العملية في قياسات الجهد والأقطاب الانتقائية

٢٠.١ تجربة: الأقطاب الانتقائية للأيونات (ISE)

ISE(ION SELECTIVE ELECTRODES)

١.١ النظرية (Theory)

تتكون الأقطاب الانتقائية للأيونات (ISE) من نصف خلية خاص بأيون معين ونصف خلية مرجعي. يعطي الجزء الخاص بالأيون جهداً مقابل الجزء المرجعي اعتماداً على تركيز الأيون المحدد. عندما يتغير تركيز الأيون المحدد (العينة أو معيار الأيون)، يتغير الجهد أيضاً. يتم التعبير عن العلاقة الرياضية بين الجهد المقاس بواسطة ISE وتركيز الأيون في المحلول المقاس باستخدام معادلة نيرنست:

معادلة نيرنست

$$E = E^{\circ} - 2.303 \frac{RT}{nF} \log(C + C_0)$$

E: الجهد المقاس (ملي فولت mV) بين القطب الانتقائي للأيون والقطب المرجعي.

E°: الجهد المقاس (ملي فولت mV) بين القطب الانتقائي للأيون والقطب المرجعي عند تركيز C = 1.

R: ثابت الغاز العام (R=8.314Jmol⁻¹K⁻¹).

T: درجة الحرارة بالكلفن (K)، حيث T(K)=273.15+t°C إذا كانت t هي درجة حرارة المحلول المقاس بالدرجة المئوية (°C). F: ثابت فاراداي (96485Cmol⁻¹). n: الشحنة الكهربائية للأيون. C: تركيز الأيون المراد قياسه. C₀: حد الكشف (detection limit).

كما إن R و F ثابتان. كما أن الشحنة الكهربائية والجهد المقاس عند C=1 للأيون المراد قياسه معروفان أيضاً. وبما أن درجة حرارة العينة أو المعيار هي متغير في معادلة نيرنست، فمن الضروري تسجيل درجة الحرارة بدقة أثناء القياس. لذلك، يمكن تبسيط المعادلة السابقة إلى:

معادلة نيرنست المبسطة

$$E = E^{\circ} - S \log(C + C_0)$$

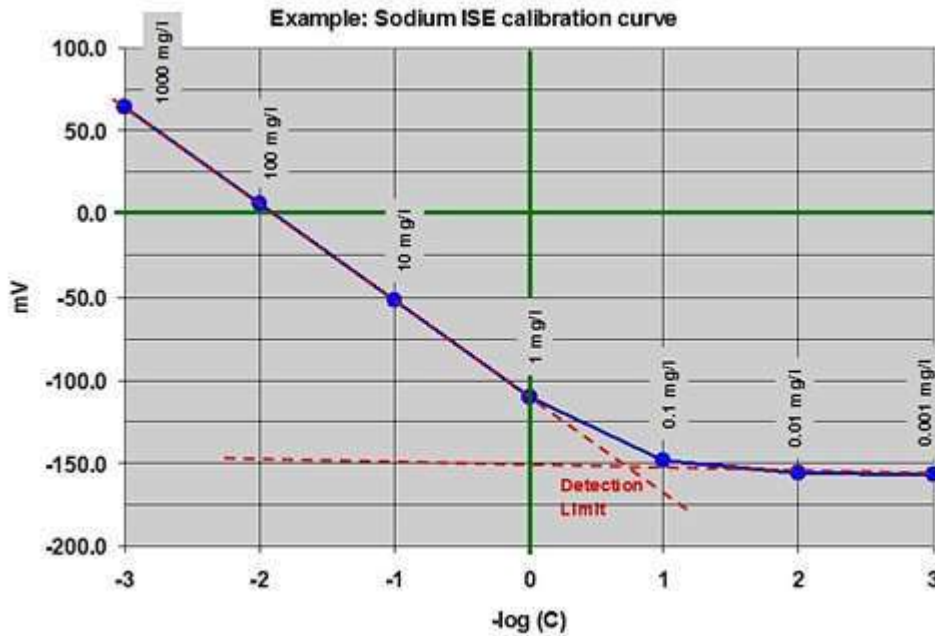
حيث يسمى S ميل القطب الانتقائي للأيون (Slope of the ISE).

مثال للأيون	(الشحنة الكهربائية للأيون) n	S (T=25°C)
النحاس (Cu^{2+})	+2	+29.58
الصوديوم (Na^+) ، البوتاسيوم (K^+)	+1	+59.16
الفلوريد (F^-) ، الكلوريد (Cl^-)	-1	-59.16
الكبريتيد (S^{2-})	-2	-29.58

كما هو معروف من قياس ومعايرة الأس الهيدروجيني (pH)، فإن الميل S هو مؤشر على أداء القطب الانتقائي للأيون (ISE). إذا انخفض الميل بمرور الوقت، فسيكون من الضروري تنفيذ دورة صيانة لتنظيف الجزء الانتقائي للأيون، أو إعادة ملء محلول التعبئة الداخلي، أو استبدال الغشاء، أو في أسوأ الحالات، استبدال القطب بالكامل. من أجل توصيف سلوك القطب الانتقائي للأيون (ISE)، جرت العادة على تحضير محاليل معايرة للأيون المحدد بخطوات تركيز مقدارها ١٠ (على سبيل المثال: ٠.٠٠١ / ٠.٠١ / ٠.١ / ١.٠ / ١٠ / ١٠٠ / ١٠٠٠ ملجم/لتر). عند قياس جميع المحاليل المعيارية، يمكن عرض خصائص القطب عن طريق رسم التركيز مقابل الجهد. ومع ذلك، فمن المفيد إما رسم التركيزات على محور لوغاريتمي أو الأسهل هو حساب لوغاريتم التركيز $\log(C)$ ، والذي يصبح باستخدام المثال أعلاه (٣-، ٢-، ١-، ٠، ١+، ٢+، ٣+).

يوضح الجدول قيم (mV) الحقيقية والمقاسة لقطب صوديوم (Sodium ISE) مقابل ٧ محاليل معيارية للصوديوم (+Na) بوحدة (ملجم/لتر):

log C-	Mv	mg/L Na^+
3	-156.5	0.001
2	-156.4	0.01
1	-148.2	0.1
0	-110.0	1
-1	-51.8	10
-2	6.4	100
-3	64.5	1000

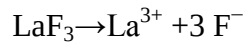


الشكل (١): مثال لمنحنى معايرة قطب الصوديوم (باللون الأزرق) وحد الكشف (باللون الأحمر)

ينخفض ميل المنحنى مع انخفاض تركيزات الصوديوم (Na^+). في حين يظهر القسم الخطي (من ١ ملجم/لتر حتى ١٠٠٠ ملجم/لتر) ميلاً قدره ٥٨.٢- ملي فولت/pC عند درجة حرارة ٢٠ درجة مئوية، تظهر التركيزات الأقل (الموضحة في الجزء المسطح الأيسر من المنحنى) ميلاً يقترب من الصفر. وهذا يعني أن منحنى معايرة (ISE) يحتوي على جزء غير خطي. عند قياس تركيزات منخفضة من الصوديوم، يجب الأخذ في الاعتبار أن التمييز بين التركيزات الصغيرة للصوديوم يصبح أصعب فأصعب في الكشف. إن وجود فرق في الميل من محلول معياري إلى آخر بأقل من ٣٠ ملي فولت/pC (لأيون أحادي التكافؤ) يؤدي إلى قياسات أقل موثوقية وأقل قابلية للتكرار.

١.١.١ تصميم الأقطاب الانتقائية للأيونات (Design of ISE)

أقطاب الحالة الصلبة (Solid state electrodes): هنا يكون الجزء الانتقائي للأيون عبارة عن مادة صلبة في حالة تلامس مباشر مع المحلول المراد قياسه. الخاصية الرئيسية لقطب الحالة الصلبة هي أن المادة الحساسة غير قابلة للذوبان في الماء. على سبيل المثال، البلورة الصلبة الأكثر شيوعاً هي فلوريد اللانثانيم (LaF_3) وتستخدم للكشف عن أيونات الفلوريد. الاتزان في المحاليل المائية هو:

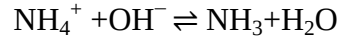


تكون البلورة الصلبة في حالة تلامس مع المحلول المائي حيث تتكون كمية قليلة من أيونات La^{3+} و F^- وتنتج جهداً معيناً. إذا كانت هناك أيونات F^- موجودة في محلول العينة، فإن الاتزان يتغير معطياً جهداً مختلفاً، مما يجعل من الممكن الكشف عن تركيزات محددة من F^- .

أقطاب غشاء (PVC) membrane electrodes: هناك أنواع عديدة ومختلفة من أقطاب الغشاء. عادة ما يتم خلط مادة (PVC) مع مذيب عضوي ومادة عضوية محددة تتفاعل مع الأيونات المراد الكشف عنها. هذه المادة

العضوية المحددة (الناقل الأيوني - ionophore) تخلق جهداً على سطح الغشاء يتناسب مع تركيز الأيون المحدد. يجب صيانة هذه الأغشية بانتظام، وقد يكون لها عمر افتراضي أقصر من أقطاب الحالة الصلبة (Solid state ISEs)، اعتماداً على الاستخدام. من الأمثلة الشائعة لأقطاب (PVC membrane ISEs) هي أقطاب الكالسيوم (Ca^{+2}) والنترات (NO_3^-).

أقطاب استشعار الغاز (Gas-sensing electrodes): تستخدم هذه الأقطاب (ISEs) غشاءً نفاذاً للغازات لفصل الشكل الغازي لمركب ما عن بقية العينة. ينتشر النوع الغازي عبر الغشاء ويتم التقاطه داخل القطب وقياسه عن طريق الكشف عن التغيرات في محلول الالتقاط. على سبيل المثال، يمكن قياس الأمونيوم عن طريق الكشف عن الأمونيا في المحلول، لوجود توازن:



عن طريق جعل المحلول قاعدياً، يتم دفع التفاعل نحو اليسار لإنتاج NH_3 . تنتشر الأمونيا (NH_3) عبر الغشاء وتتجمع في محلول الالتقاط حيث تغير قيمة الأس الهيدروجيني (pH). بعد ذلك، يقوم مستشعر pH بقياس التغير في الأس الهيدروجيني وربطه بتركيز الأمونيوم في العينة.

١.٢ المعايرة (Calibration)

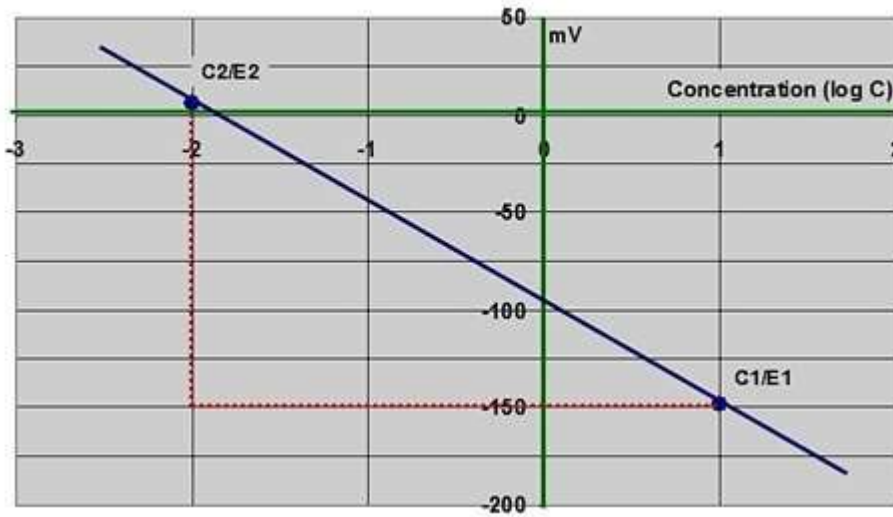
٣.١.١ تحضير محاليل معايير الصوديوم

- ١) زن بدقة ٢.٥٤٢ جم من ملح الطعام (NaCl) وانقلها إلى دورق زجاجي سعة ١٠٠٠ مل، ثم املاه بالماء منزوع الأيونات (DIwater) حتى العلامة (المحلول A: 1000 ملجم/لتر Na^+).
- ٢) انقل بالماصة ١٠ مل من المحلول (A) إلى دورق زجاجي سعة ١٠٠ مل، واملاه بالماء منزوع الأيونات حتى العلامة (المحلول B: 100 ملجم/لتر Na^+) ورجه لخلط المحاليل.
- ٣) انقل بالماصة ١٠ مل من المحلول (B) إلى دورق زجاجي سعة ١٠٠ مل، واملاه بالماء منزوع الأيونات حتى العلامة (المحلول C: 10 ملجم/لتر Na^+).
- ٤) انقل بالماصة ١٠ مل من المحلول (C) إلى دورق زجاجي سعة ١٠٠ مل، واملاه بالماء منزوع الأيونات حتى العلامة (المحلول D: 1 ملجم/لتر Na^+).
- ٥) انقل بالماصة ١٠ مل من المحلول (D) إلى دورق زجاجي سعة ١٠٠ مل، واملاه بالماء منزوع الأيونات حتى العلامة (المحلول E: 0.1 ملجم/لتر Na^+).
- ٦) انقل بالماصة ١٠ مل من المحلول (E) إلى دورق زجاجي سعة ١٠٠ مل، واملاه بالماء منزوع الأيونات حتى العلامة (المحلول F: 0.01 ملجم/لتر Na^+).
- ٧) انقل بالماصة ١٠ مل من المحلول (F) إلى دورق زجاجي سعة ١٠٠ مل، واملاه بالماء منزوع الأيونات حتى العلامة (المحلول G: 0.001 ملجم/لتر Na^+).

١.٢.١ المعايرة بنقطتين (٢-point calibration)

من خلال هذه المعايرة باستخدام معيارين، يتم حساب الميل (slope) لمنطقة تركيز/جهد محددة. وطالما أن تركيز الأيون في العينة يقع ضمن نطاق التركيز هذا، فإن المعايرة بنقطتين تكون كافية. ومع ذلك، يجب أن يكون الفرق بين تركيزات المعايير المستخدمة بمعامل ١٠ على الأقل. على سبيل المثال، إذا كان من المتوقع أن تحتوي العينة على ٣٠-٥٠ ملجم/لتر من الصوديوم، فإن المعايرة بمعيارين بتركيز ١٠ ملجم/لتر و ١٠٠ ملجم/لتر تكون كافية. بسبب تأثير درجة الحرارة على معادلة نيرنست، يجب إجراء المعايرة بنقطتين وقياس العينة عند نفس درجة الحرارة. يعد الانحراف الأقصى بمقدار ٢ درجة مئوية مقبولاً، على الرغم من أنه يؤثر على دقة النتيجة النهائية.

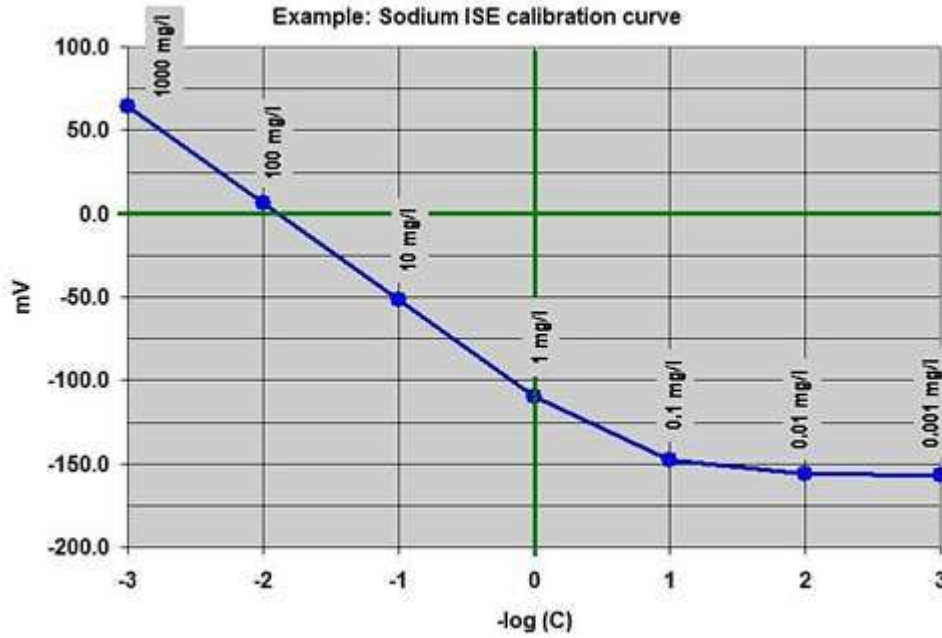
2-point calibration



الشكل (٢): المنحنى الخطي لمحلولين معيارين (C_2 و C_1) والجهد الناتج المقاس ك E_2 و E_1

١.٢.٢ المعايرة متعددة النقاط (Multi-point calibration)

أخيراً، تُستخدم المعايرة متعددة النقاط لتحديد النقطة التي يخرج عندها القطب (ISE) عن النطاق الخطي، وحيث يصبح اكتشاف التركيزات الصغيرة محدوداً. خاصة بالنسبة للتركيزات المنخفضة، من الإلزامي استخدام عدة معايير لتغطية النطاق غير الخطي بالكامل. باستخدام تقنية منحنى المعايرة غير الخطي، تكون موثوقية ودقة النتيجة أعلى بكثير، خاصة إذا تم فحص عينات تحتوي على نطاق واسع من الأيونات، مثل الصوديوم.



الشكل (٣): منحنى غير خطي لـ γ محاليل معيارية (Ci) والجهد الناتج المقاس كـ Ei

١.٢.٣ حد الكشف (Detection limit)

بعد تسجيل منحنى المعايرة، يوصى باستخراج حد الكشف الخاص بهذا القطب (ISE). يمكن القيام بذلك بياناً عن طريق إضافة مماس واحد (الخط الأحمر) للجزء الخطي العلوي من المنحنى، ومماس واحد للجزء الخطي السفلي (الموازي تقريباً لمحور X). حد الكشف للقطب هو النقطة التي يتقاطع عندها المماسان (راجع الشكل ٢). ومع ذلك، فإن حد الكشف هذا ينطبق على تركيز أيون معين يتم اكتشافه بواسطة قطب (ISE) محدد. وهو يعتمد على خصائص العينة وبالطبع على سلوك القطب. كلما كان القطب أقدم، قلت موثوقية قياسات التركيزات المنخفضة. بالإضافة إلى ذلك، تلعب درجة الحرارة دوراً مهماً؛ حيث تمتلك الأقطاب في العينات الباردة أو الساخنة أو في درجة حرارة الغرفة ميولاً (slopes) مختلفة.

١.٣ القياس (Measurement)

عند إجراء قياسات (ISE) لأول مرة باستخدام قطب كهربائي جديد، من الطبيعي أن يكون وقت الاستقرار أطول وقد تكون الإشارة مشوشة (noisier) أكثر مما اعتاد عليه المستخدم في القياسات السابقة. إذا كان الأمر كذلك، يجب "تكييف" (conditioning) القطب الجديد في معايير مخففة لعدة ساعات قبل الحصول على قراءة سريعة ومستقرة. يُنصح دائماً باستخدام جهاز تحريك (stirrer) لخلط محلول العينة والمعايير؛ فهذا يساعد على نقل الأيونات إلى السطح الانتقائي للأيون في القطب. خاصة بالنسبة للتركيزات المنخفضة، قد يؤدي التحريك إلى تقصير وقت الاستقرار.

عند استخدام لوح تحريك مغناطيسي، قد يكون من الضروري عزل كأس العينة عن اللوح لتجنب تسخين العينة. وكما ذكر أعلاه، يمكن أن تؤدي التغيرات في درجة الحرارة إلى اختلافات في النتائج. أسهل طريقة لعزل الكأس عن المحرك هي وضع قطعة من الورق المقوى (cardboard) على اللوح.

١.٣.١ انتقائية قياس الأيون المحدد (Selectivity)

في بداية مقدمة الأقطاب الانتقائية (ISE)، افترضنا أن قطب الـ ISE يحتوي على جزء حساس لنوع واحد فقط من الأيونات المراد الكشف عنها من بين الأيونات الأخرى في المحلول. ولكن هذا ليس هو الحال بالنسبة لمعظم أقطاب الـ ISE. وبما أن الجزء الانتقائي للأيون يكون حساساً لعدد قليل من الأيونات المتشابهة في (نصف القطر الأيوني، الشحنة، والحركية)، فيجب أخذ ذلك في الاعتبار عند قياس العينات. لذا، فمن الممكن أن تؤدي الزيادة في الأيون المتداخل (Interfering ion) إلى تسجيل تركيزات أعلى أو أقل للأيون المراد قياسه.

قطب الصوديوم (Sodium ISE) هو قطب انتقائي للصوديوم (Na^+)، ولكنه يستجيب أيضاً للبوتاسيوم (K^+) والليثيوم (Li^+). ثابت الانتقائية للبوتاسيوم هو ٠.٠٠١ وللليثيوم هو ٠.٠١. ماذا يعني ذلك؟ على سبيل المثال، ثابت الانتقائية الصغير (٠.٠٠١) يعني أن الأيون المتداخل يساهم بـ ٠.٠٠١ من تركيزه في جهد القطب. إذا وجد الصوديوم والبوتاسيوم في نفس المحلول وبنفس التركيز، فإن البوتاسيوم سيسبب تغيراً طفيفاً في الجهد. ولكن، إذا كان البوتاسيوم أكثر تركيزاً بـ ١٠٠٠ مرة من الصوديوم، فإن الجهد المقاس سيكون ناتجاً بنسبة ٥٠/٥٠ تقريباً من كلا الأيونين (K^+ و Na^+). وهذا يؤدي بالطبع إلى نتائج خاطئة، حيث يُفترض أن الصوديوم ذو تركيز أعلى مما هو عليه في الواقع.

من أجل حساب تأثير الأيون المتداخل على الجهد النهائي، يمكن استخدام معادلة نيرنست الموسعة. حيث طور نيكولسكي (Nikolsky) معادلة محددة يمكن من خلالها أخذ جميع الأيونات المتداخلة بعين الاعتبار.

معادلة نيكولسكي

$$E = E^{\circ} - 2.303 \frac{RT}{nF} \log(a + \sum_{aj \neq ai} k_{is} x a_j^{\frac{n_j}{n_s}})$$

n_i : الشحنة الكهربائية للأيون المراد قياسه.

n_j : الشحنة الكهربائية للأيون المتداخل.

a_i : نشاط (Activity) الأيون المراد قياسه.

a_j : نشاط الأيون المتداخل.

K_{ij} : ثابت الانتقائية (الأيون المراد قياسه // الأيون المتداخل).

١.٣.٢ القوة الأيونية (Ionic strength)

تساهم جميع الأيونات الموجودة في المحلول في القوة الأيونية الكلية. الأيونات هي الأنواع الوحيدة التي تنقل الشحنة عبر المحلول. إذا كانت الأيونات موجودة بشكل كافٍ، يكون نقل الأيونات إلى السطح الانتقائي للأيون مستمراً. أما في حالة العينات ذات القوة الأيونية المنخفضة (مثل مياه الشرب، مياه الغلايات، إلخ)، فإن نقل الشحنة عبر المحلول يتم بواسطة عدد قليل من الأيونات فقط ويكون نقل الأيونات معاقاً.

القوة الأيونية

$$I = 0.5 \sum C_i Z_i^2$$

I : القوة الأيونية.

C_i : تركيز الأيون i .

Zi: شحنة الأيون i.

لتجنب مثل هذا الموقف العشوائي، حيث تساهم جهود الانتشار (Diffusion potentials) في جهد التركيز، يقوم معدل القوة الأيونية (ISA - Ionic Strength Adjustment) بتوحيد القوة الأيونية بين المعايير والعينات دون التداخل مع الأيونات المراد البحث عنها. في حالة قطب الصوديوم (Sodium ISE)، يكون الـ ISA عبارة عن ملح أمونيوم مثل كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl). فهو يخلق قوة أيونية ثابتة في جميع المعايير والعينات ولا يتداخل مع قطب الصوديوم. بالإضافة إلى ذلك، تحتوي بعض مواد الـ ISA أيضاً على مواد كيميائية لضبط الأس الهيدروجيني (pH) لخلق أفضل بيئة pH للأيون المحدد المراد قياسه.

١.٤ نمط القياس (Measurement mode)

تُعد تقنية "القياس المباشر" (Direct Measurement) هي أكثر تقنيات قياس (ISE) شيوعاً. ينشئ نمط القياس المباشر منحنى معايرة يعتمد على نقطتين أو نقاط متعددة من معايير معروفة. وبمجرد إجراء المعايرة وحفظها، يمكن قياس العينة مباشرة ويقوم جهاز قياس الأيونات بحساب تركيز الأيون. يجب استخدام نمط "القياس التزايدى" (Incremental Measurement) بدلاً من القياس المباشر كلما أدت مصفوفة العينة (Matrix) إلى تغيير الحساسية التحليلية للطريقة. على سبيل المثال، قد يختلف ميل و/أو إزاحة (offset) منحنى العمل للمعايير المحضرة بالماء المقطر عن نفس منحنى العمل المحضر في مصفوفة قريبة من عيناتك. في هذه الحالة يمكن استخدام عدة طرق، مثل:

أ- الإضافة القياسية (Standard addition)

ب- الإضافة القياسية المزدوجة (Double standard addition).

ج- الطرح القياسي (Standard subtraction).

د- إضافة العينة (Sample addition).

هـ- طرح العينة (Sample subtraction).

١.٤.١ الإضافة القياسية (Standard addition)

هذه هي الطريقة الأكثر شيوعاً. يتم وضع قطب (ISE) في العينة وتسجيل الجهد. ثم يُضاف محلول معياري ويُسجل الجهد مرة أخرى. وبعد إدخال حجم العينة، وحجم المحلول المعياري، وتركيز المعياري في جهاز قياس الأيونات، يقوم الجهاز بحساب تركيز العينة. يمكن أيضاً القيام بذلك بسهولة بواسطة برنامج جداول بيانات مثل Microsoft Excel باستخدام المعادلة التالية:

معادلة الإضافة القياسية

$$C_p = \frac{V_s \times C_s / V_p}{\left(1 + \frac{V_s}{V_p}\right) \times 10^{E_2 - E_1 / S} - 1}$$

Cp: تركيز العينة. Cs: تركيز المحلول المعياري. Vp: حجم العينة. Vs: حجم المحلول المعياري.

E1: جهد العينة قبل الإضافة. E2: جهد العينة بعد الإضافة القياسية.

ΔE: الفرق في الجهد (E2-E1).

S: الميل عند درجة حرارة العينة والمعياري.

الإضافة المثالية هي مضاعفة تركيز العينة، أو من الممكن استخدام نسبة (عينة : إضافة معيارية) بحد أقصى ١٠:١. لذلك، يوصى بالعمل مع محلول معياري عالي التركيز، حيث يكون حجم المعياري المضاف صغيراً نسبياً مقارنة بحجم العينة.

١.٤.٢ إضافة العينة (Sample addition)

هذه الطريقة سهلة التنفيذ تماماً مثل طريقة الإضافة القياسية. تقوم أولاً بأخذ محلول معياري وقياس الجهد، ثم تضيف حجماً محدداً من عينتك وتقيس الجهد مرة أخرى. يُوصى بإضافة حجم العينة بحيث يزداد تركيز المحلول المعياري بمقدار ٢ إلى ١٠ مرات. يمكن لجهاز قياس الأيونات بعد ذلك حساب التركيز.

معادلة إضافة العينة

$$C_p = \frac{C_s \times \left(1 + \frac{V_p}{V_s}\right) \times 10^{E_2 - E_1/s} - 1}{\frac{V_p}{V_s}}$$

حيث: C_p : تركيز العينة. C_s : تركيز المحلول المعياري. V_p : حجم العينة المضافة. V_s : حجم المحلول المعياري الأصلي. و E_1 : جهد المحلول المعياري قبل الإضافة. و E_2 : جهد المحلول المعياري بعد إضافة العينة. S: الميل عند درجة حرارة العينة والمعياري.

١.٥ الصيانة (Maintenance)

بما أن قطب الصوديوم (Sodium ISE) يحتوي على عنصر استشعار زجاجي، فإن خطر التلوث داخل الطبقة بواسطة أيونات أخرى يكون منخفضاً. ومع ذلك، فإن أيونات H^+ و Li^+ صغيرة بما يكفي للدخول في مادة "الشبكة" الزجاجية والتبادل مع أيونات Na^+ . لذلك، يوصى دائماً بتخزين قطب الصوديوم في محلول التخزين الخاص الذي يتم تسليمه عادةً مع القطب. وللاستخدام لأول مرة، يجب تكييف (Conditioning) القطب في محلول معياري للصوديوم بتركيز ٠.١ مول/لتر لعدة ساعات؛ راجع توصيات الشركة المصنعة.

بما أنه يمكن التعامل مع البصلة الزجاجية لقطب الصوديوم مثل مجس الأس الهيدروجيني (pH probe)، فإن إجراء التنظيف متشابه جداً. ومع ذلك، يجب تجنب أي تلميع كاشط أو حدوث خدوش، لأن ذلك يتلف سطح الاستشعار بشكل غير قابل للإصلاح.

بالنسبة لرواسب الزيوت أو الدهون على البصلة الزجاجية، فإن النقع في محلول منظف لطيف سيساعد في إزالتها. بعد ذلك، يجب شطف المجس بالماء منزوع الأيونات (water DI) وإضافة خطوة تكييف مرة أخرى. وفي جميع الأحوال، استخدم فقط المناديل الورقية الناعمة لمسح المجس أو عنصر الاستشعار. لا تقم أبداً بتخزين مجس ISE جافاً، لأن ذلك سيجعل من الضروري تكييفه قبل القياس أو قد يؤدي إلى تلف المجس.

٢٠.٢ تجربة: قيمة الرقم الهيدروجيني pH Value في الماء

مقدمة:

يُعد قياس الرقم الهيدروجيني أحد الأدوات الأساسية والأكثر استخدامًا في علوم البيئة والكيمياء، حيث يشكل حجر الزاوية في العديد من العمليات مثل معالجة المياه والصرف الصحي، وكذلك إدارة جودة النفايات. يتراوح الرقم الهيدروجيني في المياه الطبيعية عادةً بين ٤ و ٩، مع ميل نحو القلوية الخفيفة نتيجة لوجود البيكربونات و كربونات المعادن القلوية والترابية. كما يؤثر الرقم الهيدروجيني بشكل مباشر على توازن غازات مثل ثاني أكسيد الكربون والبيكربونات والكربونات، مما يعكس أهمية تحديده بدقة في فحص المياه.



تتأثر قيمة الرقم الهيدروجيني بعوامل عدة مثل المواد الدبالية، والتغيرات البيولوجية بسبب النشاط النباتي، بالإضافة إلى تأثيرات الأملاح القابلة للتحلل المائي. كما أن الرقم الهيدروجيني يؤثر بشكل كبير على الخصائص الكيميائية والبيولوجية للمحاليل، مما يجعله ضروريًا في مختلف العمليات التحليلية. يمكن تمثيل النشاط الأيوني للهيدروجين في المحلول بواسطة معادلات لو غاريتمية مثل:

$$\text{pH}_B = -\log_{10} [H^+]$$

و ثابت تأين الماء هو :

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

في المحلول المتعادل و الماء يكون :

$$[H^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7}$$

التداخلات: (Interferences)

يمكن قياس الرقم الهيدروجيني باستخدام طريقتين رئيسيتين: الطريقة اللونية والطريقة الكهربائية. في حين أن الطريقة اللونية تعتبر منخفضة التكلفة، فإنها قد تواجه مشاكل بسبب التداخل الناتج عن التعكر والملوحة والمادة الغروية. كما أن المؤشرات اللونية عرضة للتدهور ولا يمكنها تغطية نطاق الرقم الهيدروجيني المطلوب في المياه بشكل دقيق. من ناحية أخرى، تُعد الطريقة الكهربائية (قياس الجهد) الأكثر دقة والمقترحة بشكل واسع في تحليل المياه الطبيعية، حيث يمكن تجنب التداخلات التي قد تؤثر على القياسات ما عدا خطأ الصوديوم في قيم الرقم الهيدروجيني المرتفعة.

الطريقة الكهربائية: (Electrometric Method)

يستند مبدأ قياس الرقم الهيدروجيني باستخدام الطريقة الكهربائية على قياس القوة الدافعة الكهربائية (EMF) بين

قطب كهربائي مؤشر (مثل القطب الزجاجي) وقطب مرجعي. عند غمر الأقطاب في المحلول، يتم قياس الجهد الناتج، الذي يتناسب مع التركيز الأيوني للهيدروجين في العينة، ويُستخدم لتحديد الرقم الهيدروجيني للمحلول بدقة.

الأجهزة والأدوات: (Apparatus/Instruments)

• مقياس الرقم الهيدروجيني: (pH Meter)

يتكون من مقياس الجهد، قطب زجاجي، قطب مرجعي، وجهاز تعويض درجة الحرارة.

• القطب المرجعي (Reference Electrode):

يزود بجهد قياسي ويتضمن أقطاب كالوميل وكلوريد الفضة.

• قطب الزجاج: (Glass Electrode)

يتكون من لمبة زجاجية رقيقة تحتوي على قطب كهربائي ثابت.

الكواشف والمواد: (Reagents and Materials)

يتم استخدام محاليل منظمة ذات درجات حموضة معروفة (مثل pH 4، 7، و 9.2) لتحضير وقياس العينات. وتتم معايرة الأقطاب باستخدام هذه المحاليل وفقاً لإجراءات دقيقة لضمان دقة القياسات.

الإجراء: (Procedure)

1. يتم تنظيف الأقطاب الكهربائية بشطفها بالماء المقطر وتجفيفها برفق.
2. يتم معايرة الجهاز باستخدام محلول منظم ثم يتم فحص العينة باستخدام المحاليل القياسية.
3. تؤخذ القياسات بعد التأكد من تجانس العينة وملاءمة الأجهزة.

الحساب: (Calculation)

تُسجل قيمة الرقم الهيدروجيني مباشرة بواسطة الجهاز بعد معايرته وتثبيتته باستخدام المحاليل المناسبة.

الدقة والتحيز: (Precision and Bias)

تتأثر دقة القياس بحالة الجهاز والعناية في معايرته. يمكن تحقيق دقة تصل إلى ± 0.02 وحدة pH، لكن في الظروف العادية قد تكون الدقة ± 0.1 وحدة pH هي الحد الأقصى.

مراجع: Reference

American Water Works Association, (1964). Simplified Procedures for Water Examination, Manual Mi2, AWWA, New York.
Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater; APHA, AWWA, and WEF, 21st Edition, 2005.

ورقة عمل

جدول البيانات الأساسية (Basic Data Table)

العنوان (Title)	القيمة (Value)
قيمة الرقم الهيدروجيني (pH Value)	
درجة الحرارة (Temperature °C)	
نوع العينة (Sample Type)	
التاريخ والوقت (Date & Time)	
اسم الفني (Technician Name)	

جدول معايرة الجهاز (Calibration Table)

رقم المعايرة (Calibration Number)	المحلول المستخدم (Buffer Solution Used)	الرقم الهيدروجيني القياسي (Standard pH Value)	الرقم الهيدروجيني المقاس (Measured pH Value)	فرق القياس (Measurement Difference)

جدول تسجيل القراءات (Readings Record Table)

رقم العينة (Sample Number)	قيمة الرقم الهيدروجيني (pH Value)	طريقة القياس (Measurement Method)	القطب المستخدم (Electrode Used)	درجة الحرارة (Temperature °C)

جدول التداخلات المحتملة (Interferences Table)

رقم العينة (Sample Number)	التداخل المحتمل (Possible Interference)	التأثير على القياس (Effect on Measurement)

جدول دقة القياس والتحليل (Precision & Bias Table)

رقم العينة (Sample Number)	القراءة الأولية (Initial Reading)	القراءة الثانية (Second Reading)	فرق القراءات (Difference in Readings)	الدقة (Precision)

pH VALUE (ELECTROMETRY)

1. المبدأ: (Principle)

يتم تحديد درجة حموضة عينة المياه من خلال قياس الجهد الناتج بين قطب كهربائي حساس لأيونات الهيدروجين (مثل القطب الزجاجي) وقطب كهربائي مرجعي (عادةً قطب كالوميل أو قطب كلوريد الفضة/الفضة) عند غمرهما في العينة. أي اختلاف بمقدار وحدة واحدة في درجة الحموضة يؤدي إلى تغيير محتمل قدره ٥٨.١٦ مللي فولت عند درجة حرارة ٢٥ مئوية. لضمان دقة القياس، من الضروري معايرة مقياس الرقم الهيدروجيني قبل كل قياس.

2. الأجهزة/الأدوات: (Apparatus/Instruments)

١. جهاز قياس الرقم الهيدروجيني (دقة ٠.١ وحدة): pH يتكون من مقياس الجهد وقطب كهربائي مركب من الزجاج/الكالوميل أو الزجاج/الفضة-كلوريد الفضة.
٢. محرك مغناطيسي: (Magnetic stirrer) يستخدم لتحريك العينات بشكل مستمر.
٣. شريط التحريك المغطى بالتيفلون: (Teflon-coated stirring bar) لضمان التحريك الأمثل للمحلول دون تلوث.



3. الكواشف والمواد: (Reagents and Materials)

١. محاليل تنظيمية قياسية لدرجة الحموضة: محاليل بدرجة حموضة ٤ و ٧ و ٩.
٢. الماء المقطر مرتين: (Bi-distilled water) لتنظيف الأقطاب وضمان خلو العينات من التلوث.
٣. ورق ناعم: (Soft tissue paper) لتجفيف الأقطاب بعد تنظيفها.

4. الإجراء: (Procedure)

١. اغسل القطب الكهربائي بالماء المقطر مرتين ثم جففه بلطف باستخدام منديل ورقي ناعم. يجب تكرار هذه الخطوة قبل كل قياس أو غمر للقطب في عينة جديدة.
٢. في حال كان هناك تعويض يدوي لدرجة الحرارة، قم بضبط الجهاز لدرجة حرارة العينة أو المحلول المؤقت الذي ترغب في قياسه.
٣. قم بمعايرة الجهاز عن طريق غمر الأقطاب الكهربائية المغسولة في محلول منظم بدرجة حموضة ٧. بعد ذلك، اضبط الجهاز ليعرض قراءة ٧.٠٠ من خلال تعديل التحكم في عدم التماثل.

٤. اشطف الأقطاب وكرر العملية باستخدام محلول منظم بدرجة حموضة ٤ أو ٩. حدد المحلول الأقرب لدرجة حموضة العينة التي ترغب في قياسها.
٥. بعد معايرة الجهاز، اضبط القراءة إلى الرقم المناسب باستخدام التحكم في المنحدر. تخلص من أجزاء المحلول المنظم التي تم استخدامها في المعايرة. ثم اغمر الأقطاب في عينة المحلول غير المعروفة، واسمح للجهاز بتسجيل القراءة بعد ٣٠ ثانية.
٦. قم بتقريب القراءة إلى أقرب وحدة (0.1) pH وحدة. يجب أيضًا تسجيل درجة حرارة العينة عند قياس الرقم الهيدروجيني.

5. الاحتياطات: (Precautions)

١. اغسل الأقطاب الكهربائية دائمًا بالماء المقطر مرتين قبل كل قياس وجففها باستخدام مناديل ورقية ناعمة.
٢. تأكد من ضبط الجهاز على درجة حرارة العينة لتجنب الأخطاء الناتجة عن اختلاف درجات الحرارة.
٣. تحقق من وجود مستوى كافٍ من محلول التعتبة في القطب المرجعي لضمان دقة القياسات.
٤. عند تخزين الأقطاب، يجب أن تكون في الماء المقطر مرتين وتجنب تركها تجف.
٥. يُفضل إجراء قياسات الرقم الهيدروجيني للعينة في موقع أخذ العينة أو في أقرب وقت ممكن.
٦. تجنب إجراء أي حفظ كيميائي للعينات قبل قياس الرقم الهيدروجيني.
٧. في العينات عالية الملوحة، تأكد من تصحيح خطأ أيون الصوديوم عند قياس الرقم الهيدروجيني في درجات حموضة ١٠ أو أعلى.

مراجع Reference:

- USEPA "Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes", Ohio, 1983 (Method 150.1).
- "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater", 23rd Edition, American Public Health Association, (APHA) Washington 2017 (Method 4500-H).

**الجدول المطلوبة لتسجيل البيانات أثناء
تجربة قياس الرقم الهيدروجيني بطريقة القياس الإلكتروني ميري (Electrometry).**

جدول معايرة الجهاز (Calibration Table)

رقم المعايرة (Calibration Number)	المحلول المستخدم (Buffer Solution Used)	الرقم الهيدروجيني القياسي (Standard pH Value)	الرقم الهيدروجيني المقاس (Measured pH Value)	فرق القياس (Measurement Difference)

جدول تسجيل القياسات (Measurement Record Table)

رقم العينة (Sample Number)	قيمة الرقم الهيدروجيني (pH Value)	درجة الحرارة (Temperature °C)	نوع القطب الكهربائي (Electrode Type)	طريقة القياس (Measurement Method)

جدول الكواشف والمواد المستخدمة (Reagents and Materials Table)

الكاشف / المادة (Reagent / Material)	الاستخدام (Usage)
محلول منظم pH 4	معايرة الجهاز
محلول منظم pH 7	معايرة الجهاز
محلول منظم pH 9	معايرة الجهاز
الماء المقطر مرتين (Bi-distilled Water)	تنظيف الأقطاب

جدول تسجيل الاحتياطات (Precautions Record Table)

رقم العينة (Sample Number)	الاحتياطات المتبعة (Precaution Taken)	التأثير المحتمل (Possible Effect)

جدول دقة القياس والتحليل (Precision & Bias Table)

رقم العينة (Sample Number)	القراءة الأولية (Initial Reading)	القراءة الثانية (Second Reading)	فرق القراءات (Difference in Readings)	الدقة (Precision)

ORP (oxidation reduction potential)

النظرية (Theory)

يُعد جهد الأكسدة والاختزال (ORP أو Redox-Potential) مقياساً لقدرة النظام المائي إما على فقدان أو اكتساب الإلكترونات نتيجة التفاعلات الكيميائية. تتضمن عملية الأكسدة فقدان الإلكترونات، بينما تتضمن عملية الاختزال اكتسابها.

من منظور معالجة المياه، يُستخدم جهد الأكسدة والاختزال غالباً للتحكم في عمليات تطهير المياه باستخدام الكلور وثنائي أكسيد الكلور، كما هو الحال في أبراج التبريد، حمامات السباحة، وإمدادات مياه الشرب. وقد أثبتت الدراسات أن العمر الافتراضي للبكتيريا في الماء يرتبط ارتباطاً وثيقاً بقيمة هذا الجهد.

مستشعر جهد الأكسدة والاختزال (ORP)

يعمل مستشعر ORP بطريقة تشبه إلى حد كبير مستشعر الأس الهيدروجيني (pH)، باستثناء أنه يعتمد على نصف خلية من معدن خامل (البلاتين عادةً) بدلاً من الغشاء الزجاجي الحساس. يُستخدم نظام ثنائي الأقطاب لإجراء قياسات الجهد (Potentiometric).

يعمل قطب البلاتين كمعطل أو مستقبل للإلكترونات بناءً على طبيعة المحلول المختبر، بينما يُستخدم القطب المرجعي لتوفير قيمة مخرجات ثابتة ومستقرة للمقارنة. ويتم الاتصال الكهربائي بين نصف الخلية المرجعي ومحلول الإلكتروليت (مثل KCl المشبع) عبر غشاء مسامي. يتم وصف سلوك القطب باستخدام معادلة نيرنست:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}$$

E: الجهد المقاس (ملي فولت) بين البلاتين والقطب المرجعي.

E°: الجهد المقاس عندما يتساوى تركيز المواد المؤكسدة والمختزلة.

n: الشحنة الكهربائية للأيون.

Cox / Cred: تركيزات المواد المؤكسدة والمختزلة بالمول/لتر.

ملاحظات فنية حول قياسات الجهد:

تأثير الحرارة: تعتمد قيم جهد الأكسدة والاختزال على درجة الحرارة، لذا من الضروري تسجيلها مع كل قياس للمقارنة الدقيقة. (ملاحظة: غالباً لا تتوفر ميزة تصحيح الحرارة التلقائي في أجهزة قياس ORP).

الاعتماد على pH: غالباً ما تتأثر قياسات الجهد بقيمة الأس الهيدروجيني؛ فمثلاً في محاليل الكلور، تزداد كفاءة تكوين الكلور الحر عند قيم pH المنخفضة، مما يرفع من قيمة الجهد المقاس.

زمن الاستجابة: تُعد قياسات جهد الأكسدة والاختزال بطيئة نسبياً؛ فبينما تظهر نتائج pH خلال ثوانٍ، قد يستغرق الوصول إلى جهد مستقر وثابت عدة دقائق أو حتى ساعات للوصول إلى حالة التوازن النهائي.

المياه الطبيعية: نظراً لاحتواء المياه الطبيعية على أنواع كيميائية متعددة تشارك في تفاعلات الأكسدة والاختزال، يصعب حساب الجهد نظرياً باستخدام معادلة نيرنست، لذا يُلجأ إلى استخدام محاليل عيارية ذات جهد أكسدة واختزال معروف لمعايرة المستشعر.

النتائج: ORP مقابل Eh

يتم التعبير عن نتيجة القياس إما كـ ORP أو كـ Eh. يشير المصطلح Eh إلى الجهد المنسوب إلى "قطب الهيدروجين القياسي" (SHE)، وهو ما يسهل مقارنة القيم بين أنواع مختلفة من المجسات. مثال: عند استخدام قطب مرجعي (Ag/AgCl) مع إلكتروليت بتركيز 3 مولار، فإن جهد الاختزال المقاس بـ +150 mV يقابله $Eh = +360 \text{ mV}$ ، وذلك بإضافة قيمة فرق الجهد (إزاحة الجهد) بين القطبين والتي تبلغ 210 mV عند درجة حرارة 25 مئوية.

محاليل المعايرة ومعايير التحقق (Calibration/Check standards)

هناك العديد من المحاليل العيارية المتاحة لقياس جهد الأكسدة والاختزال، وأكثرها شيوعاً:

محلول زوبيل (Zobell's solution).

محلول لايت (Light's solution).

محاليل الكوينهيدرون (Quinhydrone solutions).

ملاحظة:

قراءات الملي فولت (mV) التالية عند درجة حرارة 20°C مقدمة لقطب مرجعي من نوع (Ag/AgCl) مع محلول تعبئة (3M KCl).

تحضير محلول زوبيل (Zobell's solution)

أذب 2.64 جم من $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ و 2.06 جم من $K_3[Fe(CN)_6] \cdot H_2O$ مع التحريك في 500 مل من محلول منظم (Buffer) ذو pH 7.00 عند درجة حرارة 25°C. بعد حوالي 15 دقيقة من التحريك، يصبح المحلول جاهزاً للاستخدام.

الجهد عند 20 درجة مئوية = $+228.5 \pm 5 \text{ mV}$ ملي فولت

Potential at 20°C = +228.5mV ± 5mV

تحضير محلول لايت (Light's solution)

أذب 1.861 جم من $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ و 2.411 جم من $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ مع التحريك في 500 مل من حمض الكبريتيك بتركيز 1 مولار ($1M H_2SO_4$) عند 25°C. بعد حوالي 15 دقيقة من التحريك، يصبح المحلول جاهزاً للاستخدام.

الجهد عند 20 درجة مئوية =

Potential at 20°C = +462.4m V ± 5mV

تحضير محاليل الكوينهيدرون (Quinhydrone solutions)

المحلول A: أضف ٣ جم من الكوينهيدرون إلى ٥٠٠ مل من محلول منظم pH 4.01 وحرك لمدة ١٥ دقيقة. يجب أن يظل مسحوق الكوينهيدرون غير الذائب موجوداً (أضف المزيد إذا لزم الأمر).
الجهود عند ٢٠ درجة مئوية =

Potential at 20°C=+265.1mV±5mV

المحلول B: أضف ٣ جم من الكوينهيدرون إلى ٥٠٠ مل من محلول منظم pH 7.00 وحرك لمدة ١٥ دقيقة. يجب أن يكون هناك فائض من مسحوق الكوينهيدرون غير الذائب.
الجهود عند ٢٠ درجة مئوية =

Potential at 20°C=+87.4mV±5mV

معايرة مجس ORP

اختر المعيار المناسب لجهود الأكسدة والاختزال في الجهاز بالقيمة الصحيحة مقابل درجة الحرارة. بعد شطف المجس بالماء منزوع الأيونات (DI water)، اغمس المجس في المحلول العياري المختار وانتظر حتى تستقر الإشارة، ثم سجل القراءة. قد يكون هناك انحراف عن قيمة الجهود النظرية لذلك المعيار عند تلك الدرجة؛ ويجب تخزين هذا "الإزاحة" (Offset) لاستخدامه في قراءات العينات اللاحقة.

جدول (١): قراءات الملي فولت النموذجية (Typical mV readings)

يوضح الجدول القراءات النموذجية في محاليل ORP العيارية عند درجات حرارة مختلفة (المرجع Ag/AgCl 3M KCl):

درجة الحرارة °C	محلول زوبيل (Zobell's)	درجة الحرارة °C	كوينهيدرون في pH 7.00
10	243.5	10	95.4
15	236.0	15	92.9
20	228.5	20	87.4
25	221.1	25	81.5
درجة الحرارة °C	محلول لايت (Light's)	درجة الحرارة °C	كوينهيدرون في pH 4.01
10	447.4	10	268.4
15	453.2	15	267.6
20	462.4	20	265.1
25	469.3	25	261.3

معايير القبول لبيانات المعايرة والإزاحة (Offset)

تذكر الأدبيات العلمية الصادرة عن مصنعي المجسات والمحاليل العيارية نطاقات تفاوت مختلفة تتراوح بين ± 5 إلى ± 20 مللي فولت. وطالما أن القطب المرجعي يعمل بشكل سليم، يجب أن تكون قراءة معايير جهد الأكسدة والاختزال عند درجة حرارة محددة (مثل 20 درجة مئوية) ضمن نطاق ± 5 مللي فولت إلى بحد أقصى ± 10 مللي فولت للمجسات المستخدمة بشكل روتيني.

مع مرور الوقت وبناءً على نوع العينات، قد يغطي قرص أو حلقة البلاتين بطبقات كيميائية أو بيولوجية، مما قد يسبب إزاحة في الجهد تتراوح بين (30-50 مللي فولت). في هذه الحالة، يصبح إجراء التنظيف ضرورياً.

للحصول على قياس دقيق للعينات، يوصى أولاً بالتحقق من أداء مجس ORP مقابل محلول عياري. يُسمى الفرق بين قيمة الملي فولت للمعيار والقيمة المقاسة بـ "الإزاحة" (Offset). يجب طرح هذه الإزاحة من قراءات العينة، وعادة ما تكون هذه القيم في حدود ± 10 مللي فولت للمجسات السليمة.

التنظيف (Cleaning)

يُنصح بتنظيف مجسات ORP في حال حدوث إزاحة في الجهد بمرور الوقت، أو زيادة زمن الاستقرار، أو عدم استقرار القراءات. ابدأ بـ "التنظيف القياسي" كونه الأقل تأثيراً على سطح البلاتين، وإذا لم يساعد ذلك، انتقل إلى "التنظيف القوي". يوصى بتوخي الحذر الشديد لعدم تدمير سطح البلاتين بالتنظيف الكيميائي المفرط أو المتكرر، حيث قد يؤدي ذلك إلى الحاجة لاستبدال المجس بالكامل.

إجراءات التنظيف القياسية:

انقع المجس لمدة 10-15 دقيقة في ماء صنبور عذب يحتوي على بضع قطرات من منظف تجاري (مثل سائل غسيل الأطباق). امسح سطح البلاتين بقطعة قطنية بحذر، ثم اشطفه بماء الصنبور.

انقع المجس لمدة 20-25 دقيقة في حمض الهيدروكلوريك بتركيز 1 مولار (1M HCl). مع اتباع تعليمات السلامة الخاصة بالأحماض، امسح سطح البلاتين بقطعة قماش أو ماسحة قطنية، ثم اشطفه بالماء.

إجراءات التنظيف القوية (Aggressive):

انقع المجس لمدة 1-2 ساعة في محلول مبيض كلور تجاري مخفف بنسبة 50:50.

ملاحظة: تأكد من أن الغشاء (الفتيلة السيراميكية أو الوصلة المفتوحة) ليس مغموراً في مبيض الكلور. بعد ذلك، اشطفه جيداً وانقعه في ماء الصنبور لمدة 1-2 ساعة لإزالة بقايا المبيض، وإلا ستكون نتائج المعايرة والقياس خاطئة.

صنفرة سطح البلاتين بورق صنفرة ناعم (حببيات 600 أو أعلى)، أو استخدم معجون تلميع فائق النعومة مع قطعة قماش قطنية. انقع المجس بعدها لمدة 10 دقائق في حمض HCl (تركيز 1 مولار) واشطفه جيداً.

لتحقيق أفضل نتائج قابلة للتكرار، يوصى بترك المجس لعملية "التكييف" (Conditioning)؛ حيث يتم نقعه في محلول الإلكتروليت المرجعي طوال الليل بعد التنظيف، ثم شطفه بالماء منزوع الأيونات ومعايرته. يجب ألا تتجاوز قيمة الإزاحة ± 10 مللي فولت، وإذا لم تكن المعايرة مرضية، يجب استبدال المجس.

القياس (Measurement)

قبل البدء بقياس العينة، يجب معايرة المجس للتحقق من أدائه. استخدم أحد معايير جهد الأكسدة والاختزال (ORP) المذكورة سابقاً وقم بإجراء المعايرة كما هو محدد في الجهاز للحصول على قيمة "إزاحة الملي فولت" (mV offset) الفعلية للتصحيح. خذ عدة قراءات في نفس المعيار للتأكد من النتيجة النهائية. يتم حساب الإزاحة (Offset) بالمعادلة التالية:

$$E_{\text{offset}} = E_{\text{standard}} - E_{\text{measured}} [mV]$$

أضف قيمة إزاحة الملي فولت هذه إلى جميع نتائج العينات لضبط النتائج وفقاً للأداء الفعلي لمجس ORP. وإذا لزم الأمر، قم أيضاً بإضافة قيمة الملي فولت الخاصة بالنظام المرجعي المستخدم للحصول على قيمة الجهد المنسوبة إلى قطب الهيدروجين القياسي (SHE).

معادلة الحساب المنسوبة إلى قطب الهيدروجين القياسي:

$$E_{\text{SHE}} = E_{\text{offset}} + E_{\text{reference}} + E_{\text{measured}} [mV]$$

جدول (٢): جهود الأقطاب المرجعية Ag/AgCl [بالملي فولت]

يوضح هذا الجدول قيم الجهد المرجعي بناءً على تركيز محلول التعتبة ودرجة الحرارة:

30°C	25°C	20°C	15°C	محلول التعتبة (مول/لتر)
290	289	287	286	0.1 M
237	236	236	236	1 M
210	210	210	211	3 M
206	206	207	207	3.5 M
203	203	203	203	4 M
187	187	188	188	المشبع (sat.)

ملاحظات هامة:

تعويض الحرارة: على عكس قياسات الموصلية (وبشكل مشابه للأس الهيدروجيني pH)، لا يوجد تعويض تلقائي لدرجة الحرارة في قياسات جهد الأكسدة والاختزال للعينات. لذا، يجب دائماً تسجيل درجة حرارة العينة للرجوع إليها مستقبلاً.

الاعتماد على pH: بالنسبة لبعض العينات، قد يكون من الضروري تسجيل قيمة الأس الهيدروجيني الفعلية أيضاً، لأن بعض أزواج الأكسدة والاختزال (RedOx couples) تعتمد في تفاعلها على قيمة pH.

أجهزة HACH: تنتج سلسلة أجهزة HQd من شركة HACH حساب قيمة الإزاحة الناتجة عن قياس معيار ORP وتخزينها، ومن ثم يتم طرح هذه الإزاحة تلقائياً من قراءة كل عينة.

القياس في مياه الشرب (Drinking water)

تتميز مياه الشرب (DW) بقوة أيونية منخفضة جداً (على سبيل المثال من ٨٠ إلى ٢٠٠ ميكروسيمنز)، مما قد يسبب مشاكل تتعلق بزمان الاستقرار والقراءة النهائية. بعد معايرة مجس ORP، اشطفه بعينة من مياه الشرب، ثم انقله إلى كأس جديد يحتوي على العينة المراد قياسها. انتظر ١٥ دقيقة على الأقل لأول قراءة، ثم افحص الاستقرار كل ٥ دقائق. بناءً على درجة الحرارة (الحرارة المنخفضة تتطلب وقتاً أطول) والموصلية (الموصلية المنخفضة تتطلب وقتاً أطول)، قد يستغرق الأمر عدة ساعات للحصول على القراءة النهائية. تعتبر القراءة منتهية إذا كان التغير في الملي فولت أقل من ١ mV في الدقيقة. توفر معظم أجهزة القياس وظيفة "الاستقرار" بمعايير محددة مسبقاً؛ يرجى الرجوع لدليل المستخدم الخاص بجهازك لمعرفة التفاصيل.

القياس في المياه السطحية (Surface Water)

عادة ما تكون موصلية المياه السطحية (SW) أكثر من ٦٠٠ ميكروسيمنز/سم. يمكن إجراء قياس ORP مباشرة بعد المعايرة. وبما أن الأنهار والخزانات والآبار تحتوي على كميات كافية من الأنواع النشطة كيميائياً، فإن القياس يجب أن يستقر خلال ٦ دقائق. يجب شطف المجس بعد كل قياس بماء الصنبور لإزالة أي طبقة بيولوجية من على سطح البلاتين (Pt)، مما يساعد في إبقاء السطح جاهزاً دائماً للقياس.

القياس في مياه الصرف الصحي (Waste Water)

تمتلك مياه الصرف (WW) قوة أيونية كافية لقياس سريع لجهد الأكسدة والاختزال. تكون درجة حرارتها عادة أقل من ٢٠ درجة مئوية وتتكون من خليط من المخلفات الكيميائية والبيولوجية (البشرية). تختلف قيم ORP باختلاف الموقع داخل محطة معالجة مياه الصرف (WWTP)، مثل المدخل، حوض التهوية، وحدات النترنة/إزالة النترنة، والمصب النهائي. بينما يأتي المدخل غالباً بقيم ORP تقارب -٢٠٠ mV، يتغير مسار مياه الصرف إلى قيم موجبة تقارب +٥٠ mV نتيجة أكسدة الأنواع المختزلة.

يوضح الجدول التالي قيم ORP النموذجية لمياه الصرف في محطة المعالجة:

العملية (Process)	قيمة الجهد [mV]
تكون غاز الميثان (Development of Methane)	280- إلى -١٥٠
اختزال الكبريتات (Reduction of Sulphate)	200- إلى +١٠٠
اختزال الحديد (Reduction of Iron)	180+ إلى +٤٠٠
اختزال المنجنيز (Reduction of Manganese)	220+ إلى +٥٠٠
اختزال النترات (Reduction of Nitrate)	300+ إلى +٦٠٠

يمكن أن تضطرب القراءة بسبب فقاعات الهواء (التهوية)، أو الجسيمات العالقة، أو الطبقات البيولوجية. لذا، من الضروري للتحكم المستمر قياس الجهد دائماً في نفس الموقع والعمق، وبظروف مجس قابلة للتكرار. قد يكون من الأسرع أخذ عينة وقياسها في الخارج بدلاً من انتظار قراءة مستقرة داخل الحوض أو المجرى.

الصيانة بعد القياس: بعد كل قياس لمياه الصرف، يجب تنظيف المجس بالماء منزوع الأيونات (DI water)، ومحلول صابون، ثم شطفه مرة أخرى بالماء. جفف السطح بقطعة قماش ناعمة واحفظ المجس في محلول التخزين الموصى به بين القياسات. يتضمن هذا الإجراء عمراً طويلاً للمجس ونتائج دقيقة وقابلة للتكرار.

٢٠٥ تجربة: جهد الأكسدة والاختزال (ORP) للماء

OXIDATION-REDUCTION POTENTIAL (ORP)

المرجع : الطريقة القياسية رقم (٢٥٨٠)

المقدمة Introduction

في قلب التفاعلات الكيميائية التي تشكل طبيعة الماء وسلوكه، تكمن قوة خفية، قوة تبادل الإلكترونات التي تُعرف بتفاعلات الأكسدة والاختزال (Redox). هذه التفاعلات ليست مجرد تحولات كيميائية عابرة، بل هي المحركات الأساسية للعديد من العمليات الحيوية والجيولوجية في البيئات المائية المتنوعة، بدءًا من مياه الشرب النقية ووصولًا إلى تعقيدات مياه الصرف الصحي والأنظمة البيئية الطبيعية.

في قلب كل تفاعل كيميائي، وفي أعماق كل قطرة ماء، يتصارع عنصران أبديان: الأكسدة (فقد الإلكترون) والاختزال (كسب الإلكترون). و"جهد الأكسدة والاختزال" ORP ليس مجرد رقم، بل هو مؤشر على نبض الإلكترونات في النظام. مثلما يقيس الرقم الهيدروجيني (pH) تركيز الأيونات الهيدروجينية، يقيس ORP "حافزية" الإلكترونات – أو ما يمكن تسميته مجازًا بـ "قابلية التبادل الإلكتروني" بين المادة ومحيطها.

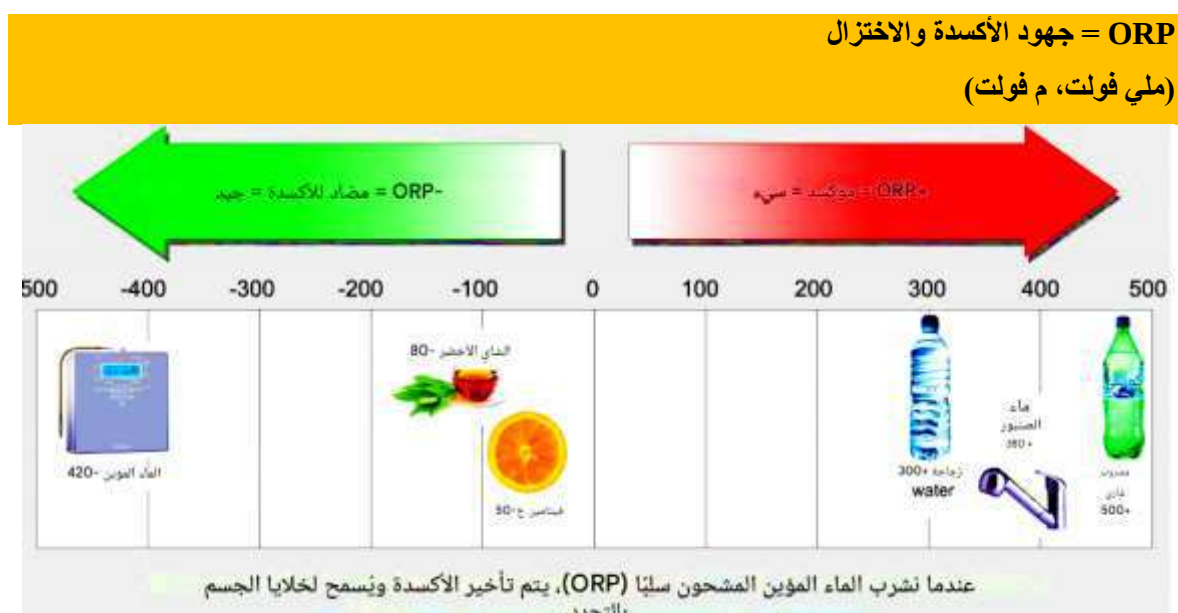
تخيل الإلكترونات كعملة الطاقة في العالم المجهرى، حيث يتم تبادلها بين الجزيئات والأيونات، مما يؤدي إلى تغيير حالات الأكسدة للعناصر. هذه الحركة الدقيقة للإلكترونات هي التي تحكم مصير العناصر الغذائية الحيوية مثل الحديد (Fe)، والكبريت (S)، والنيتروجين (N)، والكربون (C) في الأنظمة البيولوجية، بالإضافة إلى سلوك العديد من العناصر المعدنية الأخرى التي تلعب أدوارًا هامة في البيئة.

إن مفهوم جهد الأكسدة والاختزال (ORP)، الذي يُقاس بوحدتي الملي فولت (mV)، يمثل شدة ميل النظام المائي لاكتساب أو فقد الإلكترونات. إنه ليس مقياسًا لكمية الإلكترونات المتاحة، بل هو مؤشر على "ضغط" هذه الإلكترونات أو "رغبة" النظام في التفاعل مع الأنواع الكيميائية المحيطة به. تمامًا كما يمثل الرقم الهيدروجيني (pH) شدة الحموضة أو القاعدية، فإن ORP يمثل شدة الأكسدة أو الاختزال. ومع ذلك، يجب أن نكون حذرين من تبسيط العلاقة بين الجهد المقاس (الناتج عن قطب حامل وقطب مرجعي) وبين جهد الأكسدة والاختزال الحقيقي للنظام (Eh)، وهو خاصية ترموديناميكية جوهرية. إن افتراض وجود توازن كيميائي قابل للعكس، وحركية قطب سريعة، وغياب أي تفاعلات دخيلة على سطح القطب، كلها شروط مثالية نادرًا ما تتحقق في واقع المياه الطبيعية المعقدة.

تحديات في تفسير قيم ORP المقاسة:

- على الرغم من سهولة قياس ORP نسبيًا باستخدام الأجهزة المتاحة، إلا أن تفسير هذه القيم يواجه العديد من العقبات:
- التفاعلات غير القابلة للعكس: العديد من التفاعلات في الأنظمة المائية لا تسير في اتجاهين بسهولة، مما يجعل افتراض التوازن الترموديناميكي صعبًا.
- تسمم الأقطاب الكهربائية: يمكن أن تتراكم المواد المختلفة على سطح الأقطاب الكهربائية، مما يؤدي إلى تغيير استجابتها وتقديم قراءات غير دقيقة.

- وجود أزواج أكسدة واختزال متعددة: غالبًا ما تحتوي المياه على العديد من الأنواع الكيميائية التي يمكن أن تشارك في تفاعلات الأكسدة والاختزال، مما يجعل تحديد الزوج المهيمن المسؤول عن الجهد المقاس أمرًا معقدًا.
 - تيارات التبادل الصغيرة جدًا: في بعض الحالات، يكون معدل تبادل الإلكترونات بين القطب والمحلول بطيئًا جدًا، مما يؤدي إلى استجابة بطيئة وغير مستقرة للقطب.
 - أزواج الأكسدة والاختزال الخاملة: بعض الأنواع الكيميائية التي يمكن أن تشارك نظريًا في تفاعلات الأكسدة والاختزال قد تكون خاملة حركيًا على سطح القطب المستخدم.
- نتيجة لهذه التحديات، غالبًا ما يكون الارتباط ضعيفًا بين قيم ORP المقاسة في الحقل والقيم المحسوبة بناءً على تركيزات أزواج الأكسدة والاختزال المعروفة.



أهمية قياس ORP:

على الرغم من هذه القيود، يظل قياس ORP أداة قيمة عندما يتم إجراؤه وتفسيره بعناية. فهو يساعد في تطوير فهم أكثر شمولية للكيمياء المعقدة للماء، ويمكن أن يوفر مؤشرات مفيدة حول:

- الحالة العامة للأكسدة والاختزال في النظام: هل البيئة مؤكسدة أم مختزلة؟
- إمكانية حدوث تفاعلات كيميائية معينة: هل الظروف مواتية لتكوين أو تحويل أنواع كيميائية معينة؟
- فعالية بعض عمليات المعالجة: مثل التطهير بالأكسدة أو إزالة الملوثات بالاختزال.
- مراقبة التغيرات في جودة المياه: يمكن أن تشير التغيرات في ORP إلى حدوث تحولات في الظروف الكيميائية للماء.

توصيات أساسية لأخذ العينات والتحليل:

نظرًا لحساسية ORP للتغيرات الكيميائية، من الضروري الالتزام بممارسات دقيقة لأخذ العينات والتحليل:

- التحليل الفوري: لا تقم بتخزين العينات، بل قم بتحليلها مباشرة عند جمعها لتقليل أي تغييرات محتملة في حالتها الكيميائية.

- **تقليل التعرض للجو:** قلل من تعرض العينة للهواء الجوي لمنع تفاعلات الأكسدة أو الاختزال غير المرغوب فيها.
- **تقليل التأخير في التحليل:** كلما كان التحليل أسرع بعد أخذ العينة، كانت النتائج أكثر تمثيلاً للظروف الأصلية.

قياس جهد الأكسدة والاختزال في المياه النظيفة

Oxidation-Reduction Potential Measurement in Clean Water

الطريقة القياسية رقم (B 2580)

١. مناقشة عامة General Discussion

أ- المبدأ / Principle:

ب- محاليل زوبل (ZoBell's Solution):

تُستخدم محاليل زوبل كمحاليل قياسية للتحقق من أداء أقطاب البلاتين مقابل أقطاب الفضة/كلوريد الفضة. هذه المحاليل تحتوي على تركيزات محددة من فيروسيانيد البوتاسيوم وفيريديسيانيد البوتاسيوم في محلول كلوريد البوتاسيوم. وقد أظهرت الدراسات توافقاً جيداً بين قيم Eh المقاسة في محلول زوبل والقيم المحسوبة من ثوابت الاستقرار عند نطاق واسع من درجات الحرارة. يمكن حساب جهد محلول زوبل (Eh) بالنسبة لقطب الهيدروجين القياسي كدالة لدرجة الحرارة باستخدام المعادلة التجريبية:

$$Eh, V = 0.428 - 0.0022 (T - 25)$$

where T = solution temperature, °C. Alternatively, select the value from Table 2580:I.

حيث T تمثل درجة حرارة المحلول، بوحدة °C. أو يمكنك اختيار القيمة من الجدول أدناه. لتحديد قيمة Eh لعينة مقارنة بقطب الهيدروجين القياسي، يجب قياس قيمة Eh لكل من العينة والمحلول القياسي عند نفس درجة الحرارة (مع تباين لا يتجاوز ± 0.1 درجة مئوية). بعد ذلك، يمكنك حساب قيمة Eh للعينة.

$$Eh_{\text{system}} = E_{\text{observed}} + Eh_{\text{ZoBell/reference}} - Eh_{\text{ZoBell}}$$

observed

Where:

- ➡ E_{observed} = sample potential relative to reference electrode.
- ➡ $E_{h\text{ZoBell/reference}}$ = theoretical Eh of reference electrode and ZoBell's solution, relative to the standard hydrogen electrode (see Table), and
- ➡ $E_{h\text{ZoBellobserved}}$ = observed potential of ZoBell's solution, relative to the reference electrode.

يمكن تطبيق القياسات الموضحة أعلاه بشكل قياسي على أزواج أقطاب المؤشر/الأقطاب المرجعية الأخرى والحلول القياسية.

جدول (٢): جهد محلول زوبل كدالة لدرجة الحرارة

Table .Potential Of Zobell 's Solution As Function Of Temperature

T °C	E V	T °C	E V
1	0.481	16	0.448
2	0.479	17	0.446
3	0.476	18	0.443
4	0.474	19	0.441
5	0.472	20	0.439
6	0.470	21	0.437
7	0.468	22	0.435
8	0.465	23	0.432
9	0.463	24	0.430
10	0.461	25	0.428
11	0.459	26	0.426
12	0.457	27	0.424
13	0.454	28	0.421
14	0.452	29	0.419
15	0.450	30	0.417

ج- التداخلات (Interferences):

يمكن أن تنشأ تداخلات تؤثر على قياسات ORP من عدة مصادر:

١. تأثيرات الامتصاص والتسمم على الأقطاب الكهربائية: يمكن أن يؤدي تراكم الملوثات على سطح القطب المؤشر أو الجسر الملحي أو الإلكتروليت الداخلي للقطب المرجعي إلى انجراف في القراءة واستجابة بطيئة وغير دقيقة. المواد العضوية والكبريتيد والبروميد هي من بين المواد التي يمكن أن تسبب هذه المشكلات، خاصة مع الاستخدام طويل الأمد للأقطاب الكهربائية.
٢. تغيرات الرقم الهيدروجيني: يكون جهد الأكسدة والاختزال حساساً لتغيرات pH إذا كانت أيونات الهيدروجين أو الهيدروكسيد تشارك في تفاعلات نصف الخلية للأكسدة والاختزال.
٣. التعامل مع العينة وحفظها: يعتمد استقرار جهد الأكسدة والاختزال للعينة على مقاومتها للتغير، وهي خاصية مشابهة للسعة التنظيمية للـ pH. يجب التعامل مع العينات المختزلة بعناية فائقة لتجنب تعرضها للأكسجين الجوي، ويفضل استخدام نظام أخذ عينات مغلق. لا يمكن تخزين العينات أو حفظها، ويجب تحليلها فوراً بعد أخذها.
٤. موازنة درجة الحرارة: يجب الحصول على قراءة لمحلول ORP القياسي عند درجة حرارة قريبة قدر الإمكان من درجة حرارة العينة، حيث تؤثر درجة الحرارة على جهد القطب المرجعي واستقرار قراءة ORP.

العوامل المؤثرة (Interferences)

العامل	التأثير	المعالجة
الرقم الهيدروجيني (pH)	يؤثر على نصف التفاعل	مراقبة متزامنة لقيمة pH
تلوث الأقطاب	انجراف في القراءة	تنظيف دوري، استخدام محلول كروميك أو الماء الملكي
التعرض للهواء	تغير في التوازن	تحليل فوري، استخدام خلايا مغلقة
درجة الحرارة	تؤثر على الجهد المرجعي	توحيد القراءة عند درجة حرارة ثابتة

٢. الأجهزة/الأدوات (Apparatus/Instruments):

- أجهزة قياس الرقم الهيدروجيني أو الملي فولت (pH Meter or Millivolt Meter): جهاز ذو مقاومة عالية قادر على قياس قيم pH أو mV بدقة ± 1 mV على الأقل.
- ب. القطب المرجعي (Reference Electrode): نصف خلية توفر جهدًا كهربائيًا ثابتًا، مثل أقطاب الكالوميل أو الفضة/كلوريد الفضة.
- ج. قطب مؤشر الأكسدة والاختزال (ORP Indicator Electrode): غالبًا ما يكون قطبًا من البلاتين، ولكن يمكن استخدام الذهب أو الجرافيت لتطبيقات محددة. يجب تنظيف وتلميع أقطاب المعادن النبيلة بانتظام. يمكن استخدام قطب الجرافيت المشبع بالشمع (WIG) في المعلقات المائية أو التربة.
- د. الأكواب (Beakers): يفضل استخدام أكواب من البولي إيثيلين أو التفلون أو الزجاج.
- هـ. المحرك المغناطيسي (Stirrer): مع قضيب تحريك مغطى بالتفلون لضمان تجانس العينة.
- و. خلية التدفق (Flow Cell): يمكن استخدامها للقياس المستمر لـ ORP في العينات المتدفقة.

٣. الكواشف والمواد (Reagents and Material):

- أ. محاليل الأكسدة والاختزال القياسية (Redox Standard Solutions): محاليل ذات قيم ORP معروفة ومستقرة عند نطاق من درجات الحرارة، مثل محاليل زوبل أو المحاليل التجارية المتاحة.

جدول (٣): تحضير المحاليل القياسية للأكسدة والاختزال

Standard Solution Potentials of Pt Electrode vs. Selected Reference Electrodes at 25°C in Standard Solution

Standard Solution	Calomel Hg/Hg ₂ Cl ₂ (saturated KCl)	Ag/AgCl (KCl 1.00 M)	Ag/AgCl (KCl 4.00 M)	Ag/AgCl (saturated KCl)	Standard Hydrogen	Weight of Chemicals Needed / 1000 mL Aqueous Solution at 25°C
Light's solution	+430	+439	+475	+476	+675	39.21 g ferrous ammonium sulfate, Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O ; 48.22 g ferric ammonium sulfate, Fe(NH ₄)(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O ; 56.2 mL sulfuric acid, H ₂ SO ₄ , sp gr 1.84
ZoBell's solution	+183	+192	+228	+229	+428	1.4080 g potassium ferrocyanide, K ₄ Fe(CN) ₆ ·3H ₂ O ; 1.0975 g potassium ferricyanide, K ₃ Fe(CN) ₆ ; 7.4555 g potassium chloride, KCl
Iodide / Tri-iodide solution	+176	+211	+220	+221	+420	Commercially available

* Use standards of known or certified (preferred) purity. † Store in dark plastic bottle in a refrigerator.

‡ Orion Cat. No. 967901, or equivalent.

ب. منظفات الأقطاب الكهربائية: مثل الماء الملكي المخفف أو حمض الكروميك لتنظيف أسطح الأقطاب.

٤. طريقة التحليل (Analytical Procedure):

أ. معايرة الأجهزة: اتبع تعليمات الشركة المصنعة لجهاز القياس والأقطاب الكهربائية. تحقق من نقطة الصفر للمقياس. قم بموازنة المحلول القياسي بدرجة حرارة العينة. اغمر الأقطاب في المحلول القياسي المخلوط برفق وسجل القراءة بعد الاستقرار. إذا كانت القراءة خارج نطاق ± 10 mV من القيمة النظرية، قم بتنظيف أو استبدال القطب المرجعي أو المؤشر. يجب إعادة المعايرة يوميًا وبشكل متكرر عند قياس عينات معقدة.

ب. إجراء تنظيف القطب الكهربائي: يمكن غمر أقطاب المعادن النبيلة في الماء الملكي الدافئ أو حمض النيتريك المركز أو حمض الكروميك لتنظيفها.

ج. تحليل العينة: بعد التحقق من أداء النظام باستخدام المحلول القياسي، اشطف الأقطاب بماء العينة واغمرها في العينة المخلوطة برفق. اتركها حتى تستقر القراءة وسجل قيمة Eh ودرجة الحرارة. كرر القياس لتأكيد النتائج. بالنسبة للعينات غير المستقرة، يمكن استخدام خلية تدفق مغلقة للقياس المستمر.

جدول (٤): التركيبات الموصى بها لأنواع العينات المختارة			
نوع العينة	نوع خلية العينة	قطب المرجع	قطب المؤشر
تيار العملية (بروميد منخفض، كبريتيد)	تدفق مستمر مغلق (قطب مؤشر مزدوج)	كالوميل أو كلوريد فضة	بلاتين أو ذهب
تيار العملية (بروميد مرتفع)	تدفق مستمر مغلق	كالوميل أو كلوريد فضة مع جسر ملحي (قطب مرجعي مزدوج الوصلة)	بلاتين أو ذهب
المياه الطبيعية (المياه السطحية)	تدفق مستمر مغلق (قطب مؤشر مزدوج) أو دوري	كالوميل أو كلوريد فضة	بلاتين أو ذهب
المياه الجوفية	تدفق مستمر مغلق (قطب مؤشر مزدوج)	كالوميل أو كلوريد فضة	بلاتين أو ذهب
التربة، الحماة	دوري أو عينة تربة أساسية	كالوميل أو كلوريد فضة	WIG سلك غاز خامل، سلك بلاتين

٥. استكشاف الأخطاء وإصلاحها (Trouble Shooting):

- أ. الـ Meter: تحقق من عمل المقياس وضبطه على الصفر إذا لزم الأمر.
- ب. الأقطاب الكهربائية: غالبًا ما يكون تجديد محلول التعبئة للأقطاب المرجعي كافيًا لاستعادة الأداء. يمكن مقارنة القوة الدافعة الكهربائية لأقطاب مشكوك فيه بأقطاب معروف. يمكن تنظيف أقطاب المؤشر لاستعادة وظيفتها.

٦. طريقة الحساب (Calculation method):

$$Eh_{system} = E_{observed} + E_{reference\ standard} - E_{reference\ observed}$$

قم بتدوين درجة الحرارة التي تم عندها إجراء القراءات.



٧. الدقة والتحيز (Precision and Bias):

يجب أن تكون قياسات المحلول القياسي دقيقة في حدود $\pm 10 \text{ mV}$ عند درجة حرارة ثابتة وباستخدام نظام أقطاب كهربائية يعمل بشكل صحيح.

المرجع الرئيس

“Standard Methods for Examination of Water and Wastewater”, 23rd Edition, American Public Health Association (APHA), 2017 (Method 2580 B).

المراجع References

1. WHITFIELD, M. 1974. Thermodynamic limitations on the use of the platinum electrode in Eh measurements. Limnol. Oceanogr. 19:857.
2. ZOBELL, C.E. 1946. Studies on redox potential of marine sediments. Amer. Assoc. Petroleum Geol. 30:447.
3. NORDSTROM, D.K. 1977. Thermochemical equilibria of ZoBell's solution. Geochim.

Cosmochim. Acta 41:1835.

4. WOOD, W.W. 1976. Guidelines for collection and field analysis of ground water samples for selected unstable constituents. Chapter D2 in Techniques of Water-Resources Investigations of the United States Geological Survey, Book 1. U.S. Geological Survey, Washington, D.C.

5. BRICKER, O.P. 1982. Redox potential: Its measurement and importance in water systems. In R.A. Minear & L.H. Keith, eds. Water Analysis, Vol. 1, Inorganic Species. Academic Press, New York, N.Y.

6. GERISCHER, H. 1950. Messungen der Austauschstromdichte beim Gleichgewichtspotential an einer Platinelektrode in $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - Lösungen. Z. Elektrochem. 54:366.

7. BOULEGUE, J. & G. MICHARD. 1979. Sulfur speciations and redox processes in reducing environments. In E.A. Jenne, ed., ACS Symposium Ser., Vol. 93. American Chemical Soc., Washington, D.C.

8. GARSKE, E.E. & M.R. SCHOCK. 1986. An inexpensive flow-through cell and measurement system for monitoring selected chemical parameters in ground water. Ground Water Monit. Rev. 6:79.

9. STARKEY, R.L. & K.M. WIGHT. 1945. Anaerobic Corrosion in Soil. Tech. Rep. American Gas Assoc., New York, N.Y.

10. IVES, D.J.G. & G.J. JANZ. 1961. Reference Electrodes. Academic Press, New York, N.Y.

11. BOHN, H.L. 1971. Redox potentials. Soil Sci. 112:39.

12. SHAIKH, A.U., R.M. HAWK, R.A. SIMS & H.D. SCOTT. 1985. Graphite electrode for the measurement of redox potential and oxygen diffusion rate in soil. Nucl. Chem. Waste Manage. 5:237.

13. SHAIKH, A.U., R.M. HAWK, R.A. SIMS & H.D. SCOTT. 1985. Redox potential and oxygen diffusion rate as parameters for monitoring biodegradation of some organic wastes in soil. Nucl. Chem. Waste Manage. 5:337.

14. LIGHT, T.S. 1972. Standard solution for redox potential measurements. Anal. Chem. 44:1038.

15. BARCELONA, M.J., H.A. WEHRMANN, M.R. SCHOCK, M.E. SIEVERS & J.R. KARNY. 1989.

Sampling Frequency for Ground-Water Quality Monitoring. EPA 600S4/89/032. Illinois State Water Survey-Univ. Illinois, rep. to USEPA-EMSL, Las Vegas, Nev.

..... الملاحظات:
.....
.....



٣٠.٦ تجربة: المعايرة الجهدية (Potentiometric Titration)

الهدف

تحديد تركيز حمض في محلول باستخدام طريقة المعايرة الجهدية

Determining the concentration of an acid in a solution using the potentiometric titration method

الخلفية النظرية

تُجرى الدراسات الكمية للتفاعلات في المحاليل غالبًا باستخدام تقنية تُعرف باسم المعايرة. في المعايرة، يُضاف تدريجيًا محلول ذو تركيز معلوم بدقة، يُسمى المحلول القياسي أو المُعاير، إلى محلول آخر مجهول التركيز، وذلك حتى يكتمل التفاعل الكيميائي بين المحلولين. تُعرف هذه الحالة باسم نقطة نهاية المعايرة أو نقطة التكافؤ. إذا عُرفت حجوم كل من المحلول القياسي والمحلول المجهول المستخدمة في المعايرة، إضافةً إلى تركيز المحلول القياسي، يمكن حساب تركيز المحلول المجهول. يمكن تحديد نقطة نهاية المعايرة بعدة طرق، مثل الطريقة التوصيلية، والطريقة الجهدية، والطريقة الضوئية، واستخدام الدلائل اللونية، وغيرها. تعتمد المعايرة الجهدية على تحديد نقطة التكافؤ من خلال نتائج القياسات الجهدية. بالقرب من نقطة التكافؤ يحدث تغير حاد (قفزة) في جهد القطب الدال. يُلاحظ هذا التغير إذا كان القطب قابلاً للعكس حتى مع إحدى المواد المشاركة في التفاعل الكيميائي الجاري أثناء إضافة المُعاير. لذلك، في معايرات الحمض-القاعدة تُستخدم أقطاب قابلة للعكس مع أيونات الهيدروجين، وفي تحديد أيونات الكلوريد تُستخدم أقطاب الفضة-كلوريد الفضة، وهكذا. أثناء المعايرة تتكوّن في المحلول المُحلّل مواد غير متفككة مثل الماء أو المعقدات أو الرواسب. وكما هو الحال في طرق المعايرة الأخرى، يجب أن تكون التفاعلات التي تجري في المعايرة الجهدية سريعة الحدوث، وغير عكوسة، وتخضع لعلاقات تكافؤ ستوكيومترية دقيقة. تُستخدم المعايرة الجهدية أساسًا لتحديد تركيز الإلكتروليتات، إلا أنه يمكن استخدامها أيضًا لتحديد ثوابت التفكك وثوابت تكوين المعقدات. إضافةً إلى ذلك، تتيح المعايرة الجهدية تحديد تراكيز أحماض أو قواعد تختلف في قوتها عند وجودها معًا في محلول واحد. ويتطلب ذلك أن تختلف ثوابت تفككها بأكثر من عشرة آلاف مرة، إذ عند هذا الشرط فقط تتم معايرة أحد الإلكتروليتين في الخليط بعد انتهاء معايرة الآخر.

لإجراء المعايرة الجهدية، يُستخدم عادةً نظام كهروكيميائي يحتوي على جسر ملحي، ويتكوّن من قطب دال مغمور في المحلول المراد تحليله، وقطب مرجعي (قطب مقارنة). وغالبًا ما يُستخدم قطب الكلوميل أو قطب الفضة-كلوريد الفضة كقطب مرجعي. على سبيل المثال، يمكن تمثيل الخلية كما يلي:

القطب الدال | المحلول المدروس || محلول Ag | AgCl | KCl

ويُعطى جهد هذه الخلية بالعلاقة:

$$E = \varphi_{ref} - \varphi_{ind} \quad (1)$$

حيث إن φ_{ref} و φ_{ind} هما جهدا القطب الدال والقطب المرجعي على الترتيب. أثناء المعايرة يبقى جهد القطب المرجعي ثابتاً، ولذلك فإن التغير في القوة الدافعة الكهربائية المقاسة عند إضافة المُعايير يعود فقط إلى التغير في جهد القطب الدال.

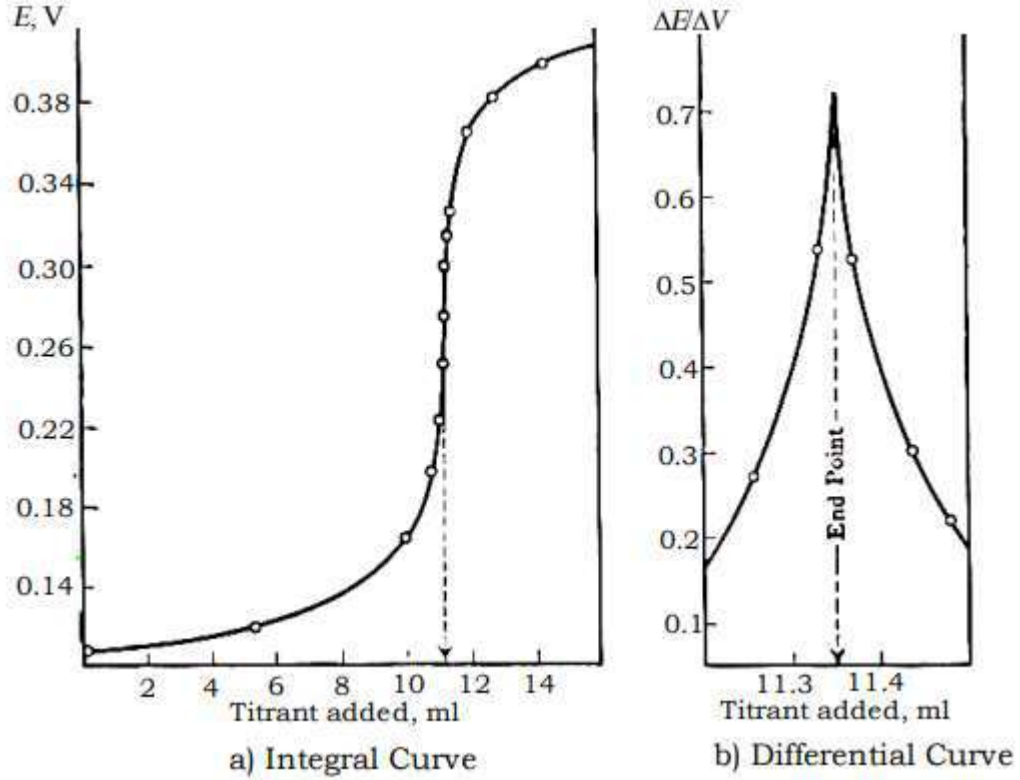
خلال المعايرة الجهدية، تُضاف كميات صغيرة من المُعايير تدريجياً إلى المحلول قيد الدراسة، ويُقاس مقدار القوة الدافعة الكهربائية بعد كل إضافة. لنفترض، على سبيل المثال، أن محلولاً قياسياً من نترات الفضة يُعاير باستخدام محلول من كلوريد الصوديوم. مع تقدّم المعايرة، يترسّب كلوريد الفضة، وينخفض تركيز أيونات الفضة المتبقية في المحلول تدريجياً. يتغير جهد قطب الفضة، الذي يعمل في هذه الحالة كقطب دال، تبعاً لذلك.

في البداية يكون تغير الجهد صغيراً نسبياً، إذ إن انخفاض التركيز بمقدار مئة مرة يؤدي فقط إلى تغير في الجهد مقداره ٠.١١٨ فولت. ولكن عند الاقتراب من نقطة نهاية المعايرة، يزداد التغير النسبي في تركيز أيونات الفضة بسرعة كبيرة عند إضافة كمية معينة من كلوريد الصوديوم. وينتج عن ذلك تغير سريع مماثل في جهد قطب الفضة. وبذلك يمكن تحديد نقطة النهاية من خلال تحديد كمية المُعايير المضافة عندما يكون معدل تغير جهد القطب في أعلى قيمة له. وعليه، يمكن استخدام قطب الفضة كمؤشر في التحليل الكمي لمحاليل الكلوريد، أو لمحاليل أي أنيون يشكّل ملح فضة غير ذائب، مثل البروميد، واليوديد، والسيانيد، والثيوسيانات، والفوسفات. كما يمكن تكيف أقطاب معدنية أخرى لتحليل محاليل أنيونية مختلفة.

يمكن تحديد نقطة التكافؤ باستخدام القفزة (الزيادة أو النقصان الحاد) في القوة الدافعة الكهربائية، والتي تُلاحظ نتيجة التغير النسبي الكبير في تركيز الأيون المراد تحديده عند المرور بنقطة التكافؤ. وتُحدّد القيمة الدقيقة لنقطة التكافؤ من خلال منحنى المعايرة (الشكل ١).

في الرسم البياني الذي تكون محاوره «القوة الدافعة الكهربائية – حجم المُعايير المضاف»، فإن الجزء العمودي، أو الأقرب إلى العمودي، من المنحنى ذي الشكل S يمثل نقطة التكافؤ. ويُعرف هذا الرسم باسم المنحنى التكاملي. ولتحديد موضع نقطة النهاية بدرجة معينة من الدقة، يجب إيجاد النقطة التي يكون عندها ميل منحنى المعايرة في أقصى قيمة له. وتُستخدم لذلك طريقة رسم نسبة التغير في القوة الدافعة الكهربائية (ΔE) الناتجة عن إضافة حجم صغير معلوم من المُعايير (ΔV) إلى قيمة ΔV نفسها، أي $\Delta E/\Delta V$ ، مقابل الحجم الكلي للمُعايير المضاف.

إذا كانت قيمة ΔV صغيرة، فإن النسبة $\Delta E/\Delta V$ تمثل تقريباً جيداً لميل المنحنى التكاملي للمعايرة، وتبلغ قيمتها العظمى عند نقطة النهاية، كما هو موضح في الشكل ١ (ب). وتكون قيمة هذا العظمى، وكذلك دقة تحديد نقطة النهاية، أقل كلما كانت المحاليل المُعايرة أكثر تخفيفاً وكلما كان الملح المترسّب أكثر ذوبانية. كما يمكن تحديد نقطة التكافؤ باستخدام المنحنى التفاضلي من الرتبة الثانية، أي العلاقة بين $\Delta^2 E/\Delta V^2$ وحجم المُعايير المضاف. في هذه الحالة، تتوافق نقطة التكافؤ مع القيمة الصفرية لهذه الدالة، لأن مشتقة الدالة عند نقطة القيم العظمى أو الصغرى تساوي صفراً. ويُعد تحديد نقطة التكافؤ باستخدام المنحنيات التفاضلية أكثر دقة بكثير من تحديدها من العلاقة البسيطة بين الجهد E والحجم V .



الشكل ١. منحنيات المعايرة الجهدية

يمكن تطبيق المبادئ الموصوفة أعلاه على أشكال أخرى من المعايرة. فعلى سبيل المثال، في معايرة محلول حمضي بواسطة قاعدة، يحدث تغير نسبي سريع في تركيز أيونات الهيدروجين عند الاقتراب من نقطة النهاية. وبناءً على ذلك يمكن تحديد موضع هذه النقطة من خلال قياس جهد قطب دال مناسب لأيونات الهيدروجين، بالطريقة نفسها التي يُستخدم بها قطب الفضة في معايرات الترسيب. تعتمد دقة معايرة التعادل على تركيز المحاليل، وكذلك على قوة الحمض والقاعدة؛ فإذا كان الحمض أو القاعدة، أو كلاهما، ضعيفين جداً، فإن النقطة التي تبلغ عندها القيمة $\Delta E/\Delta V$ حدها الأقصى لا يمكن تمييزها بشكل مرضٍ، وبالتالي تصبح المعايرة الدقيقة غير ممكنة.

كما يمكن متابعة المعايرات التي تتضمن عوامل أكسدة واختزال تقليدية، مثل أيونات البرمنغنات أو ثنائي الكرومات، باستخدام الطريقة الجهدية. وفي هذه الحالة أيضاً يخضع جهد النظام لتغير سريع عند نقطة النهاية، شريطة أن تسير تفاعلات الأكسدة والاختزال نحو الاكتمال تقريباً. ويتكوّن القطب الدال المستخدم في هذا النوع من المعايرة من معدن خامل، مثل البلاتين.

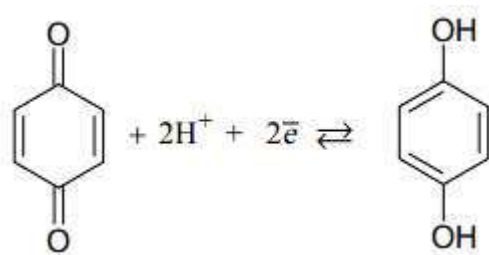
يمكن استخدام طريقة المعايرة الجهدية مع المحاليل الملونة، وغالباً عند درجات تخفيف تكون فيها المعايرات التقليدية باستخدام الدلائل اللونية غير دقيقة جداً. والطريقة العامة هي وضع القطب الدال في المحلول المراد معايرته، وربطه مع قطب مرجعي ذي جهد ثابت، مثل قطب الكلوميل أو قطب الفضة-كلوريد الفضة، وبذلك تتكوّن خلية كهروكيميائية كاملة.

يُقاس الجهد الكهربائي (القوة الدافعة الكهربائية) لهذه الخلية باستخدام جهاز قياس مناسب، بينما تُضاف كميات معلومة مختلفة من محلول المُعاير. ولا يلزم معرفة القيمة المطلقة لجهد القطب الدال؛ إذ إن جهد القطب المرجعي يبقى ثابتاً،

ولذلك فإن القوة الدافعة الكهربية للخلية الكاملة ستتغير بالطريقة نفسها التي يتغير بها جهد القطب الدال. وتكون نقطة نهاية المعايرة هي النقطة التي تبلغ عندها القيمة $\Delta E/\Delta V$ حداً أقصى، حيث تمثل ΔE التغير في القوة الدافعة الكهربية للخلية. وقد طُورت أجهزة عديدة لتبسيط إجراءات المعايرة وزيادة سهولة ودقة تحديد نقطة النهاية.

المعايرة الجهدية حمض-قاعدة

يُستخدم عادةً القطب الزجاجي أو قطب الكينوهيدرون Quinhydrone لإجراء المعايرة الجهدية للحمض والقاعدة. ويُعد قطب الكينوهيدرون Quinhydrone قطب أكسدة-اختزال، ويتكوّن من صفيحة أو سلك من البلاتين مغمور في محلول يحتوي على الكينون ($C_6H_4O_2$)، والهيدروكينون ($C_6H_4(OH)_2$)، وأيونات الهيدروجين. وعند عمل هذا القطب يحدث التفاعل التالي:



يُحدّد جهد هذا القطب وفق معادلة نرنست بالعلاقة التالية:

$$\phi = \phi^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln C_{H^+} \quad (2)$$

حيث إن:

ϕ° هو جهد القطب القياسي، C_{H^+} هو تركيز أيونات الهيدروجين في المحلول.

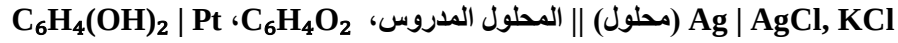
يُعد قطب الكينوهيدرون Quinhydrone قابلاً للعكس بالنسبة لأيونات الهيدروجين في الأوساط الحمضية والقاعدية. وفي الوسط القلوي القوي، لا يعتمد جهد القطب عملياً على قيمة الأس الهيدروجيني (pH)، وذلك لأن الهيدروكينون يكون متفككاً بالكامل.

لاستخدام قطب الكينوهيدرون Quinhydrone كقطب دال، تُضاف كمية صغيرة من الكينوهيدرون Quinhydrone (وهو مزيج متكافئ المولات من الكينون والهيدروكينون) إلى المحلول، ثم تُغمر صفيحة أو سلك من البلاتين مثبت داخل أنبوب زجاجي في هذا المحلول.

تتيح المعايرة الجهدية حمض-قاعدة تحديد تراكيز مكوّنات خليط من الأحماض إذا اختلفت في قوتها بما لا يقل عن أربع رتب عشرية. فعلى سبيل المثال، عند معايرة خليط يحتوي على حمض الهيدروكلوريك وحمض الأسيتيك، يظهر على منحنى المعايرة الجهدية قفزان. تمثل القفزة الأولى نهاية معايرة حمض الهيدروكلوريك، بينما تُلاحظ القفزة الثانية عند التعادل الكامل لحمض الأسيتيك. كما يظهر على منحنى معايرة الأحماض متعددة القواعد عدة قفزات، إذا كانت ثوابت التفكك المتتالية مختلفة اختلافاً جوهرياً، كما هو الحال في حمض الكروميك أو حمض الفوسفوريك.

التجربة والحسابات

١. لتحديد تركيز الحمض باستخدام طريقة المعايرة الجهدية، تُستخدم خلية جلفانية مزودة بجسر ملحي، وتتكوّن من قطب الكينوهيدرون Quinhydrone وقطب فضة-كلوريد الفضة المشبع:



وفقاً لمعادلة نرنست، وعند ثبات تركيز محلول KCl، يُعطى جهد هذه الخلية (القوة الدافعة الكهربائية) بالعلاقة:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln C_{H^+} = E^\circ - \frac{2.303RT}{F} PH, \quad (3)$$

حيث إن: E° هو الجهد القياسي للخلية.

٢. يُسكب حجم معلوم من محلول الحمض المراد تحليله، أو خليط الأحماض، في وعاء المعايرة، ثم يُخفف بالماء المقطّر إلى حجم يسمح بغمر الأقطاب بالكامل في المحلول. بعد ذلك يُشغّل المحرّك المغناطيسي، وتُضاف كمية صغيرة من الكينوهيدرون Quinhydrone. ثم تُقاس قيمة القوة الدافعة الكهربائية للخلية باستخدام جهاز قياس pH-ميليفولتميتر.

٣. في البداية، تُجرى معايرة أولية تقريبية لتحديد حجم محلول القاعدة اللازم للوصول إلى قفزة أو قفزات الجهد. في هذه المعايرة التقريبية، يُضاف محلول القاعدة على دفعات متساوية مقدار كل منها ١ مل، وفي كل مرة تُقاس قيمة القوة الدافعة الكهربائية للخلية وتُسجّل. بعد الانتهاء من المعايرة التقريبية، يُحدّد حجم أو أحجام المُعايير التي يحدث عندها أكبر تغير في الجهد.

٤. بعد ذلك تُجرى المعايرة الدقيقة. وتختلف عن المعايرة التقريبية في أن محلول القاعدة يُضاف في منطقة قفزة الجهد على دفعات صغيرة مقدارها ٠.١ مل. ومن الشروط المهمة لتحديد نقطة التكافؤ بدقة الاستمرار في إضافة محلول القاعدة بعد قفزة الجهد، وذلك للحصول على ٥ إلى ٦ قياسات تمكّن من رسم منحنى المعايرة التفاضلي. تُسجّل نتائج القياسات في الجدول التالي:

$^c\text{NaOH} = \text{mol/L}$		$V_{HA} = \dots \text{ml}$
V_{NaOH}	E, mV	$\Delta E/\Delta V$

٥. ارسـم منحنـيات المعايرة باستخدام بيانات القوة الدافعة الكهربائية التي تم الحصول عليها من المعايرة الدقيقة.

منحنى المعايرة التكاملي هو رسم بياني بمحوري «القوة الدافعة الكهربائية – حجم المُعايير المضاف»،

أما المنحنى التفاضلي من الرتبة الأولى فهو رسم بياني بمحوري « $\Delta E/\Delta V$ – حجم المُعايير المضاف».

٦. حدّد نقطة أو نقاط التكافؤ باستخدام المنحنيات المرسومة وفقاً للشكل ١.

٧. احسب تركيز الحمض في المحلول المدروس باستخدام العلاقة التالية:

$$c_{HA} = c_{NaOH} \frac{V_{e.p}}{V_{HA}} \quad (4)$$

حيث إن: $V_{e.p}$ هو حجم محلول القاعدة المضاف عند نقطة التكافؤ، و V_{HA} هو حجم محلول الحمض المستخدم في المعايرة، و C_{NaOH} هو تركيز محلول القاعدة المستخدم. إذا استُخدم في المعايرة خليط من الأحماض، فيُحسب تركيز الحمض القوي باستخدام المعادلة السابقة. وبما أن جميع القاعدة المضافة حتى نقطة التكافؤ الأولى تُستهلك في معادلة الحمض القوي، فإن حساب تركيز الحمض الضعيف يتم باستخدام العلاقة التالية:

$$C_{HA} = C_{NaOH} \frac{V_{e.p.2} - V_{e.p.1}}{V_{HA}} \quad (5)$$

حيث إن: $V_{e.p.1}$ هو حجم القاعدة عند نقطة تكافؤ الحمض القوي، و $V_{e.p.2}$ هو حجم القاعدة عند نقطة تكافؤ الحمض الضعيف.

الملاحظات: -----



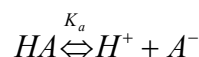
٣٠.٧ تجربة: القياسات الجهدية (Potentiometry)

تحليل حمض ضعيف مجهول باستخدام مخطط غران (Gran plot analysis)

ننتقل الآن إلى تجربة عملية كلاسيكية وهامة جداً في الكيمياء التحليلية الكهربائية، وهي استخدام مخطط غران (Gran Plot) لتحليل حمض ضعيف مجهول. وتكمن عبقرية هذه الطريقة في أنها تحول منحنى المعايرة المنحني (اللوغاريتمي) إلى علاقة خطية مستقيمة، مما يسمح لنا بتحديد "نقطة التكافؤ" و"ثابت التفكك" بدقة أعلى بكثير من الطرق التقليدية، خاصة للأحماض الضعيفة جداً أو المحاليل المخففة.

أولاً: النظرية (Theory)

يعتمد تفكك الحمض الضعيف على معادلة الاتزان والتعبيرات التالية:



$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$\frac{[HA] \times V_{HA}}{[OH^-]} = V_b = V_{eq}$$

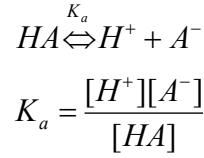
حيث أن $F = [HA]$ هو التركيز الابتدائي للحمض، و K_a هو ثابت تفكك الحمض. الافتراض الأساسي: عند معايرة حمض ضعيف بقاعدة قوية، فإن عدد مولات الحمض التي يتم تعادلها يساوي تماماً عدد مولات القاعدة المضافة. يمكن تقسيم منحنى المعايرة إلى أربع مناطق مختلفة (كما يظهر في الرسم البياني):

١. قبل البدء: يكون لدينا حمض ضعيف فقط في الماء.
٢. منطقة المحلول المنظم (Buffer Region): قبل نقطة التكافؤ، حيث يتواجد الحمض وقاعدته المرافقة معاً.
٣. نقطة التكافؤ (Equivalence Point): حيث تعادلت كل كمية الحمض.
٤. ما بعد التكافؤ: وجود زيادة من القاعدة القوية المضافة.

ثانياً: استنتاج معادلة غران (Derivation)

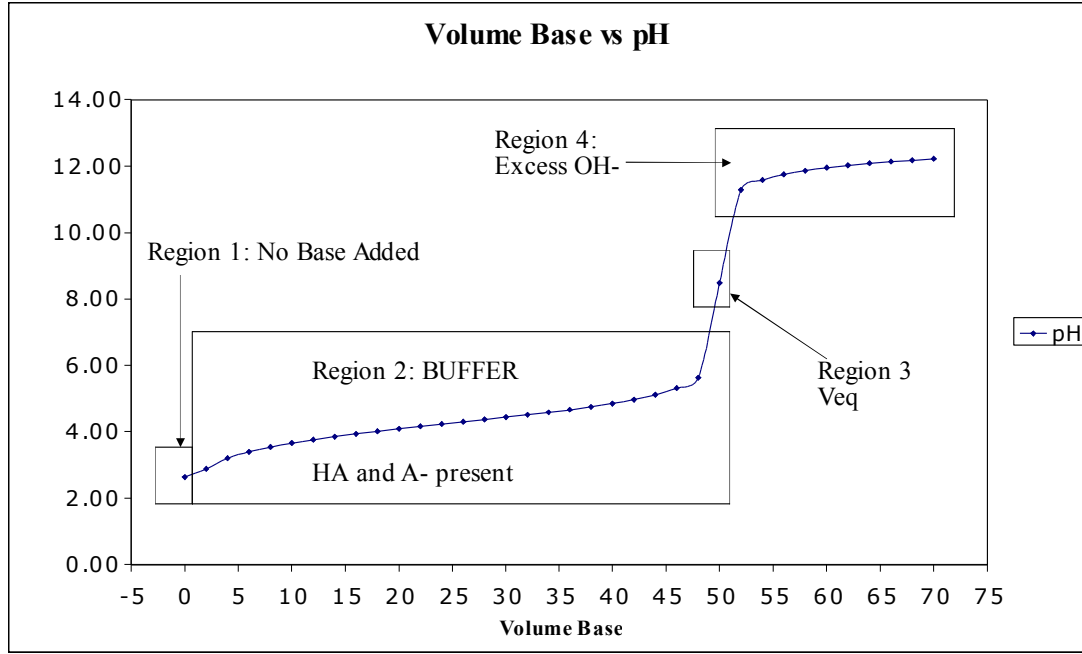
عند معايرة حجم V_{HA} من حمض بتركيز مجهول، باستخدام حجم V_b من قاعدة قوية بتركيز معلوم F_b ؛ في أي نقطة قبل نقطة التكافؤ (V_{eq})، يمكننا حساب الكميات كما يلي:

- كمية A^- الناتجة: تساوي كمية القاعدة المضافة: $F_b \cdot V_b$.
 - كمية HA المتبقية: تساوي الكمية الأصلية ناقص ما تم تعادله: $F_b \cdot (V_b - V_{eq})$.
- بالتعويض في قانون ثابت الاتزان K_a :



بعد اختصار Fb وإعادة ترتيب المعادلة:

$$\frac{F_{HA} \times V_{HA}}{F_b} = V_b = V_{eq}$$



تبدأ معايرة محلول V_{HA} (مل) من $[HA]$ بتركيز غير معروف بإضافة قاعدة قوية V_b بتركيز F_b . عند أي نقطة قبل نقطة التكافؤ V_{eq} ، يمكننا تحديد كمية HA المتبقية وكمية A^- الناتجة عن معادلة HA .

$$[A^-] = \frac{V_b F_b}{V_{HA} + V_b}$$

$$[HA] = \frac{V_{HA} F_{HA} - V_b F_b}{V_{HA} + V_b}$$

يتم استبدال هذه المعادلة في تعبير التوازن للحمض (HA) والقاعدة المرافقة (A^-).

$$K_a = \frac{[H^+] \frac{V_b F_b}{V_{HA} + V_b}}{\frac{V_{HA} F_{HA} - V_b F_b}{V_{HA} + V_b}} = \frac{[H^+] V_b F_b}{V_{HA} F_{HA} - V_b F_b}$$

تُعاد ترتيب هذه المعادلة لتصبح المعادلة التالية:

$$V_b [H^+] = K_a \left(\frac{V_{HA} F_{HA} - V_b F_b}{F_b} \right)$$

لكن، $[H^+] = 10^{-pH}$ ويمكن إعادة ترتيب المصطلح الموجود على اليمين إلى ما يلي:

$$\frac{V_{HA}F_{HA} - V_bF_b}{F_b} = \frac{V_{HA}F_{HA}}{F_b} - V_b$$

و

$$\frac{[HA] \times V_{HA}}{[OH^-]} = V_b = V_{eq}$$

وبالتالي يمكن كتابة المعادلة النهائية على النحو التالي:

$$V_b 10^{-pH} = K_a (V_{eq} - V_b)$$

ثالثاً: التحليل البياني (The Gran Plot)

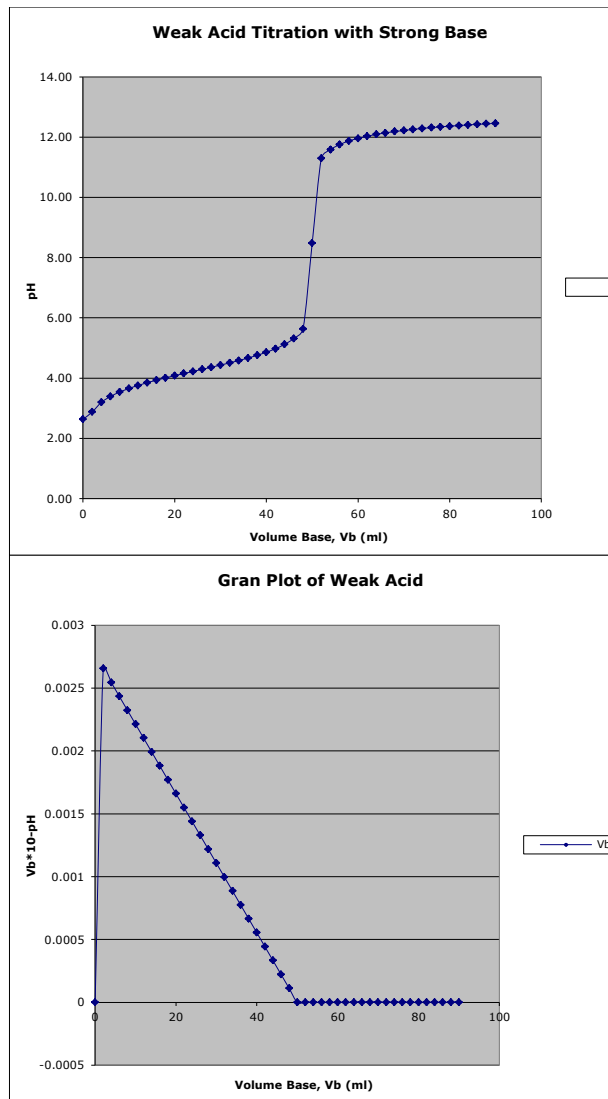
عند رسم علاقة بيانية حيث:

- المحور السيني (x): حجم القاعدة المضافة V_b .
- المحور الصادي (y): القيمة المحسوبة $(V_b \cdot 10^{-pH})$.

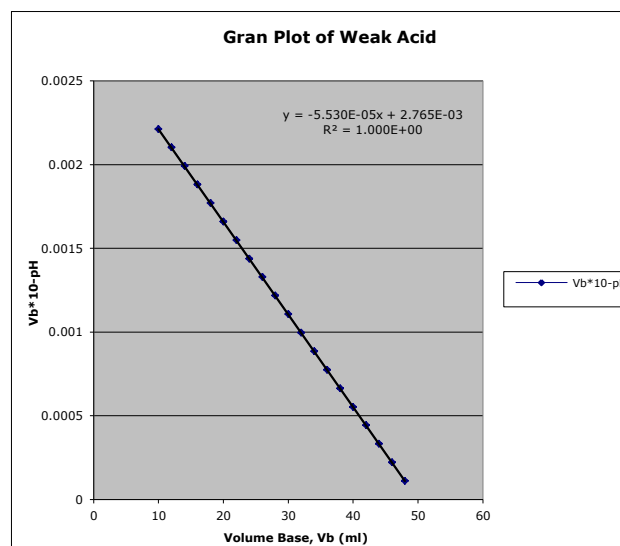
سوف نحصل على خط مستقيم يتميز بالآتي:

١. الميل (Slope): يساوي $-K_a$. (ومن هنا نحسب ثابت تفكك الحمض).
٢. نقطة التقاطع مع المحور السيني (intercept-x): هي تماماً نقطة التكافؤ (V_{eq}).
٣. نقطة التقاطع مع المحور الصادي (intercept-y): تساوي $V_{eq} \cdot K_a$.

A plot of $x = V_b$ versus $y = V_b 10^{-pH}$ will have a slope $m = -K_a$ and intercept $b = K_a V_{eq}$ for a linear equation $y = mx + b$.



ويتم استخدام الجزء الخطي فقط من بيانات مخطط غران التي تم الحصول عليها من معايرة حمض ضعيف في التحليل.



يُعبّر عن الانحدار الخطي على الرسم البياني بالمعادلة: $y = -5.53 \times 10^{-5}x + 2.765 \times 10^{-3}$. تذكر أن $m = -Ka$ وأن نقطة التقاطع $b = KaV_{eq}$. بالتالي، فإن Ka تساوي $-m$ ، أي 5.53×10^{-5} و $V_{eq} = b/Ka = 2.765 \times 10^{-3} / 5.53 \times 10^{-5} = 50$ مل. عدد مولات الحمض المتعادل يساوي $V_{eq} \times Fb$. تركيز الحمض المجهول يساوي $V_{eq} \times Fb / V_{HA}$.

في هذه التجربة، سنجرون تحليل مخطط غران لحمض معروف كمجموعة. ثم سيجري كل طالب تحليل مخطط غران لحمض مجهول.

لماذا نستخدم مخطط غران بدلاً من المنحنى العادي؟

١. **الدقة:** في المنحنى العادي، تحديد نقطة التكافؤ يعتمد على "نقطة الانقلاب" (Inflexion point) والتي قد تكون غير واضحة إذا كان الحمض ضعيفاً جداً. في مخطط غران، نحن نستخدم عدة نقاط لتشكيل خط مستقيم، مما يقلل الخطأ التجريبي.
٢. **السهولة:** لا نحتاج للوصول بدقة لنقطة التكافؤ أثناء التجربة؛ يكفي أخذ نقاط كافية في منطقة "المحلول المنظم" ثم عمل مد للخط المستقيم (Extrapolation) ليقطع المحور السيني عند V_{eq} . ويجب التنويه إلى أنه يتم استخدام الجزء الخطي فقط من البيانات المستمدة من معايرة الحمض الضعيف لإجراء التحليل.

مثال حسابي (من النص):

إذا كانت معادلة الانحدار الخطي (Linear Regression) الظاهرة على الرسم البياني هي:

$$y = -5.53 \times 10^{-5}x + 2.765 \times 10^{-3}$$

١. **حساب ثابت التفكك (Ka):** بما أن الميل (m) يساوي $-Ka$ ، إذن:

$$Ka = -m = 5.53 \times 10^{-5}$$

٢. **حساب حجم التكافؤ (V_{eq}):** بما أن الجزء المقطوع (b) يساوي $V_{eq} \times Ka$ ، إذن:

$$V_{eq} = b/Ka = 2.765 \times 10^{-3} / 5.53 \times 10^{-5} = 50 \text{ ml}$$

٣. **حساب تركيز الحمض المجهول:**

- عدد مولات الحمض المتعادل $Fb \times V_{eq}$ (حيث Fb هو تركيز القاعدة).
- تركيز الحمض المجهول $(HA) = Fb \times V_{HA} / V_{eq}$.

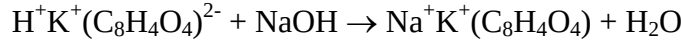
الجزء الأول: تحضير ومعايرة محلول NaOH

(مبني على الفصل العاشر من كتاب Harris)

النظرية (Theory)

يتم تحضير محلول NaOH خالي من الكربونات باستخدام محلول تركيزه (٥٠ % w/w)؛ حيث تترسب الكربونات عادةً في قاع الوعاء. يتم سحب المحلول الرائق وتخفيفه للحصول على محلول بتركيز تقريبي (٠.١ مولار). بعد ذلك، يتم تقييس (Standardization) هذا المحلول مقابل معيار أولي وهو فتالات البوتاسيوم الهيدروجينية (KHP) باستخدام دليل الفينولفثالين.

معادلة التفاعل:



خطوات العمل (Procedure)

١. التحضير: باستخدام محلول NaOH المركز المتوفر، قم بتحضير ٢ لتر من محلول بتركيز (٠.١٠ مولار) لمجموعتك. احفظ المحلول في زجاجة بلاستيكية سعة ٢ لتر.
٢. الوزن الدقيق: زن بدقة (بدقة ٠.٠٠٠١ جم) ثلاث عينات من فتالات البوتاسيوم الحمضية (KHP) بوزن يتراوح بين ٠.٦ و ٠.٧ جم في دوارق معايرة سعة ٢٥٠ مل.
٣. المعايرة: * أضف ٧٥ مل من الماء المقطر و (٣-٤) قطرات من دليل الفينولفثالين لكل عينة قبل المعايرة مباشرة (لا تضيف الدليل لكل العينات معاً لأنه يتحلل مع الوقت).
- عاير باستخدام محلول NaOH حتى يظهر لون وردي باهت مستقر.
- نصيحة: ضع ورقة بيضاء أسفل الدورق لتتمكن من رؤية نقطة النهاية (End point) بوضوح.
٤. الحسابات: * احسب متوسط المولارية، الانحراف المعياري (SD)، والانحراف المعياري النسبي (RSD).
- يجب أن يكون الـ RSD أقل من ١٠ جزء في الألف (ppth). إذا كان أعلى، كرر التجارب.
- قم بإجراء حسابات "انتشار الارتياح" (Uncertainty propagation) لتجربة واحدة.

ملاحظات هامة (Notes):

- أ- محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) تهاجم الزجاج ببطء، لذا يجب تخزينها فقط في الزجاجات البلاستيكية المتوفرة لضمان بقاء التركيز ثابتاً وعدم تلوث المحلول بالسليكات.
- ب- تفاعل NaOH مع الهواء: تتفاعل محاليل هيدروكسيد الصوديوم المخففة بسرعة مع ثاني أكسيد الكربون (CO₂) الموجود في الجو لتكوين الكربونات، مما يقلل من دقتها. لذا، يجب تقليل تعريضها للهواء وإبقاء العبوات مغلقة بإحكام عند عدم الاستخدام.
- ج- اختصار KHP: فتالات البوتاسيوم الهيدروجينية تُختصر بـ KHP. لاحظ أن حرف "P" هنا يرمز لـ "Phthalate" وليس الفوسفور، والصيغة الكيميائية الفعلية (KHC₈H₄O₄) تختلف عن هذا الاختصار الرمزي.

الجزء الثاني: معايرة حمض ضعيف معروف (حمض الخليك)

١. التحضير: زن ما بين ٢.٤٠ إلى ٢.٥٠ جم من حمض الخليك الثلجي (Glacial Acetic Acid). ضعه في دورق قياسي سعة ١٠٠ مل وأكمل الحجم بالماء المقطر. احسب التركيز الفعلي للحمض، وبناءً على تركيز الـ NaOH الذي استنتجته في الجزء الأول، احسب حجم التكافؤ (Veq) المتوقع نظرياً.
٢. المعايرة: قم بمعايرة جهاز الـ pH باستخدام محاليل التخزين (Buffers) المتوفرة.
٣. إعداد الخلية: انقل بالماصة ٢٥ مل من محلول حمض الخليك إلى دورق إرلنماير نظيف يسمح بدخول قطب الـ pH من فوهته.
٤. خطوات الإضافة: * في التجربة الأولى: أضف الـ NaOH بمعدل ٢ مل في كل مرة وسجل الـ pH حتى تقترب لمسافة ١٠ مل من حجم التكافؤ المحسوب.
 - انتظر دائماً حتى يستقر الـ pH قبل الإضافة التالية.
 - عند الوصول لمنطقة الـ ١٠ مل المحيطة بنقطة التكافؤ، قلل الإضافات إلى ١ مل واستمر حتى تتجاوز نقطة التكافؤ بـ ٣ مل.
٥. التحليل: ارسم العلاقة بين حجم القاعدة والـ pH. طبق تحليل مخطط غران (Gran Plot) لحساب قيم K_a و pK_a وقارنها بالقيم المرجعية لحمض الخليك في كتاب Harris.

الجزء الثالث: معايرة حمض ضعيف مجهول (Unknown Acid)

١. استلام العينة: قدم دورقاً قياسياً نظيفاً (١٠٠ مل) للمشرف للحصول على محلول الحمض المجهول. لا تنس تسجيل رقم العينة المجهولة.
٢. التجهيز: انقل ١٠ مل من الحمض المجهول إلى دورق المعايرة.
 - تنبيه هام: يجب غمر بصلة القطب (Bulb) بالكامل في المحلول لضمان الحصول على نتائج موثوقة.
٣. التجربة الاستطلاعية (Trial 1): أضف الـ NaOH بمعدل ١ مل في كل مرة وسجل الـ pH حتى تلاحظ القفزة المفاجئة في القراءة (بمقدار ١-٢ وحدة pH)، مما يدل على تجاوز نقطة التكافؤ. استخدم هذه التجربة لتقدير حجم التكافؤ للتجارب اللاحقة.
٤. التجارب الدقيقة (Trials 2-4):
 - يجب أن تحصل على ١٥ نقطة بيانات على الأقل قبل الوصول لنقطة التكافؤ. هذه النقاط ضرورية جداً لرسم خط غران المستقيم بدقة.
 - سجل الـ pH حتى تتجاوز نقطة التكافؤ.
٥. الحسابات الختامية:
 - استخدم تحليل مخطط غران لحساب ثابت التفكك (K_a) وحجم التكافؤ (Veq) وتركيز الحمض المجهول (FHA).
 - بناءً على قيمة الـ pK_a المستنتجة، ابحث في المراجع (كتاب Harris) عن الأحماض المرشحة لتكون عينتك المجهولة، واختر الحمض الذي تطابق بياناته نتائجك بأفضل شكل.

نصيحة لنتائج ممتازة:

مخطط غران يعتمد كلياً على البيانات قبل نقطة التكافؤ (بين ١٠% و ٩٠% من حجم التكافؤ). تأكد من أخذ أكبر عدد ممكن من النقاط في هذه المنطقة، لأن أي خطأ في قراءة الـ pH هنا سيؤثر مباشرة على قيمة الـ Ka المحسوبة من ميل الخط.

متطلبات التقرير النهائي (Report Requirements)

يجب أن يتضمن التقرير العناصر التالية:

- النتائج النهائية: تركيز الحمض المجهول، وقيم pK_a و K_a المستنتجة له.
- تحديد الهوية: ذكر أسماء الأحماض المرشحة التي قد تمثل العينة المجهولة بناءً على النتائج.
- الرسوم البيانية: * منحنى معايرة واحد لحمض الخليك مع مخطط غران المقابل له.
 - منحنى معايرة واحد للحمض المجهول مع مخطط غران المقابل له.
- التحليل الإحصائي: لكل من (حجم التكافؤ، تركيز الحمض المجهول، pK_a و K_a)، متضمناً:
 - المتوسط الحسابي (Mean).
 - الانحراف المعياري (Standard Deviation).
 - الانحراف المعياري النسبي (RSD).

جداول البيانات الإحصائية (Statistical Tables)

١. قيمة pK_a للحمض المعروف (Known Acid)

التجربة ١	التجربة ٢	التجربة ٣	المتوسط	الانحراف المعياري	RSD

٢. قيمة pK_a للحمض المجهول رقم ()

التجربة ١	التجربة ٢	التجربة ٣	المتوسط	الانحراف المعياري	RSD

٣. تركيز الحمض المجهول رقم ()

التجربة ١	التجربة ٢	التجربة ٣	المتوسط	الانحراف المعياري	RSD

إضافات هامة لرفع جودة التقرير (Pro-Tips)

لضمان الحصول على الدرجة الكاملة، أنصحك بإضافة الأقسام التالية في نهاية تقريرك:

أولاً: مناقصة الأحماض المرشحة (Candidate Acids)

بناءً على القيمة التي حصلت عليها للـ pK_a ، قم بعمل جدول مقارنة بسيط:

- القيمة التجريبية للـ pK_a : (مثلاً ٣.٧٥).
- المرشح الأول: حمض الفورميك ($pK_a=3.74$).
- المرشح الثاني: حمض حامض اللاكتيك ($pK_a=3.86$).
- القرار: "بناءً على التقارب الشديد في القيم، يُرجح أن العينة المجهولة هي حمض الفورميك".

ثانياً: مصادر الخطأ (Sources of Error)

اذكر بعض العوامل التي قد تؤثر على دقة مخطط غران في تقريرك، مثل:

- تأثير الامتصاص: تفاعل NaOH مع ثاني أكسيد الكربون الجوي إذا تُرك المكشاف مفتوحاً.
- معايرة القطب: أي خطأ بسيط في معايرة جهاز الـ pH ينتقل مباشرة إلى قيمة $10 - pH$ في مخطط غران.
- النقاط غير الخطية: تأكد من توضيح أنك استبعدت النقاط القريبة جداً من الصفر أو القريبة جداً من نقطة التكافؤ للحفاظ على خطية الرسم.

ثالثاً: جودة المطابقة (R-squared Value)

عند رسم مخطط غران في Excel، احرص على إظهار قيمة R^2 . إذا كانت القيمة قريبة جداً من ٠.٩٩٩، فهذا دليل قوي جداً على دقة عملك المخبري واتساق إضافاتك للقاعدة.

الملاحظات: _____



٣٠.٨ تجربة: الكشف عن الفلور في الماء FLUORINE DETECTION IN WATER

طريقة القطب الانتقائي للأيونات (Ion-Selective Electrode Method)

4500-F⁻ C. Ion-Selective Electrode Method

المرجع : الطريقة القياسية رقم (C 4500-F⁻)

١. مناقشة عامة (General Discussion)

- **أ. المبدأ (Principle):** قطب الفلوريد هو حساس انتقائي للأيونات. العنصر الرئيسي في قطب الفلوريد هو بلورة فلوريد اللانثانوم المشوبة بالليزر والتي يتم من خلالها إنشاء جهد بواسطة محاليل الفلوريد ذات التركيزات المختلفة. تتصل البلورة بمحلول العينة من جانب ومحلول مرجعي داخلي من الجانب الآخر. يمكن تمثيل الخلية بـ: $\text{LaF}_3 | \text{F}^-(0.001\text{M}), \text{Cl}^-(0.3\text{M}) | \text{Ag} | \text{AgCl}$ محلول الاختبار | قطب مرجعي يمكن استخدام قطب الفلوريد مع قطب مرجعي كالوميل قياسي وأي مقياس أس هيدروجيني حديث تقريباً يحتوي على مقياس مليفولت موسع. تحتوي أقطاب الكالوميل على الزئبق المعدني والمذاب؛ لذلك، تخلص منها فقط في المواقع المعتمدة أو أعد تدويرها. لهذا السبب، يفضل القطب المرجعي Ag/AgCl . يقيس قطب الفلوريد نشاط أيون الفلوريد في المحلول بدلاً من التركيز. يعتمد نشاط أيون الفلوريد على القوة الأيونية الكلية للمحلول ودرجة الحموضة، وعلى أنواع معقدات الفلوريد. توفر إضافة محلول منظم مناسب خلفية قوة أيونية موحدة تقريباً، وتضبط درجة الحموضة، وتكسر المعقدات بحيث يقيس القطب التركيز بشكل فعال.
- **ب. التداخل (Interference):** يسرد الجدول $\text{F}^-:\text{I}-٤٥٠٠$ التداخلات الشائعة. يشكل الفلوريد معقدات مع العديد من الكاتيونات متعددة التكافؤ، وخاصة الألومنيوم والحديد. يعتمد مدى حدوث التعقيد على درجة الحموضة للمحلول، والمستويات النسبية للفلوريد، وأنواع التعقيد. ومع ذلك، فإن CDTA (حمض سيكلوهكسيلين ديامين رباعي الأسيتيك)، وهو أحد مكونات المحلول المنظم، سيعقد الكاتيونات المتداخلة بشكل تفضيلي ويطلق أيونات الفلوريد الحرة. يمكن تعقيد تركيزات الألومنيوم، وهو التداخل الأكثر شيوعاً، التي تصل إلى ٣.٠ ملغم/لتر بشكل تفضيلي. في المحلول الحمضي، يشكل F^- معقد $\text{HF} \times \text{HF}$ ضعيف التآين ولكن المحلول المنظم يحافظ على درجة حموضة أعلى من ٥ لتقليل تكوين فلوريد الهيدروجين. في المحلول القلوي، يمكن لأيون الهيدروكسيد أيضاً أن يتداخل مع استجابة القطب لأيون الفلوريد عندما يكون تركيز أيون الهيدروكسيد أكبر من عُشر تركيز أيون الفلوريد. عند درجة الحموضة التي يحافظ عليها المحلول المنظم، لا يحدث تداخل الهيدروكسيد. تستخدم الفلوروبورات على نطاق واسع في العمليات الصناعية. تتحلل المحاليل المخففة من الفلوروبورات أو حمض الفلوروبوريك لتطلق أيون الفلوريد، ولكن في المحاليل المركزة، كما في نفايات الطلاء الكهربائي، لا يحدث التحلل المائي بشكل كامل. قم بتقطير هذه العينات أو قم بقياس الفلوروبورات باستخدام قطب انتقائي للفلوروبورات. قم أيضاً بتقطير العينة إذا تجاوز تركيز المواد الصلبة المذابة ١٠٠٠٠ ملغم/لتر.

٢-الأجهزة والأدوات Apparatus

- أ. مقياس الأس الهيدروجيني ذو النطاق الموسع أو الرقمي أو مقياس الأيونات الانتقائي (-Expanded scale or digital pH meter or ion-selective meter).
- ب. قطب مرجعي من نوع الغلاف (Sleeve-type reference electrode): لا تستخدم الأقطاب المرجعية ذات طرف الألياف لأنها تظهر سلوكًا غير منتظم في المحاليل المخففة جدًا.
- ج. قطب الفلوريد (Fluoride electrode).
- د. محرك مغناطيسي (Magnetic stirrer)، مع قضيب تحريك مغطى بـ TFE.
- هـ. مؤقت (Timer).

٣. الكواشف (Reagents)

- أ. محلول الفلوريد القياسي (Stock fluoride solution): أذب ٢٢١.٠ ملغم من فلوريد الصوديوم اللامائي، NaF، في الماء المقطر وخفف إلى ١٠٠٠ مل؛ ١.٠٠ مل = ١٠٠ ملغم F-.
- ب. محلول الفلوريد القياسي (Standard fluoride solution): خفف ١٠٠ مل من محلول الفلوريد القياسي إلى ١٠٠٠ مل بالماء المقطر؛ ١.٠٠ مل = ١٠.٠ ملغم F-.
- ج. محلول منظم الفلوريد (Fluoride buffer): ضع حوالي ٥٠٠ مل من الماء المقطر في كأس سعة ١ لتر وأضف ٥٧ مل من حمض الأسيتيك الجليدي، ٥٨ جم NaCl، و ٤.٠ جم حمض ١،٢-سيكلوهكسيلين ديامين رباعي الأسيتيك (CDTA). حرك حتى يذوب. ضع الكأس في حمام مائي بارد وأضف ببطء ٦ N NaOH (حوالي ١٢٥ مل) مع التحريك، حتى يصبح الرقم الهيدروجيني بين ٥.٣ و ٥.٥. انقل إلى قارورة حجمية سعة ١ لتر وأضف الماء المقطر إلى العلامة. هذا المحلول المنظم، بالإضافة إلى نسخة أكثر تركيزًا، متاح تجاريًا. عند استخدام المحلول المنظم المركز، اتبع تعليمات الشركة المصنعة.

٤. الإجراء (Procedure)

- أ. معايرة الجهاز (Instrument calibration): لا يلزم إجراء تعديل كبير لأي جهاز عادةً لاستخدام الأقطاب الكهربائية في نطاق ٠.٢ إلى ٢.٠ ملغم F-/لتر. بالنسبة لتلك الأجهزة التي يكون فيها الصفر في مركز المقياس، اضبط عنصر التحكم في المعايرة بحيث يقرأ معيار ١.٠ ملغم F-/لتر عند الصفر المركزي (١٠٠ مللي فولت) عندما يكون المقياس في وضع النطاق الموسع. لا يمكن القيام بذلك على بعض المقاييس التي لا تحتوي على عنصر تحكم في معايرة الملي فولت. لاستخدام مقياس الأيونات الانتقائي، اتبع تعليمات الشركة المصنعة.
- ب. تحضير معايير الفلوريد (Preparation of fluoride standards): قم بإعداد سلسلة من المعايير عن طريق تخفيف ٥.٠، ١٠.٠، و ٢٠.٠ مل من محلول الفلوريد القياسي بالماء المقطر إلى ١٠٠ مل بالماء المقطر. هذه المعايير تعادل ٠.٥، ١.٠، و ٢.٠ ملغم F-/لتر.
- ج. معالجة المعايير والعينة (Treatment of standards and sample): في كؤوس سعة ١٠٠ مل أو حاويات أخرى مناسبة، أضف بواسطة ماصة حجمية من ١٠ إلى ٢٥ مل من المعيار أو العينة. اجعل المعايير والعينة في نفس درجة الحرارة، ويفضل أن تكون درجة حرارة الغرفة. أضف حجمًا متساويًا من المحلول المنظم. يجب أن يكون الحجم الكلي كافيًا لعمر الأقطاب الكهربائية والسماح بتشغيل قضيب التحريك.

• **د. القياس باستخدام القطب الكهربائي (Measurement with electrode):** اغمر الأقطاب الكهربائية

في كل من محاليل معيار الفلوريد وقم بقياس الجهد المتولد أثناء التحريك على محرك مغناطيسي. تجنب التحريك قبل غمر الأقطاب الكهربائية لأن الهواء المحبوس حول البلورة يمكن أن ينتج عنه قراءات خاطئة أو تقلبات في الإبرة. اترك الأقطاب الكهربائية في المحلول لمدة ٣ دقائق (أو حتى تصبح القراءة ثابتة) قبل أخذ قراءة الملي فولت النهائية. طبقة من المواد العازلة بين المحرك والكأس تقلل من تسخين المحلول. اسحب الأقطاب الكهربائية، اشطفها بالماء المقطر، وجففها بين القراءات. (تحذير: التجفيف قد يسمم القطب إذا لم يتم القيام به بلطف). كرر القياسات مع العينات.

- عند استخدام مقياس الأس الهيدروجيني ذي النطاق الموسع أو مقياس الأيونات الانتقائي، قم بإعادة معايرة القطب الكهربائي بشكل متكرر عن طريق التحقق من قراءة الجهد لمعيار ١.٠٠ ملغم F- /لتر وضبط عنصر التحكم في المعايرة، إذا لزم الأمر، حتى يقرأ المقياس كما كان من قبل.
- إذا لم يتم استخدام جهاز قراءة مباشرة، ارسم قياس الجهد لمعايير الفلوريد مقابل التركيز على ورق رسم بياني شبه لوغاريتمي ذي دورتين. ارسم ملغم F- /لتر على المحور اللوغاريتمي (الترتيب)، مع أقل تركيز في أسفل الرسم البياني. ارسم الملي فولت على المحور السيني. من قياس الجهد لكل عينة، اقرأ تركيز الفلوريد المقابل من المنحنى القياسي.
- يمكن استبدال طريقة الإضافات المعروفة بطريقة المعايرة الموصوفة. اتبع تعليمات الشركة المصنعة للجهاز.
- قد تتطلب مقاييس الأيونات الانتقائية استخدام إجراء معدل قليلاً، مثل تحضير معايير ١.٠٠ و ١٠.٠ ملغم F- /لتر أو تركيز آخر. اتبع تعليمات الشركة المصنعة. غالباً ما يتم توفير المعايير التجارية، المخففة بالفعل بالمحلول المنظم، مع المقياس. تحقق من تركيز الفلوريد المعلن لهذه المعايير عن طريق مقارنتها بالمعايير التي أعدها المحلل.

• **٥. الحسابات (Calculation)**

$$\text{mg F}^-/\text{L} = \frac{\mu\text{g F}^-}{\text{mL sample}}$$

- بشكل عام، لا يلزم إجراء حسابات مباشرة عند استخدام مقياس الأيونات الانتقائي. تقرأ الأجهزة مباشرة تركيز الفلوريد. إذا تم استخدام مقياس الأس الهيدروجيني ذي النطاق الموسع، فسيتم قراءة تركيز الفلوريد من المنحنى القياسي.

• **٦. الدقة والتحيز (Precision and Bias)**

- تم تحليل عينة اصطناعية تحتوي على ٠.٨٥٠ ملغم F- /لتر في الماء المقطر في ١١١ مختبراً باستخدام طريقة القطب الكهربائي، بانحراف معياري نسبي قدره ٣.٦٪ وخطأ نسبي قدره ٠.٧٪.
- تم تحليل عينة اصطناعية ثانية تحتوي على ٠.٧٥٠ ملغم F- /لتر، ٢.٥ ملغم (NaPO3)6 /لتر، و ٣٠٠ ملغم كلوية/لتر مضافة كـ NaHCO3، في ١١١ مختبراً باستخدام طريقة القطب الكهربائي، بانحراف معياري نسبي قدره ٤.٨٪ وخطأ نسبي قدره ٠.٢٪.
- تم تحليل عينة اصطناعية ثالثة تحتوي على ٠.٩٠٠ ملغم F- /لتر، ٠.٥٠٠ ملغم Al /لتر، و ٢٠٠ ملغم

SO42- /لتر في ١٣ مختبراً باستخدام طريقة القطب الكهربائي، بانحراف معياري نسبي قدره ٢.٩٪ وخطاً نسبي قدره ٤.٩٪.

المصطلحات الهامة (Key Terms):

المصطلح الإنجليزي	المصطلح العربي
Ion-Selective Electrode	قطب انتقائي للأيونات
Fluoride Electrode	قطب الفلوريد
Lanthanum Fluoride (LaF3)	فلوريد اللانثانوم
Calomel Electrode	قطب كالوميل
Ag/AgCl Electrode	قطب Ag/AgCl
Ion Activity	نشاط الأيونات
Cyclohexylenediaminetetraacetic Acid (CDTA)	حمض سيكلوهكسيلين ديامين رباعي الأسيتيك
Instrument calibration	معايرة الجهاز
Known-additions method	الإضافات المعروفة
Selective-ion meters	مقياس الأيونات الانتقائي
Sodium fluoride (NaF)	فلوريد الصوديوم
Glacial acetic acid	حمض الأسيتيك الجليدي
Sodium chloride (NaCl)	كلوريد الصوديوم
Sodium hydroxide (NaOH)	هيدروكسيد الصوديوم
Fluoride (F ⁻)	الفلوريد
Electrode method	القطب الكهربائي
Relative standard deviation	الانحراف المعياري النسبي
Relative error	الخطأ النسبي
Sodium polymetaphosphate ((NaPO ₃) ₆)	بولي ميتافوسفات الصوديوم
Sodium bicarbonate (NaHCO ₃)	بيكربونات الصوديوم

٧. المراجع (Bibliography)

- USEPA "Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes", Ohio, 1983 (Method 340.2).
- "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater", 23rd Edition, American Public Health Association (APHA), Washington 2017 (Method 4500-F (C) Solid).
- FRANT, M.S & J.W. ROSS, JR. 1968. Use of total ionic strength adjustment buffer for electrode determination of fluoride in water supplies. Anal. Chem. 40:1169.
- HARWOOD, J.E. 1969. The use of an ion-selective electrode for routine analysis of water samples. Water Res. 3:273.

٣٠.٩ تجربة: تحديد الفلور في الماء DETERMINING FLUORIDE IN WATER

تحليل الحقن التدفقي باستخدام القطب الانتقائي للأيونات (مقترح)

4500-F⁻ G. Ion-Selective Electrode Flow Injection Analysis (PROPOSED)

المرجع : الطريقة القياسية رقم (G.) 4500-F⁻ (Ion

١. مناقشة عامة (General Discussion)

- أ. المبدأ (Principle): يتم تحديد الفلوريد بطريقة قياس الجهد باستخدام قطب فلوريد انتقائي مدمج في خلية تدفق. يتكون قطب الفلوريد من بلورة فلوريد اللانثانوم التي يتولد عبرها جهد بواسطة أيونات الفلوريد. خلية المرجع هي خلية $Ag/AgCl/Cl^-$. وصلة المرجع هي من نوع وصلة السائل الحلقي وتحيط بالبلورة الحساسة للفلوريد.
- ب. التداخلات (Interferences): قم بإزالة الجسيمات الكبيرة أو اللبيفية عن طريق ترشيح العينة من خلال الصوف الزجاجي. احتسب من التلوث من الكواشف والماء والأواني الزجاجية وعملية حفظ العينة. تتداخل الكاتيونات متعددة التكافؤ Si^{4+} ، Al^{+3} ، و Fe^{+3} عن طريق تكوين معقدات مع الفلوريد. كجزء من كاشف المحلول المنظم، يتم إضافة حمض ١،٢-سيكلوهكسيلين ديامين رباعي الأسيتيك (CDTA) لتعقيد هذه الكاتيونات بشكل تفضيلي وإزالة هذا التداخل عندما لا تتجاوز هذه التركيزات ٣.٠ ملغم Al^{+3} /لتر و ٢٠ ملغم Fe^{+3} /لتر.

- تتم إزالة بعض المواد المتداخلة عن طريق التقطير؛ راجع القسم F-B-٤٥٠٠. عينات مياه الشرب لا تتطلب عمومًا تقطير العينة.

٢-الأجهزة والأدوات Apparatus

- معدات تحليل الحقن التدفقي تتكون من:
 - أ. صمام حقن FIA مع حلقة عينة أو ما يعادلها (FIA injection valve with sample loop or equivalent).
 - ب. مضخة تناسب متعددة القنوات (Multichannel proportioning pump).
 - ج. مشعب FIA (الشكل ١) مع سخان الأنابيب و خلية تدفق القطب الانتقائي (FIA manifold with tubing heater and ion-selective electrode flow cell). في الشكل 1 تظهر معدلات التدفق النسبية فقط. يتم إعطاء أحجام الأنابيب كمثال فقط؛ يمكن تقليلها بشكل متناسبي. استخدم أنابيب المشعب من مادة خاملة مثل TFE.
 - د. قطب انتقائي للأيونات مدمج (Combination ion-selective electrode).
 - نظام التحكم في صمام الحقن واكتساب البيانات (Injection valve control and data acquisition system).

نطاق التركيز المطلوب، باستخدام المحلول القياسي (الفقرة d³)، والتخفيف بالماء. لا يمكن تحضير معيار فارغ أو تركيز صفري لهذه الطريقة لأنه سيعطي استجابة غير محددة من قطب الفلوريد.

٤. الإجراء (Procedure)

- قم بإعداد مشعب مكافئ للمشعب الموجود في الشكل ١ واتبع الطريقة المقدمة من الشركة المصنعة أو إجراء التشغيل القياسي للمختبر لهذه الطريقة.

٥. الحسابات (Calculations)

- قم بإعداد منحنيات قياسية عن طريق رسم استجابة القطب الكهربائي للمعايير التي تمت معالجتها عبر المشعب مقابل تركيز الفلوريد. ستعطي المعايير التي تزيد عن ١.٠ ملغم F⁻/لتر قممًا موجبة، وستعطي المعايير التي تقل عن ١.٠ ملغم F⁻/لتر قممًا سالبة، ومعيار ١.٠ ملغم F⁻/لتر الذي له نفس تركيز الناقل لن يعطي قمة. يعطي منحنى المعايرة توافقًا جيدًا مع متعدد الحدود من الدرجة الثانية.
- ليس من الضروري رسم الاستجابة مقابل لوغاريتم [F⁻]؛ إذا تم ذلك، فسيظل منحنى المعايرة متعدد الحدود من الدرجة الثانية لأن هناك تأثيرًا حركيًا يعتمد على التركيز في نظام قطب التيار المتدفق.

المصطلحات الهامة (Key Terms):

٦. الدقة والتحيز (Precision and Bias)

- لم يتم تقطير العينات المستخدمة في الدراسات الموصوفة أدناه.
- أ. الاسترداد والانحراف المعياري النسبي (Recovery and relative standard deviation): تردد نتائج دراسات المختبر الواحد مع مختلف المصفوفات في الجدول ٤٥٠٠-F--II.
- ب. حد الكشف الأدنى (MDL): تم استخدام حلقة عينة ٣٩٠ مل في الطريقة الموصوفة أعلاه. تم تشغيل عشر نسخ متماثلة لمعيار ١.٠ ملغم F⁻/لتر للحصول على حد كشف أدنى قدره ٠.٠٢ ملغم F⁻/لتر.
- ج. الدقة (Precision): أعطت عشر معايير متماثلة من ٢.٠ ملغم F⁻/لتر نسبة انحراف معياري نسبي قدرها ٠.٥٪.

الجدول (١): نتائج دراسات مختبر واحد مع المصفوفات المختارة

TABLE 1:II. RESULTS OF SINGLE-LABORATORY STUDIES WITH SELECTED MATRICES

المصفوفة	عينة/بلانك محددة	إضافة معروفة (ملغم F ⁻ /لتر)	الاسترداد(%)	الانحراف المعياري النسبي(%)
مياه الصرف الصحي الداخلة لمحطة معالجة مياه الصرف الصحي	عينة مرجعية	-	101	-
	بلانك	1.0	91	-
		2.0	97	-
	الموقع أ	0	-	4.8
		1.0	93	-
		2.0	82	-
	الموقع ب	0	-	6.4

-	96	1.0		
-	86	2.0		
15	-	0	الموقع ج	
-	99	1.0		
-	86	2.0		
-	103	-	عينة مرجعية	مياه الصرف الصحي الخارجة لمحطة معالجة مياه الصرف الصحي
-	97	1.0	بلانك	
-	97	2.0		
غير قابل للكشف (ND)	-	0	الموقع أ	
-	غير قابل للكشف (ND)	1.0		
-	غير قابل للكشف (ND)	2.0		
<0.1	-	0	الموقع ب	
-	80	1.0		
-	78	2.0		
<0.1	-	0	الموقع ج	
-	93	1.0		
-	91	2.0		
-	99	-	عينة مرجعية	راشح المدافن
-	87	1.0	بلانك	
-	88	2.0		
13	-	0	الموقع أ	
-	74	1.0		
-	68	2.0		
10	-	0	الموقع ب	
-	68	1.0		
-	73	2.0		
32	-	0	الموقع ج	
-	66	1.0		
-	79	2.0		

ملاحظات:

- ND (غير قابل للكشف): يشير إلى أن الفلوريد لم يكن قابلاً للكشف في العينة.
- عينة مرجعية: عينة ذات تركيز فلوريد معروف تستخدم للتحقق من دقة الطريقة.
- فارغة: عينة لا تحتوي على فلوريد تستخدم للتحقق من التلوث.
- المواقع أ، ب، ج: تشير إلى مواقع مختلفة تم أخذ العينات منها.
- إضافة معروفة: كمية الفلوريد المضافة إلى العينة لتقييم الاسترداد.
- الاسترداد: النسبة المئوية للفلوريد المضاف الذي تم استرداده في التحليل.
- الانحراف المعياري النسبي: مقياس لدقة الطريقة (كلما كان أقل، كانت الدقة أفضل).
- عينة مراقبة الجودة من وكالة حماية البيئة الأمريكية: ١.٨١ ملغم F-/لتر.
- تم التحديد في نسختين: يشير إلى أن كل تحليل تم إجراؤه مرتين.
- العينات بدون إضافات معروفة تم تحديدها أربع مرات؛ العينات ذات الإضافات المعروفة تم تحديدها في نسختين: يوضح عدد مرات إجراء التحليل لكل نوع من العينات.
- الفرق النموذجي بين النسختين للوارد ٥%، للخارج ٦%: يشير إلى التباين النموذجي في النتائج بين النسختين.
- متوسط التركيز ٠.١٨ ملغم F-/لتر: يشير إلى متوسط تركيز الفلوريد في جميع المواقع.

- جميع المواقع كان متوسط تركيزها 0.2 F- ملغم /لتر: يشير إلى أن متوسط تركيز الفلوريد في جميع المواقع كان أقل من 0.2 F- ملغم /لتر.

تحليل الجدول:

- يوضح الجدول نتائج دراسة مختبر واحد لتقييم استرداد الفلوريد ودقة طريقة التحليل في ثلاث مصفوفات مختلفة: مياه الصرف الصحي الداخلة، مياه الصرف الصحي الخارجة، وراشح المدافن.
- يختلف الاسترداد والانحراف المعياري النسبي بين المصفوفات والمواقع المختلفة، مما يشير إلى تأثير المصفوفة على دقة الطريقة.
- بشكل عام، كان الاسترداد جيدًا في مياه الصرف الصحي الداخلة والخارجة، ولكنه كان أقل في رشح المدافن.
- كان الانحراف المعياري النسبي منخفضًا في معظم الحالات، مما يشير إلى دقة جيدة للطريقة.
- يوضح الجدول أهمية استخدام العينات المرجعية والفارغة للتحقق من دقة الطريقة وتحديد التلوث.
- يوضح الجدول أيضًا أهمية إجراء التحليل في نسخ متعددة لتقييم التباين في النتائج.

المصطلحات الهامة (Key Terms):

المصطلح الإنجليزي	المصطلح العربي
Ion-Selective Electrode Flow Injection Analysis (PROPOSED)	تحليل الحقن التدفقي باستخدام القطب الانتقائي للأيونات (مقترح)
Potentiometrically	قياس الجهد
Combination fluoride-selective electrode	قطب فلوريد انتقائي مدمج
Lanthanum fluoride crystal	بلورة فلوريد اللانثانوم
Ag/AgCl/Cl- reference cell	خلية مرجعية -Ag/AgCl/Cl-
Annular liquid-junction	وصلة السائل الحلقي
Flow Injection Analysis (FIA)	تحليل الحقن التدفقي
Interferences	التداخلات
Glass wool	الصوف الزجاجي
Polyvalent cations	الكاتيونات متعددة التكافؤ
1,2-cyclohexylenediaminetetraacetic acid (CDTA)	حمض ١،٢-سيكلوهكسيلين ديامين رباعي الأسيتيك
Distillation	التقطير
Flow injection analysis equipment	معدات تحليل الحقن التدفقي
FIA injection valve	صمام حقن FIA
Sample loop	حلقة عينة
Multichannel proportioning pump	مضخة تناسب متعددة القنوات
FIA manifold	مشعب FIA
Tubing heater	سخان الأنابيب
Ion-selective electrode flow cell	خلية تدفق القطب الانتقائي
Combination ion-selective electrode	قطب انتقائي للأيونات مدمج
Injection valve control and data acquisition system	نظام التحكم في صمام الحقن واكتساب البيانات

Manifold tubing	أنابيب المشعب
Polytetrafluoroethylene	TFE
Reagent water	ماء الكاشف
Degas	إزالة الغاز
Carrier	الناقل
Buffer	المحلول المنظم
Glacial acetic acid	حمض الأسيتيك الجليدي
Sodium hydroxide (NaOH)	هيدروكسيد الصوديوم
Sodium chloride (NaCl)	كلوريد الصوديوم
Electrode conditioning solution	محلول تكييف القطب الكهربائي
Stock fluoride standard	محلول الفلوريد القياسي
Sodium fluoride (NaF)	فلوريد الصوديوم
Standard fluoride solutions	محاليل الفلوريد القياسية
Standard operating procedure	إجراء التشغيل القياسي
Quality control	مراقبة الجودة
Standard curves	المنحنيات القياسية
Calibration curve	منحنى المعايرة
Second-order polynomial	متعدد الحدود من الدرجة الثانية
Log	سجل
Kinetic effect	التأثير الحركي
Precision and Bias	الدقة والتحيز
Recovery	الاسترداد
Relative standard deviation (RSD)	الانحراف المعياري النسبي
Method detection limit (MDL)	حد الكشف الأدنى
Precision	الدقة

amin Noaman
aminnoaman93@gmail.com

٧. المراجع (Bibliography)

- “Standard Methods for Examination of Water and Wastewater”, 23rd Edition, American Public Health Association (APHA), Washington 2017 (Method 4500-F (G)).

٣٠.١٠ تجربة: : طريقة المعايرة الجهدية لتحديد تركيز اليود في الماء 4500-I C. Amperometric Titration Method

المرجع : الطريقة القياسية رقم (4500-I C)

المعايرة الجهدية (Potentiometric Titration) هي تقنية تُستخدم لتحديد تركيز اليود في الماء باستخدام قياس فرق الجهد الكهربائي أثناء عملية المعايرة. أهمية هذه الطريقة

- دقيقة وحساسة، حيث يمكنها قياس تركيزات منخفضة جدًا من اليود.
- أكثر دقة من المعايرة التقليدية بالنشا، حيث لا تعتمد على التغير اللوني فقط.
- تُستخدم في تحليل مياه الشرب والمياه الصناعية والمياه البحرية لتحديد تركيز اليود.

المناقشة العامة: (General Discussion)

تُعد طريقة المعايرة الجهدية (Amperometric Titration Method) لتحديد اليود (Iodine) تعديلًا لطريقة المعايرة الجهدية للكلور المتبقي (Amperometric Method for Residual Chlorine). إذا كان تركيز بقايا اليود (Iodine Residuals) أعلى من ٧ ملغ/لتر، فمن الأفضل استخدام عينات أصغر أو إجراء عملية التخفيف (Dilution) قبل القياس.

- في معظم الحالات، تمثل نتائج المعايرة اليود الحر (Free Iodine) لأن اليود المرتبط (Combined Iodine) نادرًا ما يكون موجودًا.

المبدأ: Principle

- نفس مبدأ المعايرة الجهدية المستخدم لتحديد الكلور المتبقي (Principle of the Amperometric Method for Total Residual Chlorine) ينطبق على تحديد بقايا اليود (Residual Iodine Determination).
- يتم تحديد اليود (Iodine) باستخدام محلول منظم بدرجة حموضة ٤.٠ (Buffer Solution, pH 4.0) ومحلول يوديد البوتاسيوم (Potassium Iodide - KI Solution). يجب الحفاظ على درجة الحموضة عند ٤.٠، حيث:
- عند درجة حموضة أقل من ٣.٥، تتداخل الأشكال المؤكسدة للمنغنيز (Oxidized Forms of Manganese).
- عند درجة حموضة أكبر من ٤.٥، يكون التفاعل غير كمي (Not Quantitative).
- إضافة اليوديد (KI) تحسن من وضوح نقطة النهاية (Sharpness of the End Point).

التداخلات: (Interference)

- يتداخل الكلور الحر (Free Chlorine) والمواد الأخرى المذكورة في القسم ٤٥٠٠ Cl.D.1b مع تحديد اليود (Iodine Determination).

2. الأجهزة (Apparatus) :

الأجهزة المستخدمة في طريقة المعايرة الجهدية للكشف عن اليود في الماء

1. جهاز قياس الجهد (Potentiometer) أو مقياس الأس الهيدروجيني (pH/mV Meter)

- يُستخدم لقياس فرق الجهد الكهربائي أثناء المعايرة.
- بعض أجهزة قياس الأس الهيدروجيني (pH Meter) تحتوي على وضع قياس فرق الجهد (mV Mode)، مما يسمح باستخدامها في المعايرة الجهدية.

2. قطب كهربائي انتقائي لليود (Iodide-Selective Electrode, ISE) أو قطب بلاتيني (Platinum Electrode)

- يستخدم قطب انتقائي لأيونات اليود (ISE) لقياس التغيرات في تركيز أيونات اليود أثناء المعايرة.
- يمكن أيضًا استخدام قطب بلاتيني مشترك مع قطب مرجعي للكشف عن التغيرات في فرق الجهد.

3. قطب مرجعي (Reference Electrode)

- عادةً ما يكون قطب كالوميل مشبع (Saturated Calomel Electrode, SCE) أو قطب كلوريد

الفضة (Ag/AgCl Electrode).

- يوفر إشارة ثابتة لمقارنة الجهد المقاس بواسطة القطب العامل ISE أو البلاتيني.

4. قادوس المعايرة (Burette) أو محلل المعايرة الأوتوماتيكي (Titration Analyzer)

- يحتوي على محلول ثيوسلفات الصوديوم ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) المعروف بدوره في اختزال اليود (I_2) إلى أيوديد (I^-).

- يمكن استخدام قادوس زجاجي يدوي أو نظام معايرة أوتوماتيكي للحصول على نتائج أكثر دقة.

5. دورق معايرة (Titration Beaker) مع محرك مغناطيسي (Magnetic Stirrer)

- يحتوي على العينة المائية التي يتم تحليلها.
- يتم تقليب المحلول بواسطة محرك مغناطيسي لضمان خلط جيد أثناء المعايرة.

6. مصدر للغاز الخامل (اختياري) مثل الأرجون أو النيتروجين

- يُستخدم في بعض الطرق لطرد الأكسجين المذاب من العينة لمنع تداخل الأكسدة الهوائية مع النتائج.



صورة مرئية توضح الطريقة

3. الكواشف: (Reagents)

- باستثناء محلول الفوسفات المنظم (Phosphate Buffer Solution, pH 7.0) ، جميع الكواشف المدرجة في القسم ٤٥٠٠ -Cl.D.3 لتحديد الكلور المتبقي مطلوبة.
- محلول أكسيد فينيل أرسين القياسي (Standardized Phenylarsine Oxide Solution) حيث 1 مل = ١ ملغ كلور/لتر لعينة ٢٠٠ مل (يعادل 3.58 ملغ يود ك- I_2 مل لعينة ٢٠٠ مل).

4. الإجراء: (Procedure)

أ. حجم العينة (Sample Volume) :

- اختر حجم العينة بحيث لا يتطلب أكثر من ٢ مل من محلول أكسيد فينيل أرسين للمعايرة.
- إذا كان تركيز اليود ≥ ٧ ملغ/لتر → استخدم حجم عينة ٢٠٠ مل.
- إذا كان تركيز اليود > 7 ملغ/لتر → استخدم حجم عينة ١٠٠ مل أو أقل، وقم بتخفيفها إلى ٢٠٠ مل بالماء.

ب. تحديد اليود الحر: (Free Iodine Determination)

١. أضف 1 مل من محلول يوديد البوتاسيوم (KI Solution) إلى العينة.
٢. أضف 1 مل من محلول الأسيتات المنظم بدرجة حموضة ٤.٠ (Acetate Buffer, pH 4.0 Solution).
٣. قم بمعايرة العينة (Titrate the Sample) باستخدام محلول أكسيد فينيل أرسين (Phenylarsine Oxide Titrant) حتى نقطة النهاية (End Point) كما هو موضح في القسم ٤٥٠٠ -Cl.D.4.

الإجراء المختصر للمعايرة الجهدية لليود في الماء

- أ. توضع العينة في ورق المعايرة وتُحرك باستخدام محرك مغناطيسي.
- ب. يتم غمر قطب قياس الجهد والقطب المرجعي في العينة.
- ج. يُضاف محلول ثيوسلفات الصوديوم ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) تدريجيًا من قاروس المعايرة.
- د. يتم تسجيل فرق الجهد (mV) بعد كل إضافة باستخدام جهاز قياس الجهد.
- هـ. يتم تحديد نقطة التكافؤ عند حدوث تغير سريع في فرق الجهد، مما يشير إلى استهلاك كل اليود الموجود في العينة.
- و. يتم حساب تركيز اليود بناءً على حجم الثيوسلفات المستخدم حتى نقطة التكافؤ.

5. الحسابات: (Calculation)

يتم حساب تركيز اليود (Iodine Concentration) باستخدام المعادلة التالية:

$$\text{mg I as I}_2/\text{L} = \frac{A \times 3.58 \times 200}{\text{mL sample}}$$

حيث:

- $A =$ حجم محلول أكسيد أول أكسيد فينيل
- أرسين المستخدم في المعايرة (mL Phenylarsine Oxide Titration to the End Point).

6. المراجع: (Bibliography)

MARKS, H.C. & J.R. GLASS. 1942. A new method of determining residual chlorine. J. Amer. Water Works Assoc. 34:1227.

٢٠١١ تجربة: تقدير الكبريتيد بقطب الأيون الكهربائي الانتقائي في الماء

Estimation of sulfide using ion-selective electrophoresis in water

تقدير الكبريتيد بقطب الأيون الكهربائي الانتقائي: لغة الجهد الكهربائي في عالم الأيونات Sulfide Determination by Ion Selective Electrode: The Language of Electrical Potential in the Realm of Ions

في عصر التحليل الكيميائي الكهربائي (Electrochemical Analysis)، حيث يتم استغلال الخواص الكهربائية للمحاليل الأيونية للكشف عن تراكيز الأيونات، يبرز استخدام القطب الأيوني الكهربائي الانتقائي للكبريتيد (Sulfide Ion Selective Electrode, S^{2-} -ISE) كتقنية حديثة وقوية لتقدير تركيز أيون الكبريتيد المذاب في المياه بشكل مباشر وسريع. يعتمد هذا الجهاز المتطور على مبدأ العلاقة بين الجهد الكهربائي المتولد عبر غشاء انتقائي وبين نشاط (أو تركيز) أيون الكبريتيد في المحلول. إنها قصة تحويل التركيز الأيوني إلى إشارة كهربائية قابلة للقياس، حيث يصبح الجهد الكهربائي لغة جديدة للتعبير عن كمية الكبريتيد في العينة.

١-المبدأ Principle :

ترتبط جهود القطب الكهربائي الانتقائي لأيون الفضة/الكبريتيد (ISE) بنشاط أيون الكبريتيد. تتم إضافة كاشف قلوي مضاد للأكسدة (AAR) إلى العينات والمعايير لمنع أكسدة الكبريتيد بواسطة الأكسجين ولتوفير قوة أيونية ثابتة ودرجة الحموضة. يسمح استخدام AAR بالمعايرة من حيث إجمالي تركيز الكبريتيد المذاب. يجب أن تكون جميع العينات والمعايير في نفس درجة الحرارة. يمكن قياس تركيزات الكبريتيد بين 0.032 مجم/لتر (1×10^{-6} م) و 100 مجم/لتر بدون تركيز مسبق. للتركيزات المنخفضة، التركيز المسبق ضروري.

٢-الأجهزة/الأدوات Apparatus/Instruments

- قطب الفضة/الكبريتيد Silver/sulfide electrode.
- القطب المرجعي مزدوج الوصلة Double-junction reference electrode .
- شرائط تلميع القطب Electrode polishing strips.
- مقياس الأس الهيدروجيني بمقياس فولت، قادر على دقة 0.1 متر فولت. تتوفر أجهزة قياس يمكن معايرتها في التركيز وإجراء حسابات الإضافات القياسية.
- خلية كهروكيميائية Electrochemical cell : اصنع خلية مناسبة من كوب سعة 150 مل وصفحة صلبة من البلاستيك (PVC أو الأكريليك) مع ثقب محفورة للسماح بإدخال الأقطاب الكهربائية وأنبوب لغسل مساحة الرأس بالنيتروجين. وبدلاً من ذلك، يمكن شراء خلية بولاروغرافية مع أنبوب نقل الغاز.
- أنبوب تشتيت الغاز Gas dispersion tube: يُستخدم لإزالة الهواء من الماء لإعداد الكواشف والمعايير.
- المحرض المغناطيسي وقضيب التحريك Magnetic stirrer and stirring bar: استخدم قطعة من الستايروفوم أو الورق المقوى لعزل الخلية عن المحرض المغناطيسي.

الأجهزة والأدوات: نظام دقيق للقياس الكهربائي - Apparatus and Instruments: A Precise System for Electrical

Measurement

يتطلب استخدام قطب أيون الكبريتيد الانتقائي نظاماً دقيقاً للقياس الكهربائي، يشمل:

- قطب الفضة/الكبريتيد الانتقائي (Silver/Sulfide Ion Selective Electrode): القطب الحساس لأيونات الكبريتيد.
- القطب المرجعي مزدوج الوصلة (Double-Junction Reference Electrode): لتوفير جهد مرجعي مستقر وتقليل تداخل الأيونات من محلول القطب المرجعي مع العينة.
- مقياس الأس الهيدروجيني/الفولت (pH/mV Meter): قادر على قياس الجهد بدقة تصل إلى ٠.١ مللي فولت. بعض الأجهزة الحديثة يمكن معايرتها مباشرة بوحدات التركيز وإجراء حسابات الإضافة القياسية.
- خلية كهروكيميائية (Electrochemical Cell): وعاء يحتوي على العينة والأقطاب الكهربائية. يمكن استخدام خلية خاصة مزودة بإمكانية غسل مساحة الرأس بالنيتروجين لمنع فقدان الكبريتيد.
- محرض مغناطيسي (Magnetic Stirrer): لتحريك العينة وضمان تجانسها. يجب عزل الخلية عن المحرض لتقليل تأثير الحرارة.

٣- الكواشف والمواد Reagents and Material

كاشف مضادات الأكسدة القلوية (AAR) Alkaline antioxidant reagent: إلى حوالي ٦٠٠ مل من ماء الكاشف منزوع الهواء (DRW) في دورق حجمي سعة ١ لتر، أضف ٨٠ جراماً من NaOH، و ٣٥ جراماً من حمض الأسكوربيك، و ٦٧ جراماً من Na₂H₂EDTA. المزج لحل وتمييع إلى ١ L. سيتراوح لون AAR الطازج من عديم اللون إلى الأصفر. تخزينها في زجاجة بنية اللون مغطاة بإحكام. ينبذ عندما يصبح المحلول بني اللون.

محلول *Lead per chlorate, 0.1 M*: يذاب 4.60 جم من كلورات الرصاص Pb(ClO₄)₂ · 3H₂O في ١٠٠ مل من الماء الكاشف. والقياس بواسطة المعايرة مع Na₂H₂EDTA. وبدلاً من ذلك، استخدم المحلول المتاح تجارياً مثل 0.1 M Pb(ClO₄)₂.

محلول مخزون الكبريتيد *Sulfide stock solution*: إذابة ٣.٧٥ جرام من Na₂S · 9H₂O وتخفيفه إلى ٥٠٠ مل سوف يعطي محلول مخزون منه ١.٠٠ مل = ١ ملجم S⁻². تمييع ١٣.٠ مل من ١.٠٠ ملجم S⁻² / مل من المخزون إلى ١٠٠.٠ مل مع AAR. بدلاً من ذلك، إضافة ٥٠٠ مل AAR و ١ جرام Na₂S · 9H₂O إلى دورق حجمي ١ لتر؛ تنوب. تخفيف إلى ١ لتر مع DRW. استخدم مياه البحر الاصطناعية منزوعة الهواء (DASW) أو 0.7M NaCl إذا تم تحديد تركيزات الكبريتيد في مياه البحر. توحيد محلول المخزون عن طريق المعايرة بـ 0.1MPb(ClO₄)₂ بالمصاصة ٥٠ مل من محلول مخزون كبريتيد في الخلية الكهروكيميائية. (استخدم ١٠ مل مع خلية بولاروغرافية صغيرة الحجم). أدخل قطب Ag/S والقطب المرجعي وقراءة الجهود الأولية. عاير بـ 0.1MPb(ClO₄)₂. دع جهود القطب الكهربائي تستقر وتسجل الجهود بعد كل إضافة. حدد موقع نقطة التكافؤ كما في القسم 4500-Cl-.D. و بدلاً من ذلك، قم بتحويل منحنى المعايرة إلى خطي ١ احسب الدالة F1 للنقاط قبل نقطة التكافؤ.

$$F1 = (V0 + V) 10^{E/m}$$

حيث:

V0 = حجم محلول المخزون، mL، V = volume of stock solution, mL

V = حجم المعايرة، mL، V = titrant volume, mL

E = الجهود، mV، و E = potential, mV, and

m = ميل منحنى المعايرة، وحدة mV/log . m = slope of calibration curve, mV/log unit

ارسم F1 كدالة لحجم المعايرة. استقراء لإيجاد التقاطع مع المحور السيني؛ وهذا هو، نقطة التكافؤ. احسب التركيز للكبريتيد في محلول المخزون من:

$$C = \frac{V_{eq} [Pb]}{V_0}$$

حيث:

C = تركيز الكبريتيد، ملغم/لتر، C = sulfide concentration, mg/L

V_{eq} = حجم التكافؤ، مل، V_{eq} = equivalence volume, mL

$[Pb]$ = تركيز الرصاص في محلول المعايرة، ملغم/لتر، و $[Pb]$ = concentration of Pb in titrant, mg/L, and

V_0 = حجم محلول المخزون، مل V_0 = volume of stock solution, mL

قم بتخزين محلول ستوكم **stockm solution** في زجاجة مغلقة بإحكام لمدة أسبوع أو أقل. يمكن أيضًا توحيد محلول المخزون بشكل يودومتري. تنبيه: تخزينها في غطاء الدخان.

محاليل الكبريتيد Sulfide standards : قم بإعداد معايرة الكبريتيد يوميًا عن طريق التخفيف التسلسلي للمخزون. أضف محلول AAR و $Zn(C_2H_3O_2)_2$ إلى ورق حتمي سعة ١٠٠ مل. أضف محاليل الكبريتيد و قم بتخفيف الحجم باستخدام DRW (أو DASW). قم بإعداد معيار واحد على الأقل بتركيز أقل من أدنى تركيز للعينة.

٤- طريقة التحليل Analytical Procedure

فحص أداء القطب الكهربائي ومعايرته يوميًا. التحقق من جهود القطب في مستوى كبريتيد كل ٢ ساعة. يعتمد الإجراء على تركيز الكبريتيد والوقت بين جمع العينات وتحديد الكبريتيد. إذا كان إجمالي تركيز الكبريتيد أكبر من ٠.٠٣ ملجم/لتر (١ × ١٠^{-٦} م) وكان التأخير الزمني بضع دقائق فقط، فيمكن تحديد الكبريتيد مباشرة. خلاف ذلك، يعجل ZnS وتصفية كما هو موضح في C. 4500-S²⁻.

التحقق من أداء القطب Check electrode performance : خذ بماصة ٥٠ مل AAR، 50 مل DWR، و ١ مل من محلول مخزون الكبريتيد في خلية القياس. ضع Ag/S والأقطاب الكهربائية المرجعية في المحلول واقرأ الجهود. أضف ١٠ مل من محلول المخزون واقرأ الجهود. يجب أن يكون التغير في الجهد -٢٨ ± ٢ mV إذا لم يكن الأمر كذلك، فاتبع إجراء استكشاف الأخطاء وإصلاحها في دليل القطب الكهربائي.

المعايرة والقياس: تحويل الجهد إلى تركيز - Calibration and Measurement: Converting Potential to Concentration

يتم تقدير تركيز الكبريتيد في العينات من خلال مقارنة جهد القطب المقاس في العينة مع منحنى معايرة (Calibration Curve). يتم إنشاء هذا المنحنى عن طريق قياس جهد القطب في سلسلة من المحاليل القياسية (Standard Solutions) ذات تراكيز معلومة من الكبريتيد. يتم رسم العلاقة بين جهد القطب ولوغاريتم تركيز الكبريتيد (عادةً ما تكون علاقة خطية في نطاق معين).

يمكن أيضًا استخدام طريقة الإضافة القياسية (Standard Addition Method) لتقدير تركيز الكبريتيد في العينات، خاصةً في المصفوفات المعقدة حيث قد تحدث تأثيرات المصفوفة (Matrix Effects). في هذه الطريقة، يتم قياس جهد القطب في العينة أولاً، ثم تُضاف كمية معلومة من محلول كبريتيد قياسي إلى العينة، ويُقاس الجهد مرة أخرى. من خلال الفرق في الجهد، يمكن حساب تركيز الكبريتيد الأصلي في العينة.

المعايرة Calibration :

ضع الأقطاب الكهربائية في المحلول القياسي الأكثر تخفيفاً ولكن استخدم معايير المعايرة التي تضع بين قوسين تركيزات الكبريتيد في العينات. سجل الجهود عندما يكون معدل التغيير أقل من ٠.٣ متر فولت/دقيقة (قد يستغرق هذا ما يصل إلى ٣٠ دقيقة لتركيزات الكبريتيد المنخفضة جداً، أي أقل من ٠.٠٣ ملجم/لتر). اشطف الأقطاب الكهربائية، ثم جففها بمندبل، ثم اقرأها جهود المستوى الأعلى التالي. بالنسبة لجهاز قياس يمكن معايرته مباشرة من حيث التركيز، اتبع إرشادات الشركة المصنعة. بالنسبة للعدادات الأخرى، قم برسم الجهود كدالة للوغاريتم (القاعدة ١٠) لتركيز الكبريتيد. بالنسبة للجهود الموجودة في النطاق الخطي، قم بحساب المنحدر وتقاطع الجزء الخطي من معدل المعايرة.

تحديد الكبريتيد بالمقارنة مع منحنى المعايرة، بدون ترسيب ZnS

Sulfide determination by comparison with calibration curve, no ZnS precipitation

أضف ٤٠ مل AAR، 0.15 مل (٣ قطرات) من خلات الزنك، وعينة ٥٠ مل إلى دورق حجمي ١٠٠ مل. وتميع إلى ١٠٠ مل مع AAR. تصب في الخلية الكهروكيميائية وأدخل الأقطاب الكهربائية. سجل الجهود عندما يكون معدل التغيير أقل من ٠.٣ مللي فولت/دقيقة. قراءة تركيز الكبريتيد من منحنى المعايرة. بدلاً من ذلك، للجهود في النطاق الخطي، حساب تركيز الكبريتيد من:

$$ST_{\text{Tot}} = 10^{(E-b)/m}$$

حيث:

E = جهود القطب و E = electrode potential

B و m هما تقاطع وانحدار منحنى المعايرة. B and m are the intercept and slope of the calibration curve

وبالنسبة لجهاز القياس يمكن معايرته مباشرةً من حيث التركيز، اتبع إرشادات الشركة المصنعة.

تحديد الكبريتيد بالمقارنة مع منحنى المعايرة، مع ترسيب ZnS:

Sulfide determination by comparison with calibration curve, with ZnS precipitation:

ضع المرشح مع راسب ZnS في كوب سعة ١٥٠ مل يحتوي على قضيب تحريك. اغسل زجاجة العينة بـ ٥٠ مل AAR و ٢٠ مل DRW واسكب الغسلات في الدورق. حركه حتى يذوب الراسب. قم بإزالة الفلتر بالملقط أثناء شطفه في الدورق مع الحد الأدنى من DRW. نقل كميا إلى دورق حجمي ١٠٠ مل وتمييع لوضع علامة على DRW. تصب في الخلية الكهروكيميائية وتوضع الأقطاب الكهربائية في المحلول. قياس الجهود كما ذكر أعلاه. حساب تركيز الكبريتيد (أعلاه).

تحديد الكبريتيد عن طريق الإضافة القياسية مع أو بدون ترسيب ZnS:

Sulfide determination by standard addition with or without ZnS precipitation:

قياس جهود القطب Ag/S-ISE كما في الفقرات أعلاه. أضف محلول مخزون الكبريتيد وقياس الإمكانيات مرة أخرى. حساب تركيز الكبريتيد على النحو التالي:

$$Co = \frac{fCS}{(1+f)10^{(E_s - E_o)/m} - 1}$$

حيث :

Co and Cs = sulfide concentrations in sample and known addition,

Co و Cs = تركيزات الكبريتيد في العينة والإضافة المعروفة،

Eo and Es = potentials measured for sample and known addition,

Eo و Es = الإمكانيات المقاسة للعينة والإضافة المعروفة،

m = slope of calibration curve

m = ميل منحنى المعايرة (approximately 28)

(approximately 28 mV/log S²⁻ and

mV/log S²⁻

f = ratio of known-addition volume to sample volume.

f = نسبة حجم الإضافة المعروفة إلى حجم العينة.

إذا كان لا يمكن تحليل العينات على الفور، والحفاظ على كبريتيد المذاب بالترسيب مع خلاص الزنك.	قد تؤدي التغيرات في درجات الحرارة إلى انحراف الإمكانيات إما لأعلى أو لأسفل. لذلك، دع المعايير والعينات تصل إلى نفس درجة الحرارة.	قد تتسبب أكسدة الكبريتيد في انحراف القراءات المحتملة في اتجاه تقليل التركيز، أي إلى قيم أكثر إيجابية. قم بمسح سطح العينات والمعايير بالنيتروجين لتقليل الاتصال بالأكسجين الجوي لإجراء قياسات منخفضة المستوى.	قد تتداخل المواد الدبالية مع قياسات Ag/S-ISE. بالنسبة للمياه شديدة اللون (تركيز عالي من المواد الدبالية)، استخدم طريقة الإضافات القياسية للتحقق من النتائج. يتأكسد الكبريتيد بواسطة الأكسجين المذاب.

Interferences التداخلات

المعايرة والتحقق من الأداء: ضمان دقة القياس - Calibration and Performance Check: Ensuring

Measurement Accuracy

يجب فحص أداء القطب ومعايرته بشكل دوري (يوميًا في معظم الحالات). يتم التحقق من استجابة القطب للتغيرات في تركيز الكبريتيد عن طريق قياس الجهد في محاليل قياسية مختلفة. يجب أن يكون ميل منحني المعايرة قريبًا من القيمة النظرية المستمدة من معادلة نرنست (حوالي -٢٨ ملي فولت لكل عقد لوغاريتمي لتغير تركيز S^{2-} عند ٢٥ درجة مئوية).

تطبيقات ومزايا الطريقة: قياس مباشر وسريع - Applications and Advantages of the Method:

Direct and Rapid Measurement

تتميز طريقة القطب الأيوني الكهربائي الانتقائي للكبريتيد بالعديد من المزايا:

- **قياس مباشر (Direct Measurement):** يوفر قياسًا مباشرًا لتركيز الكبريتيد دون الحاجة إلى خطوات تحويل كيميائي معقدة.
- **سرعة التحليل (Rapid Analysis):** يمكن الحصول على النتائج بسرعة نسبية مقارنة بالطرق التقليدية.
- **سهولة الاستخدام (Ease of Use):** الأجهزة الحديثة سهلة التشغيل والمعايرة.
- **إمكانية القياس في الموقع (In-situ Measurement Capability):** يمكن استخدام الأقطاب المحمولة لإجراء القياسات في الموقع.
- **مدى واسع للتركيز (Wide Concentration Range):** يمكن قياس تراكيز الكبريتيد في مدى واسع (من منخفض جدًا إلى مرتفع نسبيًا).

نظرة فلسفية: استشعار العالم الأيوني بالإشارات الكهربائية - Philosophical Perspective: Sensing the

Ionic World with Electrical Signals

يمثل استخدام القطب الأيوني الكهربائي الانتقائي للكبريتيد قمة في تطور أدواتنا لفهم العالم الأيوني غير المرئي. إنه يجسد قدرة العلم على تطوير مستشعرات دقيقة تحول التفاعلات الكيميائية الأيونية إلى إشارات كهربائية قابلة للقياس والتحليل. هذه التقنية تفتح لنا نافذة جديدة لاستكشاف التركيب الكيميائي للمياه والبيئات الأخرى بدقة وسرعة غير مسبوقة.

ختامًا: دقة الاستشعار الكهربائي في خدمة جودة المياه - Conclusion: The Precision of Electrical

Sensing in the Service of Water Quality

يُعد تقدير الكبريتيد باستخدام القطب الأيوني الكهربائي الانتقائي طريقة حديثة وفعالة توفر قياسات مباشرة وسريعة ودقيقة لتركيز الكبريتيد في المياه. بفضل حساسيته ومدى قياسه الواسع وسهولة استخدامه، يلعب هذا الجهاز دورًا متزايد الأهمية في مراقبة جودة المياه وحماية البيئة.

الملاحظات :



Measuring (ammonia – nitrogen) using the potentiometric method in water

المبدأ Principle: تتحول الأمونيا في صورة أمونيوم إلى غاز الأمونيا عند رفع الأس الهيدروجيني فوق ١١ باستخدام قلوي وتقاس الأمونيا المنطلقة باستخدام قطب أمونيا وبذلك لا يلزم تقطير الأمونيا.

الأجهزة/الأدوات Apparatus/Instruments: جهاز قياس الرقم الهيدروجيني بمقياس واسع ٠.١ ميلي فولت في المدى من -٧٠٠ ميلي فولت إلى +٧٠٠ ميلي فولت أو جهاز قياس الأيونات الانتقائي^{٤٦١}. وقطب أيوني انتقائي لغاز الأمونيا. ومقلب مغناطيسي معزول حرارياً وقضيب تقليب مغطى بالتفلون.

الكواشف والمواد Reagents and Material

- ماء خالٍ من الأمونيا. محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز ١٠ عياري. محلول كلوريد الأمونيوم القياسي.
- لتحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم و EDTA بتركيز ١٠ عياري:
 ١. يتم إذابة ٤٠٠ جرام من هيدروكسيد الصوديوم في ٨٠٠ مليلتر من الماء.
 ٢. يضاف ٤٥.٢ جرام من مادة (Na₄ EDTA.4H₂O) (حمض الإيثيلين ثنائي الأمين رباعي الأسيتيك) ويُرج المحلول حتى يذوب تماماً. ثم يُبرد المحلول ويُخفف إلى ١ لتر.
- بالنسبة لمحلول كلوريد الأمونيوم، يحتوي على ١.٠٠ مليلتر يعادل ١.٠٠ ملليجرام من نيتروجين الأمونيا، أي ما يعادل ١.٢٢ ملليجرام من الأمونيا. كما يتوفر محلول كلوريد الأمونيوم القياسي بتركيزات مختلفة: ٠.١، ١.٠، ١٠.٠، ١٠٠.٠، و ١٠٠٠.٠ ملليجرام من نيتروجين الأمونيا لكل لتر.

طريقة التحليل Analytical Procedure

خطوة (١): معايرة جهاز القياس: يوضع ١٠٠ مليلتر من كل محلول قياسي في كأس سعة ١٥٠ مليلتر. ويغمر قطب الأمونيا في المحاليل القياسية بدءاً بالمحلول الأكثر تخفيفاً ويقلب المحلول بالمقلب المغناطيسي ويراعى التقلب بسرعة بطيئة حتى لا يفقد جزء من الأمونيا.

ملحوظة: يحتفظ بسرعة التقلب ثابتة ودرجة حرارة المحاليل المقاسة عند ٢٥°م أثناء القياس.

ثم يضاف حجم كاف من محلول هيدروكسيد صوديوم ١٠ عياري (عادة يكفي ١ مليلتر) ليرفع الرقم الهيدروجيني فوق (١١). وفي حالة وجود أيونات الفضة أو الزئبق يضاف محلول هيدروكسيد الصوديوم – EDTA بدلاً من هيدروكسيد الصوديوم. وإذا ما تطلب الأمر إضافة حجم أكبر من ١ مليلتر من محلول هيدروكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد الصوديوم – EDTA يحسب الحجم المضاف ليؤخذ في الاعتبار عند إجراء الحسابات. ويستبقى قطب الأمونيا في المحلول مغموراً حتى ثبات قيمة الميلي فولت المقروء. ولا يضاف محلول هيدروكسيد الصوديوم قبل غمر القطب حتى لا يتطاير جزء من الأمونيا قبل القياس. وتكرر عملية القياس مع المحاليل القياسية وبتدريج دائماً بالمحاليل الأقل تركيزاً فالأكثر تركيزاً وينتظر حتى تثبت قراءة الميلي فولت (٢ - ٣ دقيقة) قبل تسجيل القراءة للمحاليل المحتوية على ١ ملليجرام أو أقل من نيتروجين – الأمونيا/ لتر.

⁴⁶¹ USEPA methods for chemical analysis of water and wastewater, Cininnati, Ohio, 1983 (Method 350.2).

خطوة (٢): تحضير المنحنى القياسي: تُستخدم ورقة نصف لوغاريتم لرسم التركيز، الذي يُقاس بمليجرامات من النيتروجين - الأمونيا لكل لتر، على المحور اللوغاريتمي. بينما يتم قياس الميللي فولت المقابل على المحور الخطي العادي، حيث يبدأ التركيز من القيم الأقل عند قاع المقياس.

ملحوظة: في حالة السلوك العادي لقطب الأمونيا فإن زيادة التركيز ١٠ أضعاف يؤدي إلى تغيير في قيمة الجهد المقروء ٥٩ ميللي فولت.

خطوة (٣): معايرة قطب الأمونيا: بالرجوع إلى تعليمات الشركة المصنعة لقطب الأمونيا وكتيب التشغيل.

خطوة (٤): قياس العينات: تخفف العينة إذا كان ذلك ضرورياً حتى يصبح تركيز نيتروجين - الأمونيا في مدى منحنى المعايرة. وينقل ١٠٠ ملليلتر من العينة إلى كأس سعة ١٥٠ ملليلتر وتتبع الطريقة الموصوفة في الخطوة (١) السابقة. يسجل حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم ١٠ عياري المضاف ويقرأ تركيز نيتروجين الأمونيا من المنحنى القياسي.

الحساب Calculation

$$\text{نيتروجين الأمونيا (مليجرام/لتر)} = \frac{100}{\text{ج}} \times \text{أ} \times \text{ب}$$

حيث:

أ = معامل التخفيف. ب = تركيز نيتروجين الأمونيا (مليجرام/لتر) المقروء من منحنى المعايرة. ، ج = حجم هيدروكسيد الصوديوم ١٠ عياري المضاف إلى العينة بالملييلتر. ، ج = حجم هيدروكسيد الصوديوم ١٠ عياري المضاف إلى المحلول القياسي بالملييلتر.

جدول (٣): دقة وتحيز القطب الانتقائي للأمونيا

TABLE:PRECISION AND BIAS OF AMMONIA-SELECTIVE ELECTRODE

Level		Mean Recovery	Precision	
			Overall	Single Operator
mg/L	Matrix	%	% RSD	% RSD
0.04	Distilled water	200	125	25
	Effluent water	100	75	0
0.10	Distilled water	180	50	10
	Effluent water	470	610	10
0.80	Distilled water	105	14	5
	Effluent water	105	38	7.5
20	Distilled water	95	10	5
	Effluent water	95	15	10
100	Distilled water	98	5	2
	Effluent water	97	—	—
750	Distilled water	97	10.4	1.6
	Effluent water	99	14.1	1.3

Source: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Method 1426-79. American Soc. Testing Materials, Philadelphia, Pa.

الإحتياجات: يسبب وجود الأمينات تحصل تداخلات موجهة. ولمنع تداخلات أيونات الزئبق والفضة في القياسات يستخدم هيدروكسيد الصوديوم مع (EDTA).

References المراجع

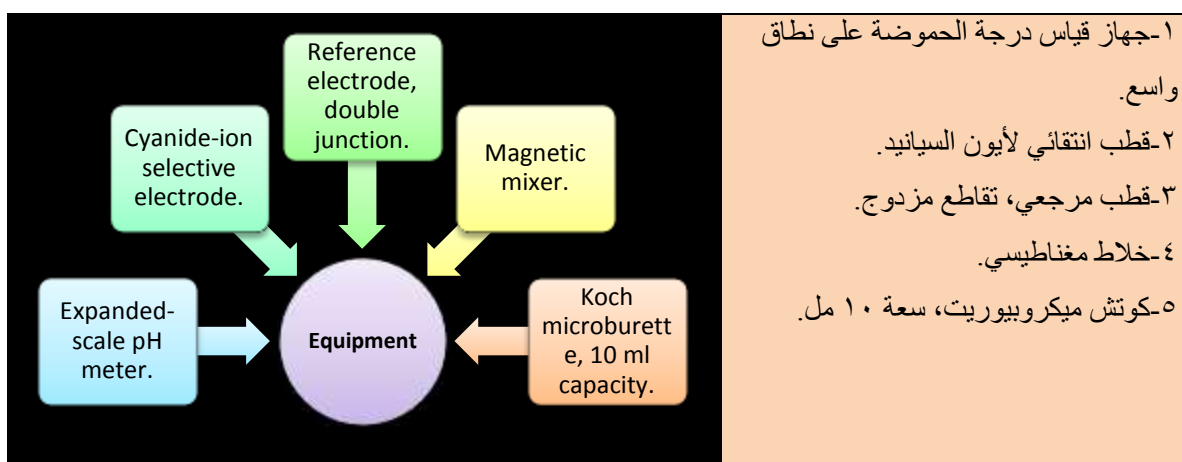
USEPA “Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes”, Ohio, 1983 (Method 350.3).
“Standard Methods for Examination of Water and Wastewater”, 23rd Edition, American Public Health Association (APHA), Washington 2017 (Method 4500-NH₃ (D)).

٢٠١٣ تجربة: قياس (إجمالي السيانيد) بالطريقة الجهدية في الماء Measurement of (total cyanide) using the potentiometric method in water

المبدأ Principle:

يمكن تحديد أيون السيانيد في المقطر القلوي من خلال إجراء المعالجة الأولية متبوعاً بالقياس الجهدي باستخدام CN^- القطب الانتقائي. يمكن استخدام الطريقة لتحديد CN^- تركيز في نطاق 0.05 إلى 10 mg CN^-/l .

الأجهزة والأدوات Apparatus:



الكواشف والمواد Reagents and Material

- محلول السيانيد القياسي: قم بإذابة ١.٦ جرام من NaOH و ٢.٥١ جرام من KCN في ١ لتر
- الماء المقطر. (تحذير: سام للغاية) توحيد ومعادلة المحاليل ضد $AgNO_3$ محلول معاير (١.٠ مل $\equiv$ ١.٠ ملغ CN^-).
- محلول هيدروكسيد الصوديوم: قم بإذابة ١.٦ جرام من NaOH في الماء ثم قم بتخفيفه إلى ١ لتر.
- محلول السيانيد القياسي، المتوسط: قم بتخفيف ١٠٠.٠ مل من المحلول الأساسي (١.٠ مل $\equiv$ ١.٠ ملغ CN^-) إلى ١٠٠٠ مل بالماء المقطر (١.٠ مل $\equiv$ ١٠٠.٠ ميكروغرام).
- محلول السيانيد القياسي العامل: قم بإعداد محلول يومي طازج عن طريق تخفيف ١٠٠.٠ مل من محلول السيانيد المتوسط إلى ١٠٠٠ مل بالماء المقطر وتخزينه في زجاجة محكمة الغلق (١.٠ مل $\equiv$ ١٠.٠ ميكروغرام CN^-).
- محلول نترات البوتاسيوم: قم بإذابة ١٠٠ جرام من KNO_3 في الماء، يخفف إلى ١ لتر ويضبط إلى الرقم الهيدروجيني ١٢ مع KOH، يستخدم هذا المحلول كمحلول تعبئة خارجي للقطب المرجعي ذي الوصلة المزدوجة.

طريقة التحليل Analytical Procedure

- أ. قم بتحضير أربعة محاليل قياسية بحجم ١٠٠ مل تحتوي على تركيزات ٢.٥ و ٠.٢٥ و ٠.١٢٥ و ٠.٠٢٥ ميكروغرام من CN^- /مل في محلول مخفف من NaOH.
 - ب. انقل المحلول القياسي الأول إلى كأس سعة ٢٥٠ مل، ثم أضف CN^- واربط قطبي مرجعيين مزدوجين، ثم امزج المحلول جيداً باستخدام محرك مغناطيسي.
 - ج. حافظ على نفس سرعة التحريك لجميع المحاليل.
 - د. بعد الوصول إلى حالة التوازن، قم بتسجيل القراءة المحتملة.
 - هـ. كرر الخطوات من ٢ إلى ٤ بالنسبة للمحاليل الأخرى، بدءاً من الأقل تركيزاً إلى الأعلى.
 - و. قم برسم بياني يوضح العلاقة بين تركيز CN^- والجهود المولدة في المحلول.
 - ز. اتبع تعليمات الشركة المصنعة للقراءة مباشرة من أجهزة قياس الأيونات.
 - ح. لقياس العينة: ضع ١٠٠ مل من محلول الاختبار أو جزء مخفف إلى ١٠٠ مل باستخدام NaOH في دورق سعة ٢٥٠ مل.
 - ط. قم بإدخال قطب انتقائي لأيون السيانيد مع قطب مرجعي مزدوج الوصلة في محلول الاختبار، ثم حرك المحلول باستخدام محرك مغناطيسي.
 - ي. بعد أن تصل إلى حالة التوازن، قم بتسجيل قيمة الجهد المعروضة على مقياس الأيونات أو استخرج التركيز من الرسم البياني المعد مسبقاً كما هو موضح أعلاه.
- التداخلات:** يتم القضاء على جميع التداخلات المعروفة أو تقليلها إلى الحد الأدنى من خلال عملية التقطير.

الحساب Calculation:

$$mg\ CN^-/l = \frac{A1000 \times 50}{B \times C}$$

where:

- A* = cyanide content (μg) read from standard curve.
B = volume (ml) of original sample used for distillation.
C = volume (ml) taken for colorimetric analysis.

المراجع Reference

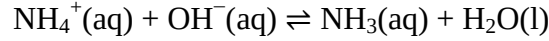
- “Standard Methods for Examination of Water and Wastewater”, 23rd Edition, American Public Health Association (APHA), Washington 2017 (Method [4500-CN (F)]).

٣٠.١٤ تجربة: قياس الأمونيا في حوض السمك باستخدام قطب انتقائي للأيونات (ISE)

١. المبدأ الكيميائي (Chemical Principle)

يعتمد القطب على تحويل أيونات الأمونيوم الذائبة (NH_4^+) إلى غاز أمونيا ذائب (NH_3) عن طريق رفع قلوية الوسط، ثم قياس هذا الغاز بشكل غير مباشر.

- **معادلة التحويل:** عند إضافة هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بتركيز عالي، يحدث التفاعل التالي:



هذه الخطوة ضرورية لأن القطب لا "يقرأ" الأيونات، بل يتحسس الغاز فقط.

٢. تركيب وميكانيكية عمل القطب (Mechanism)

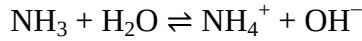
يتكون القطب من عدة أجزاء تعمل بتناغم:

- **الغشاء شبه النفاذ (Hydrophobic Gas-Permeable Membrane):** هو غشاء رقيق جداً يسمح بمرور الغازات (NH_3) ولا يسمح بمرور الماء أو الأيونات الأخرى.
- **المحلول الداخلي (Internal Electrolyte):** غالباً ما يكون محلولاً من كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl).
- **قطب الـ pH الداخلي:** يوجد خلف الغشاء قطب زجاجي مدمج يقيس التغير في الأس الهيدروجيني.

آلية العمل:

١. ينفذ غاز الأمونيا (NH_3) من عينة الماء عبر الغشاء إلى المحلول الداخلي الرقيق.

٢. يتفاعل الغاز مع الماء في المحلول الداخلي:



٣. هذا التفاعل يؤدي إلى زيادة تركيز أيونات الهيدروكسيد (OH^-)، مما يغير قيمة الأس الهيدروجيني (pH) للمحلول الداخلي.

٤. يقيس قطب الـ pH الداخلي هذا التغير، وبما أن التغير في الـ pH يتناسب طردياً مع لوغاريتم تركيز الأمونيا، نحصل على قراءة الجهد (mV).

٣. متطلبات التجربة (What is Required)

لإجراء هذه التجربة بنجاح وبدقة أكاديمية، يلزمك ما يلي:

أ. الأدوات والمعدات:

- **جهاز قياس الجهد (pH/mV Meter):** بوضوح قراءة لا يقل عن ٠.١ ميلي فولت.
- **القطب:** قطب أمونيا مدمج (Ammonia Combination Electrode).
- **محرك مغناطيسي (Magnetic Stirrer):** مع قضبان تحريك صغيرة.
- **دوارق قياسية ومصيصات:** لتحضير التخفيفات الدقيقة.
- **ساعة إيقاف:** للالتزام بوقت القياس (أقل من ٥ دقائق).

ب. التحكم في المتغيرات (Critical Factors):

١. **درجة الحرارة:** القطب حساس جداً لتغير الحرارة. يجب أن تكون المعايير والعينة في نفس درجة حرارة الغرفة.
 ٢. **قوة التقلب:** يجب أن تكون ثابتة لجميع القياسات لتجنب هروب الغاز أو تسخين المحلول.
 ٣. **إضافة NaOH:** تضاف فقط عند لحظة القياس مباشرة لأن غاز الأمونيا يبدأ بالهروب من الكأس المفتوح بمجرد تكونه.
- الكواشف (Reagents)
- محلول الأمونيا القياسي: أذب حوالي ٠.٣٨٢ جرام من كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl) - الوزن الصيغي (٥٣.٤٩) في دورق قياسي سعة ١ لتر للحصول على محلول يحتوي على ما يقارب ١٠٠ ميكروجرام من النيتروجين لكل مليلتر ($\mu\text{g/mL}$).
 - الحساب: بناءً على كتلة NH_4Cl التي قمت بوزنها فعلياً، احسب التركيز الدقيق للنيتروجين بوحدة $\mu\text{g/mL}$.

طريقة العمل (Procedure) (٦٢)(٦٣)

١. **تحضير سلسلة المعايير:** باستخدام التخفيفات المناسبة من محلول الأمونيا القياسي ($100 \mu\text{g/mL}$)، قم بتحضير محاليل قياسية في دوارق قياسية سعة ١٠٠ مل تحتوي على التراكيز التالية من النيتروجين: (٣)، (١)، (٠.٣)، و (٠.١ ميكروجرام نيتروجين/مل).
٢. **إعداد القياس:** اسكب ١٠٠ مل من المحلول القياسي الذي يحتوي على ٠.١ ميكروجرام نيتروجين/مل في كأس زجاجي نظيف وجاف سعة ١٥٠ مل. اغمر القطب الانتقائي لأيونات الأمونيا (Ammonia ISE) والقطب المرجعي في المحلول وابدأ التحريك المغناطيسي.
- تنبيه:** لا تحرك المحلول بسرعة كبيرة تؤدي إلى سحب فقاعات هواء إلى داخل السائل.
٣. **تفاعل التحويل والقياس:** أضف ١.٠ مل من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بتركيز ١٠ مولار (لتحويل أيونات الأمونيوم NH_4 إلى غاز الأمونيا NH_3). سجل الجهد لأقرب ميلي فولت عندما تستقر القراءة.
- ملاحظة زمنية:** لا تنتظر أكثر من ٥ دقائق قبل قراءة الجهد، لأن درجة حرارة المحلول سترتفع بسبب التحريك، مما سيؤدي إلى تغير القراءة.
٤. **إنشاء منحنى المعايرة:** كرر نفس الإجراء للمحاليل القياسية الثلاثة الأخرى. ارسم خطاً بيانياً يمثل الجهد (بالملي فولت) مقابل لوغاريتم تركيز النيتروجين ($\log[\text{N}]$). يجب أن تحصل على خط مستقيم منطقي (حسب معادلة نيرنست).
٥. **قياس عينة الحوض:** قس ١٠٠ مل من مياه حوض السمك التي تم جمعها حديثاً باستخدام أسطوانة مدرجة. اسكبها في كأس نظيف وجاف سعة ١٥٠ مل وكرر نفس العملية الموضحة في الخطوة رقم ٢ (إضافة NaOH والقياس).

⁴⁶² K. D. Hughes, *Anal. Chem.* **1993**, 65, 883A

⁴⁶³ *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed. (Washington, DC: American Public Health Association, 1998)

٦. **حساب النتائج:** باستخدام ميل الخط المستقيم والتقاطع (Slope and Intercept) المستخرجين من طريقة "المربعات الصغرى" لمنحنى المعايرة في الخطوة ٣، ومع قيمة الجهد المقاسة في الخطوة ٥، احسب تركيز نيتروجين الأمونيا في مياه حوض السمك.

٧. **التكرار والدقة:** كرر الخطوتين ٥ و ٦ مرة أخرى باستخدام عينة جديدة للحصول على قياس مزدوج (Duplicate measurement) لضمان الدقة.

٤. معادلة الحساب (The Calculation)

بناءً على معادلة نيرنست (Nernst Equation)، العلاقة بين الجهد والتركيز هي:

$$E = E^{\circ} + S \cdot \log[NH_3]$$

حيث:

- **E:** الجهد المقاس بالملي فولت.
- **S:** ميل المنحنى (Slope)، ويجب أن يكون قريباً من -٥٩ mV لكل عقد تركيزي عند ٢٥ درجة مئوية.

جدول منحنى المعايرة (Calibration Curve Data)

يستخدم هذا الجدول لتحويل تراكيز النيتروجين إلى قيم لوغاريتمية، وهي الخطوة الأساسية لرسم الخط المستقيم.

رقم المحلول القياسي	تركيز النيتروجين [N] (µg/mL)	لوغاريتم التركيز log[N]	الجهد المقاس (mV)	درجة الحرارة (°C)
1 (الأقل تركيزاً)	0.1	-1.00		
2	0.3	-0.52		
3	1.0	0.00		
4 (الأعلى تركيزاً)	3.0	0.48		

جدول قياس العينات المجهولة (Aquarium Water Samples)

بما أن التجربة تتطلب قياساً مزدوجاً (Duplicate) لضمان الدقة:

العينات	الجهد المقاس (mV)	التركيز المستخرج log[N]	التركيز الفعلي للنيتروجين (µg/mL)
مياه الحوض (القراءة ١)			
مياه الحوض (القراءة ٢)			
المتوسط الحسابي			

المعالجة الإحصائية (Statistical Analysis)

بعد ملء الجداول، اتبع الخطوات التالية للتحليل الأكاديمي:

١. طريقة المربعات الصغرى (Least Squares Method): باستخدام القراءات في الجدول الأول، ارسم العلاقة بحيث يكون $([N]\log = x)$ و $(mV = y)$. ستحصل على معادلة الخط المستقيم:

$$y = mx + b$$

• **m (الميل/Slope):** يجب أن يكون قريباً من -٥٩ (أو +٥٩ حسب نوع القطب) لكل عقد تركيزي.

• **b (التقاطع/Intercept):** قيمة الجهد عندما يكون التركيز $1 \text{ mL}/\mu\text{g}$ (أي $\log [1] = 0$).

٢. حساب تركيز العينة: بعد قياس جهد عينة الحوض (y_{sample})، قم بتحويله إلى تركيز باستخدام المعادلة:

$$\log[N]_{\text{sample}} = \frac{y_{\text{sample}} - b}{m}$$

ثم خذ مقلوب اللوغاريتم (10^x) للحصول على التركيز بوحدة $\text{mL}/\mu\text{g}$.

٣. حساب الدقة (Precision): باستخدام القياس المزدوج (القراءة ١ و ٢):

• المدى (Range): الفرق بين القراءتين.

• الانحراف المعياري النسبي (RSD): لتقييم مدى تكرارية نتائجك (Precision).

نصائح إضافية لضمان جودة النتائج:

- الاستقرار: لا تسجل القراءة إلا بعد ثبات الرقم على الشاشة لمدة ١٠-١٥ ثانية.
- الغسيل: اشطف الأقطاب بالماء المقطر وجففها بلطف شديد (Blotting) بين كل قياس وآخر لمنع انتقال التلوث (Carry-over).
- تأثير المصفوفة: إذا كان ماء الحوض مالحاً جداً، قد تحتاج لإضافة "مضبط القوة الأيونية" (ISA) للمحاليل القياسية لضمان التماثل.

٢٠١٥ تجربة: المعايرة الجهدية للهاليدات باستخدام أيون الفضة (Ag^+)

مقدمة نظرية

يمكن معايرة مخاليط الهاليدات باستخدام محلول نترات الفضة ($AgNO_3$). في هذه التجربة، ستستخدم الجهاز الموضح في الشكل ٤-٦ لمراقبة نشاط أيونات الفضة (Ag^+) مع تقدم عملية المعايرة. يُعطى كل طالب زجاجة (Vial) تحتوي على ٠.٢٢-٠.٤٤ جرام من كلوريد البوتاسيوم (KCl) بالإضافة إلى ٠.٥٠-١.٠٠ جرام من يوديد البوتاسيوم (KI) (كلاهما موزون بدقة). الهدف هو تحديد كمية كل ملح في الخليط. يجب توفير محلول منظم من البيسلفات بتركيز ٠.٤ مولار (رقم هيدروجيني $pH = 2$) في المختبر، ويتم تحضيره عن طريق معايرة حمض الكبريتيك (H_2SO_4) بتركيز ١ مولار باستخدام هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بتركيز ١ مولار حتى الوصول إلى أس هيدروجيني يقارب ٢.٠.

الكواشف (Reagents)

- **العينات المجهولة:** يتسلم كل طالب زجاجة تحتوي على ٠.٢٢-٠.٤٤ جرام من KCl و ٠.٥٠-١.٠٠ جرام من KI (موزونة بدقة).
- **المحلول المنظم ($pH 2$):** (بمعدل ٦ مل لكل طالب). يتم تحضير المعايرة من حمض الكبريتيك بتركيز ١ مولار مع هيدروكسيد الصوديوم بتركيز ١ مولار للوصول إلى $pH 2.0$ تقريباً.
- **نترات الفضة:** ١.٢ جرام من $AgNO_3$ لكل طالب.

طريقة العمل (Procedure)

١. افرغ العينة المجهولة بعناية في كؤوس زجاجية (Beaker) سعة ٥٠ أو ١٠٠ مل. أذب المادة الصلبة في حوالي ٢٠ مل من الماء، ثم اسكب المحلول في دورق قياسي سعة ١٠٠ مل. اشطف زجاجة العينة والكأس خمس مرات بكميات صغيرة من الماء وانقل نواتج الشطف إلى الدورق. أكمل الحجم حتى العلامة واخلط المحلول جيداً.
٢. جفف ١.٢ جرام من نترات الفضة ($AgNO_3$ -الوزن الصيغي ١٦٩.٨٧) عند درجة حرارة ١٠٥ مئوية لمدة ساعة واحدة، ثم اتركها تبرد في المجفف (Dessicator) لمدة ٣٠ دقيقة مع تقليل التعرض للضوء إلى أدنى حد. يُعد حدوث بعض التغير في اللون أمراً طبيعياً (ومقبولاً في هذه التجربة) ولكن يجب تقليله قدر الإمكان. زن ١.٢ جرام بدقة وأذبها في دورق قياسي سعة ١٠٠ مل.
٣. قم بإعداد الجهاز كما يلزم عمله. قطب الفضة هو ببساطة سلك فضة بطول ٣ سم ملحوم بسلك نحاسي. (يمكن تحضير أقطاب أكثر تطوراً بوضع الوصلة داخل أنبوب زجاجي مغلق بالإيوكسي عند الطرف السفلي، بحيث لا يبرز سوى الفضة فقط). يتم تزويد سلك النحاس بمقبس يذهب إلى مأخذ المرجع (Reference socket) في جهاز قياس الأس الهيدروجيني (pH meter). القطب المرجعي لهذه المعايرة هو قطب زجاجي لقياس الأس الهيدروجيني متصل بمأخذه المعتاد في الجهاز. في حال استخدام قطب pH

مدمج (Combination electrode)، فلا يتم استخدام المقيس المرجعي للقطب المدمج. يجب تثبيت قطب الفضة بشريط لاصق على الجدار الداخلي للكأس (١٠٠ مل) بحيث تبقى وصلة الفضة/النحاس جافة طوال فترة المعايرة. يجب ألا يصطدم قضيب التحريك المغناطيسي بأي من القطبين.

٤. انقل بالماصة ٢٥.٠٠ مل من العينة المجهولة إلى الكأس، وأضف ٣ مل من المحلول المنظم (pH 2)، وابدأ التحريك المغناطيسي. سجل المستوى الابتدائي لنترات الفضة في سحاحة سعة ٥٠ مل وأضف حوالي ١ مل من المادة المعايرة (Titrant) إلى الكأس. حول جهاز الـ pH إلى مقياس الميلي فولت (Millivolt scale) وسجل الحجم والجهد. من المناسب (ولكن ليس ضرورياً) ضبط القراءة الابتدائية عند +٨٠٠ ميلي فولت عن طريق ضبط الجهاز.

٥. عاير المحلول بإضافة كميات (Aliquots) قدرها ١ مل تقريباً حتى تستهلك ٥٠ مل من المادة المعايرة أو حتى تلاحظ تغيرين حادين في الجهد. لا داعي للانتظار أكثر من ١٥-٣٠ ثانية لكل نقطة. سجل الحجم والجهد عند كل نقطة. ارسم خطاً بيانياً يمثل (الميلي فولت مقابل المليلترات) لإيجاد المواضع التقريبية (± 1 مل) لنقطتي النهاية.

٦. حول جهاز الـ pH إلى وضع الاستعداد (Standby)، وأزل الكأس، واشطف الأقطاب جيداً بالماء المقطر، وجففها بورق تنشيف. (يمكن إزالة هاليد الفضة العالق بالقطب الزجاجي عن طريق نقعه في محلول ثيوسلفات الصوديوم المركز، علماً بأن هذا التنظيف العميق ليس ضرورياً بين الخطوتين ٦ و ٧ في هذه التجربة). نظف الكأس وقم بإعداد جهاز المعايرة مرة أخرى، ولا يشترط أن يكون الكأس جافاً.

٧. أجرِ عملية معايرة دقيقة باستخدام إضافات قدرها "قطرة واحدة" بالقرب من نقاط النهاية (وإضافات قدرها ١ مل في المناطق الأخرى). لا تحتاج للانتظار أكثر من ٣٠ ثانية لكل نقطة للوصول إلى حالة الاتزان.

٨. قم بإعداد رسم بياني للميلي فولت مقابل المليلترات وحدد نقاط النهاية. تُؤخذ نقطة نهاية اليود (I^-) عند تقاطع الخطين المتقطعين (كما يلزم). أما نقطة نهاية الكلور (Cl^-) فهي "نقطة الانعطاف" (أكثر النقاط انحداراً) عند الانكسار الثاني للجهد. احسب مليجرامات يوديد البوتاسيوم (KI) ومليجرامات كلوريد البوتاسيوم (KCl) في العينة المجهولة الصلبة.

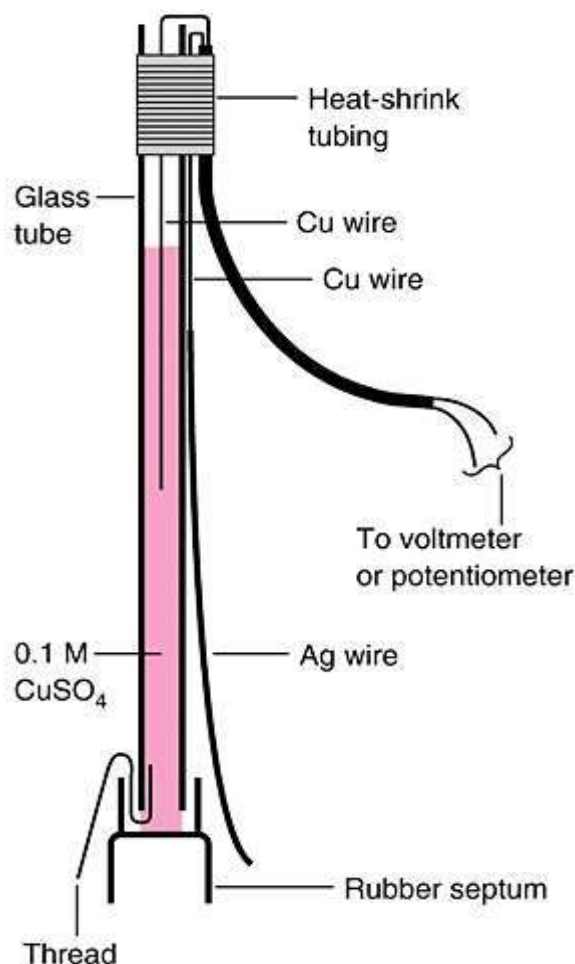
٢٠١٦ تجربة: تحليل الكلوريد (Cl^-) في الجداول، البحيرات، أو المياه المالحة

تُعد هذه التجربة تعديلاً للإجراء السابق، ويمكن تحويلها إلى مشروع دراسي في التحليل البيئي. على سبيل المثال، يمكنك دراسة التغيرات في الجداول المائية كدالة للفصول أو هطول الأمطار الأخير، أو دراسة ظاهرة الطبقة (Stratification) في البحيرات.

تطوير القطب: القطب المدمج المتين (Rugged Combination Electrode)

بدلاً من استخدام الأقطاب المنفصلة التقليدية، يصف النص طريقة مبتكرة لبناء قطب مدمج (كما في الشكل ١ أدناه) يتميز بمتانته ومناسبته للعمل الميداني^(٤٦):

الشكل ١.



قطب كهربائي مُركَّب مصنوع من أنبوب زجاجي بقطر خارجي ٨ مم. انزع العازل عن طرفي سلك نحاسي ثنائي الأسلاك. يمتد أحد سلكي النحاس المكشوفين داخل الأنبوب الزجاجي، بينما يبقى سلك فضي ملحوم بالسلك النحاسي الآخر خارج الأنبوب. يُثبت الجهاز من الأعلى باستخدام أنبوب قابل للانكماش الحراري. عند الاستخدام، أدخل خيطاً قطنياً في قاع الأنبوب، ثم ضع غطاءً مصلئاً مقاس ٢٠/١٤ مُبللاً بمحلول كبريتات النحاس (CuSO_4) بتركيز ٠.١ مولار على طرفه بحيث يكون جزء من الخيط داخل الأنبوب وجزء آخر خارجه. بعد إضافة محلول كبريتات النحاس (CuSO_4) بتركيز ٠.١ مولار إلى داخل الأنبوب، يصبح القطب الكهربائي جاهزاً للاستخدام.

مبدأ القياس البيئي

تستجيب هذه القياسات لجميع الأيونات التي تترسب مع أيونات الفضة (Ag^+)، ويُعد أيون الكلوريد (Cl^-) هو الأيون السائد والمسيطر في المياه الطبيعية بفارق كبير، مما يجعل الطريقة دقيقة لتقدير ملوحة المياه.

مكونات القطب (كما يوضح الشكل ١):

⁴⁶⁴ G. Lisensky and K. Reynolds, *J. Chem. Ed.* **1991**, 68, 334; R. Ramette, *Chemical Equilibrium* (Reading, MA: Addison-Wesley, 1981), p. 649

١. **قطب المؤشر (Indicator Electrode):** هو عبارة عن سلك فضة مكشوف يلامس محلول العينة (Analyte).
٢. **الحجرة الداخلية (المرجعية):** تحتوي على سلك نحاسي مغمور في محلول كبريتات النحاس (CuSO_4) بتركيز ٠.١ مولار.
٣. **الثبات الجهد:** يحافظ القطب الداخلي على جهد ثابت لأن تركيز أيونات النحاس (Cu^{+2}) في المحلول المرجعي ثابت.
٤. **الوصلة الكهربائية:** يتم الاتصال الكهربائي عند "الحاجز" (Septum)، حيث تسمح قطعة من خيط قطني بتسرب المحلول ببطء شديد من داخل القطب إلى العينة الخارجية، مما يضمن إغلاق الدائرة الكهربائية.

خطوات التجميع:

- يتم تجريد العزل عن نهايتي كابل نحاسي ثنائي الأسلاك.
- يمتد أحد أسلاك النحاس المكشوفة داخل أنبوب زجاجي (قطر خارجي ٨ مم).
- يتم لحام سلك فضة بسلك النحاس الآخر ويترك خارج الأنبوب الزجاجي.
- يتم تثبيت المجموعة معاً عند الطرف العلوي باستخدام أنبوب انكماش حراري (Heat-shrink tubing).
- عند الاستخدام: يتم إدخال خيط قطني في الجزء السفلي من الأنبوب، ويتم تركيب غطاء مطاطي (Serum cap) مبلل بـ CuSO_4 فوق النهاية، بحيث يكون جزء من الخيط في الداخل والجزء الآخر في الخارج.

تطبيقات مقترحة للمشروع:

- تأثير الأمطار: مقارنة تركيز الكلوريد قبل وبعد العواصف المطرية (حيث تسبب الأمطار تخفيف التركيز).
- دراسة الطبقة: أخذ عينات من أعماق مختلفة في بحيرة لدراسة كيفية تغير الملوحة مع العمق.
- التلوث الصناعي: تتبع مصادر زيادة الأملاح في المجاري المائية القريبة من المناطق الصناعية.

طريقة العمل (Procedure)

١. جمع العينات وتخزينها

يتم جمع عينات المياه من الجداول أو البحيرات أو المحيط. ولتقليل النمو البكتيري إلى أدنى حد، يجب ملء الأواني البلاستيكية (plastic jugs) حتى الحافة وإغلاقها بإحكام. ويُوصى بحفظ العينات في الثلاجة (تبريدها).

٢. تحضير كاشف نترات الفضة

يتم تحضير محلول نترات الفضة (AgNO_3) بتركيز ٤ ملي مولار (٤ mM) وبتراكيز معلوم بدقة، وذلك باتتباع نفس الطريقة المذكورة في الخطوة رقم ٢ في بداية التجربة السابقة. يمكن لطالب واحد تحضير كمية كافية من الكاشف لخمس أشخاص بإذابة ٠.٦٨ جرام من AgNO_3 في ورق قياس سعة ١ لتر.

٣. إعداد العينة والجهاز

باستخدام أسطوانة مدرجة (مخبر مدرج)، قس ١٠٠ مل من عينة المياه الطبيعية واسكبها في كأس زجاجي سعة ٢٥٠ مل. ضع القطب المدمج (الموضح في الشكل ١) أو زوج الأقطاب (الموضح في الشكل ٦-٤ من الكتاب) في الكأس، مع التأكد من أن قضيب التحريك المغناطيسي لن يصطدم بالأقطاب.

٤. المعايرة الأولية (التقريبية)

أجر عملية معايرة أولية (Rough titration) بإضافة زيادات قدرها ١.٥ مل من المادة المعايرة إلى العينة المجهولة، مع قراءة الجهد بعد مرور ٣٠ ثانية لأقرب ميلي فولت. ارسم خطأً بيانياً للجهد مقابل حجم المادة المعايرة لتحديد موضع نقطة النهاية؛ والتي لن تكون حادة (Abrupt) كما هو الحال في مخاليط الهاليدات (الشكل ٦-٥ من الكتاب). إذا لزم الأمر، قم بتعديل حجم العينة المجهولة في الخطوات القادمة بحيث تظهر نقطة النهاية عند استهلاك ما بين ٢٠ إلى ٤٠ مل من المادة المعايرة. (إذا كنت بحاجة لاستخدام كمية أقل من العينة، أكمل الفرق باستخدام الماء المقطر).

٥. المعايرة الدقيقة

أجر عملية معايرة أكثر دقة باستخدام عينة مجهولة جديدة. أضف ثلاثة أرباع حجم المادة المعايرة اللازم للوصول إلى نقطة التكافؤ دفعة واحدة. بعد ذلك، ابدأ بإضافة زيادات قدرها حوالي ٠.٤ مل (ما يعادل ٨ قطرات من سحاحة سعة ٥٠ مل) من المادة المعايرة حتى تتجاوز نقطة التكافؤ بـ ٥ مل. انتظر لمدة ٣٠ ثانية (أو فترة أطول إذا لزم الأمر) حتى يستقر الجهد بعد كل إضافة. نقطة النهاية هي الجزء الأكثر انحداراً في المنحنى، ويمكن تقديرها باستخدام الطريقة الموضحة في الشكل ١ من التجربة رقم ٧ (طريقة المشتقة الأولى).

٦. الحسابات والنتائج

- احسب المولارية (Molarity) والتركيز بجزء في المليون (ppm أو ميكروجرام/مل) لأيون الكلوريد (Cl-) في العينة المجهولة.
- استخدم البيانات الناتجة من عدة طلاب قاموا بتحليل نفس العينة لإيجاد المتوسط الحسابي (Mean) والانحراف المعياري (Standard deviation) لتركيز الكلوريد بالجزء في المليون.

٢٠١٧ تجربة: تقدير الكلوريدات (Determination of Chlorides) في الملونات الغذائية

يُستخدم هذا الاختبار لتحديد محتوى أيونات الكلوريد في الملونات الغذائية عبر المعايرة الجهدية باستخدام نترات الفضة AgNO_3 وقطب فضي مؤشر، بالترافق مع قطب كالوميل مرجعي، وزمن انتهاء المعايرة يُحدّد بتغير الجهد (ISO 5943; Metrohm, 2016). تُعدّ إضافة حمض النيتريك ضرورية لتحريض المحلول قبل بدء المعايرة (SI (Analytics, 2017). تُحسب كمية الكلوريدات اعتماداً على المحلول القياسي وتركيزه، حيث يعادل ١ مل من محلول AgNO_3 0.05 مولار تقريباً ٠.٠٠٢٩٢٢ جم NaCl ، معبراً عنها كنسبة مئوية من وزن العينة.

المفاهيم الأساسية:

- **جهاز المعايرة بالجهد الكهربائي (Electrical potential titration apparatus):** جهاز يستخدم لقياس التغير في الجهد الكهربائي بين قطبين أثناء عملية المعايرة.
- **قطب الفضة الدليلي (Silver indicator electrode):** قطب مصنوع من الفضة يستجيب لتغير تركيز أيونات الفضة في المحلول.
- **قطب الكالوميل المرجعي (Calomel reference electrode):** قطب يوفر جهداً مرجعياً ثابتاً لا يتغير أثناء المعايرة.
- **قنطرة كبريتات البوتاسيوم المشبعة (Saturated Potassium sulphate bridge):** وصلة أيونية تسمح بانتقال الأيونات بين محلول العينة ومحلول قطب الكالوميل دون حدوث تداخل كيميائي مباشر.
- **التحميض (Acidify):** إضافة حمض لجعل المحلول حمضياً.

الكواشف المستعملة (Reagents Used):

- **محلول نترات الفضة ٠.٠٥ مولار (Silver nitrate solution 0.05 M):** محلول قياسي من نترات الفضة يستخدم لمعايرة أيونات الكلوريد. (تم تصحيح التركيز إلى $\text{N} \cdot 0.05$ بناءً على العلاقة بين العيارية والمولارية في تفاعلات الترسيب حيث عدد الأيونات المتبادلة يساوي واحد).
- **حمض النيتريك ١.٥ مولار (Nitric acid 1.5 M):** يستخدم لتحريض محلول العينة.

طريقة العمل Procedure :

١. يُوزن بدقة (٠.٥ - ١) جم من عينة الملون وتُذاب في ١٠٠ مل من الماء.
٢. يُحمض المحلول بإضافة ٥ مل من حمض النيتريك.
٣. يُغمّر قطب الفضة في محلول الملون، ويُوصل قطب الكالوميل بالدائرة الكهربائية عن طريق قنطرة كبريتات البوتاسيوم المشبعة.
٤. يُقدر محتوى الكلوريدات في الملون بالمعايرة باستخدام محلول نترات الفضة، ويُراقب التغير في الجهد الكهربائي لتحديد نقطة نهاية المعايرة.

٥. يُحسب الناتج ككلوريد صوديوم (Sodium chloride) باستخدام العامل التحويلي: [١ مل من محلول نترات الفضة ٠.٠٥ مولار يكافئ ٠.٠٠٢٩٢٢ جم من كلوريد الصوديوم (تم تصحيح الحساب بناءً على الوزن الجزيئي لكلوريد الصوديوم والعيارية المستخدمة)].
٦. يُعبر عن النتيجة كنسبة مئوية من وزن العينة المأخوذة.

جدول تسجيل نتائج تجربة تقدير الكلوريدات:

البند	القيمة	الملاحظات
وزن العينة (جم)	-----	بين ٠.٥ - ١ جم
حجم الماء المستخدم (مل)	-----	عادةً ١٠٠ مل
حجم حمض النيتريك المضاف (مل)	-----	٥ مل
حجم محلول AgNO_3 المستخدم (مل)	-----	يُحدد بنقطة نهاية المعايرة
تركيز AgNO_3 (N)	0.05	
الكمية المكافئة من (NaCl جم)	-----	حجم $\text{AgNO}_3 \times 0.002922$
نسبة NaCl في العينة (%)	-----	(كمية ÷ NaCl وزن العينة) $\times 100$
ملاحظات إضافية	-----	مثل تغير الجهد أو مشاكل تقنية

المراجع:

SI Analytics (Xylem), 2017. Titration of Chloride in Food Samples According to ISO 5943.

Metrohm, 2016. Potentiometric Chloride Titration Application Abstract. ISO 5943 (Food products – Determination of chloride).

الملاحظات: -----



الفصل الحادي والعشرون

الأنشطة وتجارب التحليل الموصلية

ACTIVITIES AND ANALYTICAL EXPERIMENTS

الفصل الحادي والعشرون

الأنشطة وتجارب التحليل الموصلية

ACTIVITIES AND ANALYTICAL EXPERIMENTS

٣١.١ تجربة: الإلكتروليتات واللاإلكتروليتات (Electrolytes and Nonelectrolytes)

في هذه التجربة، ستدرس التوصيلية الكهربائية لمحاليل الإلكتروليتات القوية، الإلكتروليتات الضعيفة، واللاإلكتروليتات. كما ستقوم بقياس الأس الهيدروجيني (pH) وإجراء بعض الاختبارات التي ستسمح لك بملاحظة التفاعل الكيميائي. وللحصول على خط أساس أو "عينة ضابطة"، ستجري نفس الاختبارات على الماء منزوع الأيونات (water DI). بعد ذلك، ستدرس مادة مجهولة وتقارن النتائج لتحديد هويتها.

أهداف التجربة (Objectives)

- اكتشاف بعض خصائص الإلكتروليتات القوية والضعيفة واللاإلكتروليتات من خلال ملاحظة سلوكها في المحاليل.
- كتابة معادلات تأين الإلكتروليتات القوية والضعيفة في الماء.
- كتابة معادلات ذوبان اللاإلكتروليتات في الماء.
- تعلم كيفية قياس التوصيلية الكهربائية والأس الهيدروجيني (pH).
- مقارنة تركيز أيون الهيدرونيوم الناتج عن الأحماض القوية والضعيفة.
- ملاحظة تفاعلات الترسيب.
- كتابة الصيغ الكيميائية للنواتج المتكونة من تفاعلات الإحلال المزدوج.
- تحديد هوية مادة مجهولة.

مخرجات التعلم (Learning Outcomes)

- فهم طبيعة وحدات القياس وتطبيق قواعد الأرقام المعنوية.
- فهم طبيعة المادة وخصائصها الفيزيائية والكيميائية الكامنة.
- فهم طبيعة وخصائص الروابط الكيميائية.
- فهم وتطبيق قواعد كتابة الصيغ الكيميائية للمركبات الأيونية.
- توظيف مخرجات التعلم المفاهيمية وأداء التقنيات المختبرية الأساسية في بيئة المختبر.

التعريفات الأساسية (Definitions)

- **الأحماض (Acids):** مركبات جزيئية قادرة على التبرع بأيون الهيدروجين (H^+) عند ذوبانها في الماء، مما يزيد من كمية الـ H^+ الحر في المحلول. تُكتب صيغتها ببدء الهيدروجين أولاً للدلالة على أن المادة حمضية.
- **المحلول المائي (Aqueous solution):** محلول يكون فيه الماء هو المذيب.
- **التوصيلية (Conductivity):** قدرة المادة على السماح بمرور الكهرباء، الحرارة، الصوت، أو الأيونات؛ وتركز هذه التجربة على تدفق الكهرباء.
- **العينة الضابطة (Control):** هي المعيار للمقارنة في التجربة؛ وتُعامل بنفس الطريقة التي تُجرى بها التجربة ولكن بدون المتغير الذي يتم اختباره (مثل استخدام الماء المقطر وحده).
- **التفكك (Dissociation):** عملية اختلاط المذاب وتفككه إلى أيونات داخل المذيب لتكوين محلول.
- **الذوبان (Dissolution):** عملية اختلاط المذاب وانتشاره داخل المذيب لتكوين محلول (قد يكون جزيئياً وليس أيونياً).
- **الإلكتروليتات (Electrolytes):** المواد التي توصل الكهرباء عند ذوبانها في الماء.
- **وحدة الصيغة (Formula unit):** أصغر مجموعة متعادلة كهربائياً من الأيونات في المركب الأيوني.
- **المادة الأيونية (Ionic substance):** مركب يتكون من كاتيونات وأنيونات ترتبط كيميائياً من خلال التجاذب الكهروستاتيكي (الإلكتروستاتيكي).
- **الأيونات (Ions):** ذرات أو مجموعة من الذرات المرتبطة التي تحمل شحنة صافية.
- **التأين (Ionization):** عملية اكتساب أو فقدان الإلكترونات لتتحول الذرة إلى أيون.
- **المولارية (Molarity - M):** وحدة لقياس التركيز؛ ويُعبر عنها بعدد مولات المذاب لكل لتر من المحلول (L/mol).
- **المادة الجزيئية (المادة التساهمية):** مركب يتكون من اثنين أو أكثر من اللافلزات التي تتشارك الإلكترونات (ترابطها روابط تساهمية).
- **الجزيئات (Molecules):** أصغر جسيم في المركب الجزيئي يحافظ على خصائص ذلك المركب (ينطبق أيضاً على العناصر متعددة الذرات مثل N_2 أو S_8).
- **اللاإلكتروليتات (Nonelectrolytes):** المواد التي لا توصل الكهرباء عند ذوبانها في الماء لأنها لا تتأين؛ وتعد المواد الجزيئية التي ليست أحماضاً أو قواعد لاإلكتروليتات.
- **الأس الهيدروجيني (pH):** قياس لتركيز أيونات الهيدروجين (H^+) في المحلول. يتراوح مقياس pH عموماً من ٠ إلى ١٤. المحاليل المتعادلة لها pH يساوي ٧. القيمة الأقل من ٧ تعني أن المحلول حمضي (كلما صغرت القيمة زادت الحموضة)، والقيمة الأعلى من ٧ تعني أن المحلول قاعدي (كلما كبرت القيمة زادت القاعدية).
- **الحساب الرياضي:** $pH = -\log[H^+]$
- **الراسب (Precipitate):** مركب صلب غير قابل للذوبان يتكون في المحلول ويترسب في قاع الوعاء.
- **الكاشف (Reagent):** مادة كيميائية تستخدم للكشف عن وجود مادة أخرى أو قياسها عن طريق إحداث تفاعل.
- **المذاب (Solute):** المكون الموجود بكمية أقل في المحلول.

- **المحلول (Solution):** خليط متجانس من المذاب (أو المذابات) والمذيب.
- **المذيب (Solvent):** المكون الرئيسي في المحلول.
- **الإلكتروليتات القوية (Strong electrolytes):** مواد تذوب في الماء بشكل كامل أو شبه كامل مكونة أيونات، وهي موصلات جيدة للكهرباء. تشمل المركبات الأيونية (بما في ذلك القواعد القوية) والأحماض القوية.
- **الإلكتروليتات الضعيفة (Weak electrolytes):** مواد تذوب في الماء ولكنها لا تتأين بشكل كامل، وبالتالي توصل الكهرباء بشكل ضعيف فقط في المحلول.

المقدمة: سيناريو المختبر (Introduction)

تعمل كيميائي في قسم مراقبة الجودة (QC) لشركة EverBrite، وهي شركة مصنعة لمنتجات العناية الشخصية (مثل معجون الأسنان، ومثبتات طقم الأسنان، وشامبو ضد القشرة). بصفتك كيميائي جودة، تشمل مسؤولياتك اليومية إجراء اختبارات على المواد الخام، والتركيبات، والمنتجات النهائية، وعينات الاستقرار، وأي عينات أخرى من عمليات المصنع تتطلب تحليلاً كيميائياً.

يواجه مشرف مختبر مراقبة الجودة مشكلة؛ حيث تم العثور على برميل قديم سعة ٥٥ غالوناً في مؤخرة المستودع يحمل ملصقاً ممزقاً جزئياً. البرميل مملوء إلى نصفه تقريباً بمحلول شفاف. يمثل هذا انتهاكاً خطيراً لبروتوكولات التخزين والتتبع (SOPs)، وتزداد المشكلة تعقيداً لأن إدارة الغذاء والدواء (FDA) من المقرر أن تزور المنشأة بحلول نهاية الأسبوع.

لقد كلف مشرف الجودة فريقك بمسؤولية تحديد هوية المحلول حتى يتمكنوا من وضع الملصق الصحيح عليه والتخلص منه بشكل لائق.

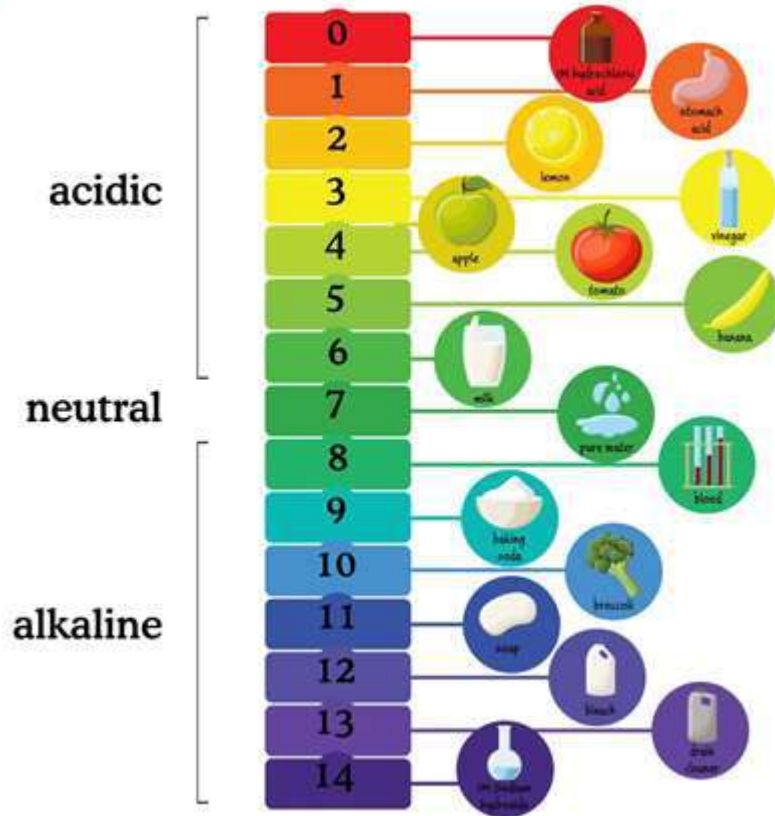
مهمتك الآن هي استخدام اختبارات التوصيلية و pH والترسيب للتعرف على هذا السائل المجهول. هل تود أن تنتقل إلى خطوات العمل (Procedure) وكيفية التمييز بين الاحتمالات المتوقعة للمادة؟

لحسن الحظ، تمكن فريقك من حصر الاحتمالات للمادة المجهولة الموجودة في البرميل إلى ٦ محاليل محتملة بناءً على سجلات الاستلام والشعار الموجود على الملصق الممزق.

إليك المحاليل الستة التي ستتم مقارنة المادة المجهولة بها:

- (١) جلوكوز ٠.٥٠ مولار ($C_6H_{12}O_6$): (سكر).
- (٢) كحول أيزوبروبيل ٥٠% (C_3H_8O): (كحول فرك).
- (٣) حمض الأسيتيك ٠.٥٠ مولار ($HC_2H_3O_2$): (حمض الخل).
- (٤) حمض الهيدروكلوريك ٠.٥٠ مولار (HCl): (حمض قوي).
- (٥) كبريتات المغنيسيوم ٠.٥٠ مولار ($MgSO_4$): (ملح إبسوم).
- (٦) كلوريد الألومنيوم ٠.٥٠ مولار ($AlCl_3$).

pH scale



كيف يذوب المذاب؟ (آلية الذوبان)

يحدث الذوبان عندما تتغلب قوى التجاذب بين المذاب والمذيب على قوى التجاذب بين جزيئات المذاب نفسه. إذا كانت قوى التجاذب مع الماء أقوى، تنتشر جزيئات المادة داخل المذيب ونقول حينها إن المادة "ذابت". ولكن، هناك فرق جوهري بين ذوبان المواد الجزيئية والمواد الأيونية:

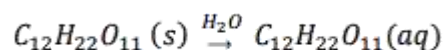
١. ذوبان المواد الجزيئية (مثال: السكر)

عند ذوبان سكر السكروز ($C_{12}H_{22}O_{11}$) في الماء، تنفصل جزيئات السكر عن بعضها البعض وتنتشر في الماء، لكن الجزيء نفسه يبقى سليماً ولا يتفكك. تظل الروابط الكيميائية داخل الجزيء ثابتة.

المعادلة الكيميائية للعملية:

$$\begin{aligned} ? \text{ molecules } C_{12}H_{22}O_{11} &= 4.2 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{342.296 \text{ g}} \times \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ molecules}}{1 \text{ mol}} \\ &= 7.4 \times 10^{21} \text{ molecules } C_{12}H_{22}O_{11} \end{aligned}$$

(لاحظ أن الصيغة لم تتغير، فقط الحالة تحولت من صلب s إلى محلول مائي aq).



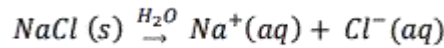
٢. ذوبان المواد الأيونية (مثال: ملح الطعام)

عند ذوبان كلوريد الصوديوم (NaCl)، تنفصل "وحدات الصيغة" عن بعضها البعض، ولكن على عكس السكر، فإن هذه الوحدات **تتفكك تماماً** لتحرر الأيونات الفردية المشحونة داخل الماء.

والآن، لننظر ماذا يحدث لمادة أيونية مثل كلوريد الصوديوم (NaCl)، المعروف باسم ملح الطعام. وكما تعلمون، فإن ملح الطعام قابل للذوبان في الماء. ملعقة صغيرة واحدة (٥.٧ غرام) من كلوريد الصوديوم تحتوي على 5.9×10^{22} وحدة صيغة من NaCl.

$$\begin{aligned} ? \text{ formula units NaCl} &= 5.7 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{58.44 \text{ g}} \times \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ formula units}}{1 \text{ mol}} \\ &= 5.9 \times 10^{22} \text{ formula units NaCl} \end{aligned}$$

مثل السكر، عندما يذوب الملح الصلب، تنفصل وحداته الصيغية عن بعضها البعض؛ ولكن على عكس السكر، تتفكك الوحدات الصيغية مما يحرر الأيونات الفردية:



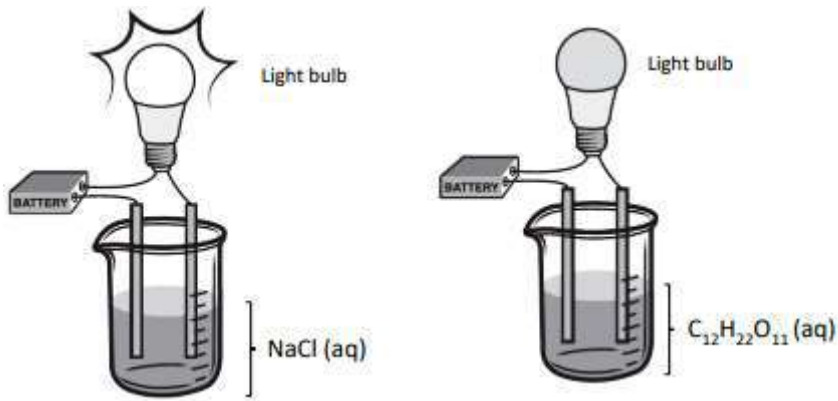
(هنا تحول الملح إلى أيونات موجبة وسالبة، وهي المسؤولة عن توصيل الكهرباء).

إذن، يوجد الآن 1.2×10^{23} أيون حر منتشر في الماء:

عدد الأيونات الكلية = 5.9×10^{22} أيون من الماء

$$\begin{aligned} \text{total ions} &= 5.9 \times 10^{22} \text{ ions of Na}^+ + 5.9 \times 10^{22} \text{ ions of Cl}^- = 11.8 \times 10^{22} \text{ ions} \\ &= 1.2 \times 10^{23} \text{ ions} \end{aligned}$$

محاليل المواد الجزيئية، مثل ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)، لا توصل الكهرباء (انظر الشكل أ)، ولذلك تُسمى محاليل غير إلكتروليتيّة، بينما محاليل المواد الأيونية، مثل كلوريد الصوديوم (NaCl)، توصل الكهرباء (انظر الشكل ب). هذا النوع من المواد، الذي يُسمى الإلكتروليتات، يوصل الكهرباء لأن الأيونات المذابة فيه تعمل كناقلات للشحنة، مما يسمح للمحلول بتوصيل الكهرباء.



1b. Conducts electricity

1a. Does not conduct electricity

ب. موصل للكهرباء

أ. لا يوصل الكهرباء

الشكل ١. سلوك محلولين في دائرة مفتوحة

التحليل الحسابي للجسيمات (Particulate Level)

يوضح النص مقارنة بين عدد الجسيمات في ملعقة صغيرة من كل مادة:

• ملعقة سكر (٤.٢ جم): تحتوي على $10^{21} \times 7.4$ جزيء سكروز.

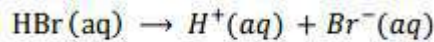
• ملعقة ملح (٥.٧ جم): تحتوي على $10^{22} \times 5.9$ وحدة صيغة NaCl.

لماذا هذا مهم؟ لأن عدد الأيونات الناتجة هو الذي يحدد قوة "التوصيلية الكهربائية". فالمح سيعطي ضعف عدد الجسيمات (أيون صوديوم + أيون كلور)، بينما السكر سيعطي جزيئاً واحداً فقط لكل وحدة تذوب.

الإلكتروليات القوية والضعيفة (Strong and Weak Electrolytes)

١. الإلكتروليات القوية (Strong Electrolytes)

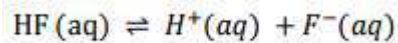
هي مواد تتفكك أو تتأين بشكل كامل تقريباً (١٠٠% تقريباً) عند ذوبانها في الماء. ومن الأمثلة عليها كلوريد الصوديوم (NaCl) وحمض الهيدروبروميك (HBr).
تُمثل عملية تأين حمض الهيدروبروميك بالمعادلة التالية:



لاحظ استخدام سهم واحد (→): هذا السهم يشير إلى أن التفاعل يسير في اتجاه واحد حتى النهاية، أي أن كل جزيئات HBr تحولت إلى أيونات.

٢. الإلكتروليات الضعيفة (Weak Electrolytes)

هي مواد تتفكك أو تتأين بنسبة مئوية منخفضة جداً (أقل بكثير من ١٠٠%) عند ذوبانها في الماء. ويُعد حمض الهيدروفلوريك (HF) مثالاً كلاسيكياً عليها.
تُمثل هذه العملية بالمعادلة التالية:



لاحظ استخدام سهم التوازن (⇌): هذا السهم هو المفتاح للتمييز بين الإلكتروليت الضعيف والقوي؛ فهو يشير إلى أن العملية "عكوسة"، حيث يوجد المحلول في حالة اتزان بين الجزيئات غير المتفككة (HF) والأيونات الناتجة (H⁺ و F⁻). في الواقع، تظل معظم الجزيئات مرتبطة ولا يتأين منها إلا جزء ضئيل.

ملخص التوصيلية (Table 1)

توضح الجداول الكيميائية عادةً تصنيف المواد بناءً على قدرتها على التوصيل:

نوع المادة	طبيعة التفكك في الماء	التوصيل الكهربائي
إلكتروليت قوي	تفكك كامل (أيونات فقط)	موصل قوي جداً
إلكتروليت ضعيف	تفكك جزئي (جزيئات + قليل من الأيونات)	موصل ضعيف
لا إلكتروليت	لا يوجد تفكك (جزيئات فقط)	غير موصل

بناءً على هذا الشرح، هل يمكنك تخمين أي من المحاليل الستة المذكورة في البرميل (مثل حمض HCl أو الجلوكوز) سيتطلب استخدام سهم التوازن (↔) عند كتابة معادلة ذوبانه؟

جدول ١: تصنيف المواد إلى إلكتروليات ولاإلكتروليات

الصنف	المعايير الكيميائية
اللاإلكتروليات (Nonelectrolytes)	• المركبات الجزيئية التي ليست أحماضاً ولا قواعد (مثل السكريات والكحولات)
الإلكتروليات (Electrolytes)	• المركبات الأيونية (الأملاح) • المركبات الجزيئية التي تصنف كأحماض أو قواعد.
إلكتروليات قوية (Strong)	• جميع المركبات الأيونية (الأملاح القابلة للذوبان) • الأحماض القوية (مثل HCl) • القواعد القوية (مثل NaOH)
إلكتروليات ضعيفة (Weak)	• الأحماض الضعيفة (مثل حمض الأسيتيك $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) • القواعد الضعيفة (مثل الأمونيا NH_3)

يُمكن لاختبار التوصيل الكهربائي أن يُساعد في تحديد نوع المادة التي نتعامل معها.

كيف سنطبق هذا على "المحاليل الستة" المجهولة؟

بناءً على هذا الجدول، يمكننا الآن تقسيم الاحتمالات الستة التي وجدتها في سجلات المستودع إلى ثلاث مجموعات:

١. مجموعة اللاإلكتروليات: * الجلوكوز وكحول الأيزوبروبيل. (لن يضيء مصباح التوصيلية عند

اختبارهما).

٢. مجموعة الإلكتروليتات الضعيفة:

○ حمض الأسيتيك (الخل). (سيضيء المصباح بشكل خافت جداً، وستكون قيمة الـ pH حمضية

ولكن ليست منخفضة جداً).

٣. مجموعة الإلكتروليتات القوية:

○ حمض الهيدروكلوريك (HCl)، كبريتات المغنيسيوم MgSO_4 ، وكلوريد الألومنيوم

AlCl_3). (سيضيء المصباح بقوة في هذه الحالات الثلاث).

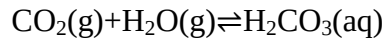
الخطوة التالية المحورية: بما أن لدينا ٣ مواد في مجموعة "الإلكتروليت القوي"، كيف سنفرق بين الحمض (HCl) والملح MgSO_4 ؟ هنا يأتي دور اختبار الـ pH واختبار الترسيب (Precipitation) الذي ذكرته في الأهداف.

أولاً: اختبار التوصيلية الكهربائية (Conductivity Test)

عند وضع مجس التوصيلية في محلول يحتوي على أيونات، تكتمل الدائرة الكهربائية بين الأقطاب الموجودة في قاعدة المستشعر. وحدة القياس المستخدمة هنا هي ميكروسيمنز لكل سنتيمتر ($\mu\text{S/cm}$). بناءً على تراكيز المحاليل في تجربتك، تم وضع معايير التصنيف التالية:

التصنيف	قيمة التوصيلية ($\mu\text{S/cm}$)	السبب الكيميائي
إلكتروليات قوية	أعلى من ١٠,٠٠٠	إنتاج عدد كبير جداً من الأيونات.
إلكتروليات ضعيفة	200 إلى ٦,٠٠٠	تأين جزئي ينتج عدداً محدوداً من الأيونات.
لا إلكتروليات	أقل من ٢٠٠	عدم وجود أيونات (الجزئيات تبقى سليمة).

ملاحظة فنية: قد لا تكون قراءة اللاإلكتروليات "صفرًا" تماماً بسبب الشوائب، مثل ذوبان ثاني أكسيد الكربون من الهواء وتفاعله مع الماء لتكوين حمض الكربونيك الضعيف:



ثانياً: اختبار الأس الهيدروجيني (pH Test)

سيتم قياس قيمة pH باستخدام ورق كاشف الـ pH. هذا الاختبار سيميز لك فوراً بين حمض الهيدروكلوريك (HCl) (إلكتروليت قوي وحمضي جداً) وبين كبريتات المغنيسيوم (MgSO_4) (إلكتروليت قوي ولكنه ملح متعادل تقريباً).

ثالثاً: الاختبارات الكيميائية (Chemical Tests)

ستقوم بإضافة "كواشف" (Reagents) للمحاليل ومراقبة الأدلة على حدوث تفاعل كيميائي، والتي تشمل:

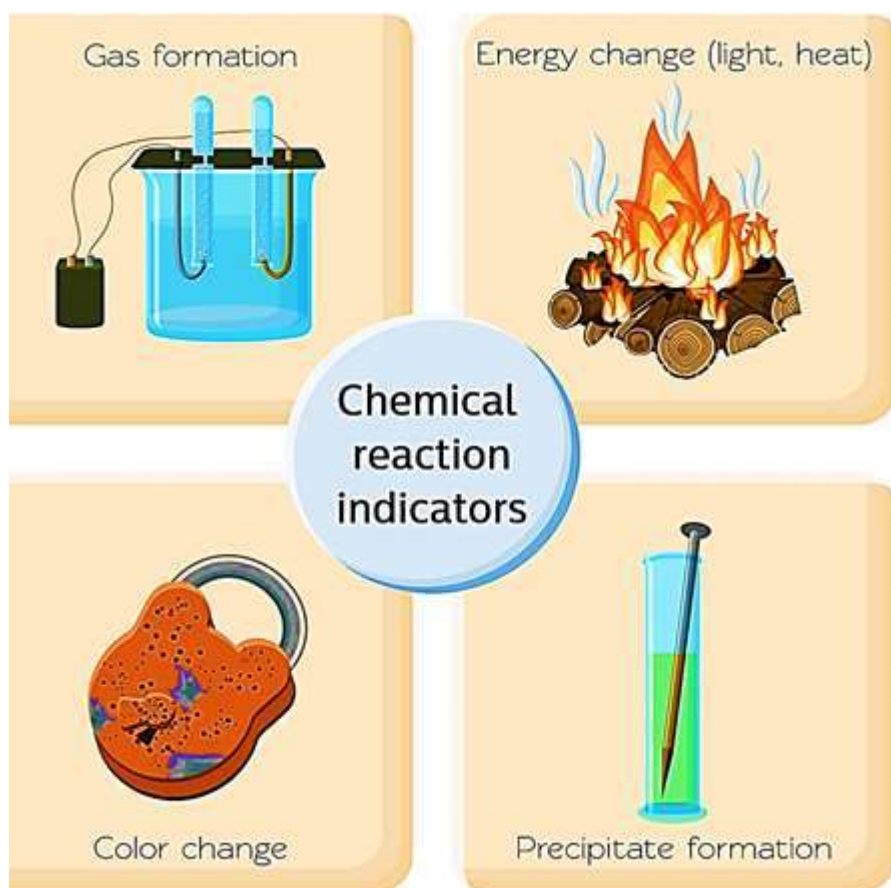
١. تصاعد الغاز: ظهور فقاعات أو "فوران".
٢. التبادل الحراري: إذا أصبح الوعاء ساخناً (تفاعل طارد للحرارة) أو بارداً (تفاعل ماص للحرارة).
٣. تغير اللون: تغير حقيقي في اللون (مثلاً من أزرق فاتح إلى أزرق ملكي) وليس مجرد تخفيف اللون بالماء.
٤. تغير في pH: تغير بمقدار درجتين أو أكثر يشير غالباً لتغير كيميائي.
٥. تكون راسب (Precipitate): ظهور مادة صلبة غير ذائبة تجعل المحلول "عكرًا" (Cloudy) بحيث لا يمكنك الرؤية من خلاله.

كيف ستحل اللغز؟ (الخلاصة)

بما أن المحلول المجهول هو واحد من الـ ٦ احتمالات، فإن مقارنة النتائج ستكون كالتالي:

- إذا كانت التوصيلية منخفضة جداً (> 200) ← هو إما جلوكوز أو أيزوبروبيل.
- إذا كانت التوصيلية متوسطة (٢٠٠-٦٠٠٠) و pH حمضي ← هو حمض الأسيتيك.

- إذا كانت التوصيلية عالية جداً ($< 10,000$) ← هو أحد الثلاثة (حمض قوي أو ملح). هنا نستخدم اختبار الترسيب؛ فمثلاً إذا أضفت كاشفاً وظهر راسب مع المحلول المجهول، ستقارنه بالنتائج المعروفة لـ $MgSO_4$ و $AlCl_3$ لتصل للنتيجة النهائية.



التقنيات المستخدمة (Techniques)

- يجب اتباع هذه الإرشادات لضمان سلامة العمل ودقة النتائج:
- تنظيف الزجاجيات: لمنع التلوث الذي قد يؤدي لنتائج توصيلية خاطئة.
 - التخلص من النفايات الكيميائية: التعامل السليم مع الفضلات الناتجة.
 - استخدام ورق pH: لتحديد حموضة أو قاعدية المحاليل.
 - استخدام نظام LabQuest مع مجس التوصيلية: لجمع البيانات الرقمية الدقيقة للتوصيلية.

قائمة المواد الكيميائية (List of Chemicals)

تنقسم المواد في هذه التجربة إلى عينات قياسية (Knowns) وكواشف (Reagents):

الكواشف الكيميائية (لاختبارات التفاعل)	العينات القياسية (المحتملة للمجهول)
• نترات الفضة - ($AgNO_3$) للكشف عن الكلوريد	• حمض الأسيتيك (0.50M)
• كربونات الصوديوم (Na_2CO_3)	• حمض الهيدروكلوريك (0.50M)
• هيدروكسيد الأمونيوم (NH_4OH)	• الجلوكوز (0.50M)

العينات القياسية (المحتملة للمجهول)	الكواشف الكيميائية (لاختبارات التفاعل)
• كحول أيزوبروبيل (٥٠%)	• محلول قياسي NaCl للمعايرة (١,000μS -)
• كبريتات المغنيسيوم (0.50M)	• كاشف بندكت - (Benedict's) للكشف عن السكريات
• كلوريد الألومنيوم (0.50M)	• حمض الكروميك (يستخدم داخل غطاء الدخان Hood -)

المعدات والزجاجيات (Equipment and Glassware)

أهم الأدوات التي ستستخدمها في سلسلة الاختبارات:

- نظام LabQuest ومجس التوصيلية: الأداة الأساسية لقياس شدة الإلكترونات.
- أنابيب اختبار بأحجام مختلفة: لإجراء تفاعلات الترسيب.
- لوحة ب ٢٤ فجوة (٢٤-well plate): مفيدة جداً لإجراء عدة اختبارات ترسيب كيميائية صغيرة الحجم في وقت واحد للمقارنة السريعة.
- ورق pH وقضيب تحريك: لقياس الحموضة.
- ماصات بلاستيكية (Disposable pipets): لنقل السوائل بدقة ومنع التلوث التبادلي.

ملاحظة هامة حول "حمض الكروميك":

ورد في القائمة "استخدمه داخل غطاء الدخان" (Keep and use in hood). هذا الحمض يستخدم عادةً كعامل مؤكسد قوي جداً، وغالباً ما يُستخدم في هذا النوع من التجارب لتمييز الكحولات (مثل كحول الأيزوبروبيل) من خلال تغيير اللون، وهو مادة سامة ويجب التعامل معها بحذر شديد.

الإجراء التجريبي (Experimental Procedure)

الجزء (أ): جمع المحاليل المعروفة والماء منزوع الأيونات (DI Water)

١. قم بإحضار ثمانية أنابيب اختبار (حجم ١٨ × ١٥٠ مم)، وحامل أنابيب، وكأس زجاجي واحد لاستخدامه كحاوية للمخلفات الكيميائية.
٢. قم بتنظيف أنابيب الاختبار وشطفها جيداً بالماء منزوع الأيونات (DI water). تخلص من الماء الزائد وجفف الأنابيب من الخارج (بقاء بضع قطرات من الماء بالداخل لن يؤثر بشكل ملموس على هذه التجربة). قم بوضع ملصقات تعريفية على الأنابيب كالتالي:

 ١. حمض الأسيتيك ($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$)
 ٢. حمض الهيدروكلوريك (HCl)
 ٣. جلوكوز ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)
 ٤. كحول أيزوبروبيل ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$)
 ٥. كبريتات المغنيسيوم (MgSO_4)
 ٦. كلوريد الألومنيوم (AlCl_3)

٧. ماء (H₂O)

٨. المادة المجهولة (Unknown)

٣. احصل على عينة من المحلول المجهول الموجود على طاولة الأستاذ أو المنطقة المخصصة. تأكد من

تسجيل "رقم العينة المجهولة" في الخانة المخصصة لها في عنوان جدول البيانات (١) وتحت جدول البيانات (٣).

٤. املاً نصف كل أنبوب اختبار بالمحلول المناسب له. جميع المحاليل بتركيز ٠.٥٠ مولار، باستثناء كحول الأيزوبروبيل بتركيز ٥٠%. أضف الماء منزوع الأيونات في الأنابيب رقم ٧.

ملاحظة فنية: بما أن الماء منزوع الأيونات (water DI) هو المذيب المستخدم في جميع المحاليل من ١ إلى ٦، فإن قياس التوصيلية والـ pH له سيكون مفيداً جداً؛ فأى نتائج تختلف عن قيم الماء النقي ستعود بوضوح إلى المادة المذابة فيه، مما يجعله "مرجعاً" (Control) دقيقاً لتجربتك.

الجزء (ب): تحديد التوصيلية الكهربائية للمحاليل المعروفة والمجهولة

١. قم بتسجيل قيم التوصيلية للمحاليل الستة المعروفة، والماء منزوع الأيونات، والمحلول المجهول في جدول البيانات التجريبية رقم ١.

٢. احصل على جهاز جمع البيانات LabQuest، ومجس التوصيلية، والمحلول القياسي (NaCl) بتركيز ١,٠٠٠ µS، وورقة التعليمات.

٣. قم بإعداد ومعايرة جهاز LabQuest مع مجس التوصيلية باتباع التعليمات المرفقة (استخدم محلول الملح القياسي لضمان دقة الجهاز).

٤. امسك مجس التوصيلية بعناية وضعه داخل أنبوب الاختبار رقم ٧ الذي يحتوي على الماء منزوع الأيونات (water DI). تأكد من أن الفتحة الموجودة قرب أسفل المجس مغمورة تماماً في الماء. كن حذراً لكي لا يفيض الأنبوب، وقم بتحريك المجس بلطف لإزالة أي فقاعات هواء محبوسة.

٥. سجل قيمة التوصيلية بوحدة µS/cm.

٦. ارفع المجس، واشطفه فوق كأس النفايات، ثم جففه جيداً بمنديل ناعم (مثل Kimwipes).

٧. قم بقياس التوصيلية للمحاليل الستة المعروفة والمحلول المجهول باتباع نفس الخطوات السابقة (من B4 إلى B6).

ملاحظات هامة للقياس الدقيق:

- **تذبذب القراءات:** من الطبيعي أن تتقلب الأرقام على الشاشة قليلاً. انتظر حوالي ٣٠ ثانية حتى تستقر القراءة قبل تسجيلها.
- **دقة التسجيل:** حاول تقريب القراءة لأقرب ١٠ وحدات. أما بالنسبة للقيم العالية التي تتجاوز ١٠٠٠ µS/cm، فيمكنك تسجيلها لأقرب ١٠٠ وحدة.

ملاحظة (٢): تتميز الأحماض بقيم توصيلية عالية بشكل غير عادي. تعود الأسباب في ذلك إلى مفاهيم كيميائية متقدمة (خارج نطاق هذه التجربة)، وإذا كان لديك فضول، يمكنك مراجعة تفسيرات "جيفري" و "أتكينز" حول حركة أيونات الهيدروجين الفريدة في الماء.

الجزء (ج): تحديد الـ pH للمحاليل المعروفة والمحلول المجهول

١. قم بتسجيل قيمة الـ pH للمحاليل الستة المعروفة، والمحلول المجهول، والماء منزوع الأيونات في جدول البيانات التجريبية رقم ١.
٢. احضر ورق الـ pH وقضيب تحريك زجاجي نظيف وجاف.
٣. اقطع شريطاً من ورق الـ pH بطول ٣ بوصات تقريباً، وضعه على زجاجة ساعة (Watch glass) نظيفة وجافة أو على منشفة ورقية.
٤. اغمس قضيب التحريك في أنبوب الاختبار رقم ٧ (الماء منزوع الأيونات)، ثم المس به ورق الـ pH (قرب الحافة اليسرى).
٥. قارن فوراً لون مركز البقعة المبللة مع المفتاح اللوني الموجود على علبة ورق الـ pH. إذا بدا اللون بين لونين متجاورين، فقم بتقدير القيمة لأقرب منزلة عشرية (مثلاً: إذا بدا اللون بين ٣ و ٤، سجل القيمة ٣.٥).
٦. سجل قيمة الـ pH الناتجة.
٧. باستخدام زجاجة الغسيل (Wash bottle)، اشطف قضيب التحريك فوق كأس النفايات وجففه بمنشفة ورقية.
٨. كرر الخطوات من C4 إلى C7 حتى تقيس الـ pH للمحاليل الستة والمحلول المجهول باستخدام نفس الشريط. إذا نفذ الشريط، اقطع جزءاً صغيراً آخر.
٩. تخلص من ورق الـ pH المستخدم في سلة المهملات العادية.

كيف سيساعدك الـ pH في حل اللغز؟

بدمج نتائج التوصيلية مع الـ pH، ستصل لنتائج مذهلة:

- الأحماض: (HCl و $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) ستعطي ألواناً تميل للأحمر/البرتقالي (pH منخفض).
- الأملاح: (MgSO_4 و AlCl_3) قد تكون متعادلة أو حمضية قليلاً.
- اللاإلكتروليات: ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ و $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) ستعطي pH قريب جداً من الماء المتعادل (٧).

الجزء (د): اختبارات الترسيب والنشاط الكيميائي (Precipitation and Reactivity Tests)

١. أحضر صينية تحتوي على الكواشف الأربعة التالية:
 - نترات الفضة (AgNO_3) بتركيز ٠.٢ مولار: (تحذير: قد تسبب بقعاً سوداء على الجلد والملابس، لكنها لا تسبب ضرراً دائماً).
 - كربونات الصوديوم (Na_2CO_3) بتركيز ٠.٢ مولار.

○ هيدروكسيد الأمونيوم (NH_4OH) بتركيز ٣ مolar: (تحذير: مادة كاوية، ابقها بعيدة عن الجلد والعينين).

○ كاشف بندكت ($\text{Benedict's Reagent}$).

٢. قم بتسجيل ملاحظتك لاختبارات الجلوكوز وكحول الأيزوبروبيل (الخطوة ٣ أدناه) في جدول البيانات

التجريبية رقم ٢.

٣. اختبارات الجلوكوز وكحول الأيزوبروبيل:

يُستخدم حمض الكروميك للكشف عن وجود أنواع معينة من الكحولات، بينما يُستخدم كاشف بندكت للكشف عن وجود أنواع معينة من السكريات والكحولات. ستقوم بإجراء هذين الاختبارين على المحاليل المعروفة للجلوكوز وكحول الأيزوبروبيل لتعرف كيف يبدو "الاختبار الإيجابي".

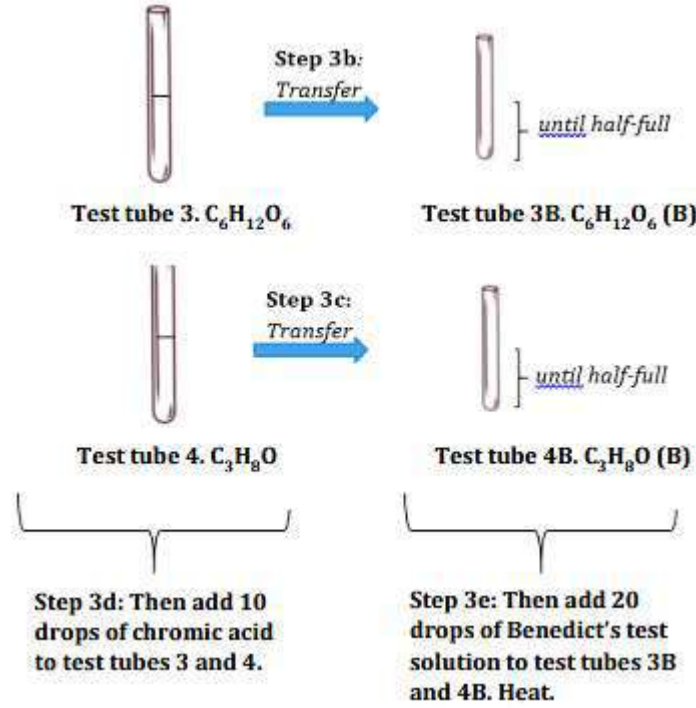
أ. أحضر أنبوبي اختبار صغيرين (حجم 13×100 مم). ضع ملصقاً على أحدهما باسم **الجلوكوز (B٣)** وعلى الآخر باسم **الكحول (B٤)**. ب. انقل جزءاً من محلول الجلوكوز (من الأنبوب رقم ٣) إلى الأنبوب الصغير المسمى (B٣) حتى يمتلئ نصفه تقريباً. ج. انقل جزءاً من محلول كحول الأيزوبروبيل (من الأنبوب رقم ٤) إلى الأنبوب الصغير المسمى (B٤) حتى يمتلئ نصفه تقريباً.

لماذا هذه الخطوة مهمة؟

بما أن الجلوكوز والكحول كلاهما **لا إلكترونيات** (توصيلتهما منخفضة و pH متعادل)، فإنه من المستحيل التمييز بينهما باستخدام الأجهزة فقط. هنا يأتي دور الكيمياء:

• **كاشف بندكت:** سيتفاعل مع الجلوكوز (عند التسخين عادةً) ليغير لونه من الأزرق إلى البرتقالي أو الأحمر الطوي.

• **حمض الكروميك:** سيتفاعل مع كحول الأيزوبروبيل ويغير لونه (عادةً من البرتقالي إلى الأخضر المزرق) نتيجة أكسدة الكحول.



الشكل ٢. اختبارات الجلوكوز وكحول الأيزوبروبيل

٤. اختبار حمض الكروميك (يُجرى داخل غطاء الدخان - Hood)

يُستخدم هذا الاختبار للتمييز بين الجزيئات العضوية من خلال قدرة حمض الكروميك على أكسدة الكحولات:

١. لاحظ لون حمض الكروميك (يكون عادةً برتقالياً). خذ أنبوبة الاختبار الكبيرين رقم ٣ (جلوكوز) ورقم ٤ (كحول أيزوبروبيل) إلى غطاء الدخان.

٢. أضف ١٠ قطرات من حمض الكروميك إلى كل من الأنبوبين.

○ تنبيه: حمض الكروميك مادة كاوية وسامة، يجب ارتداء القفازات وإبقاؤه بعيداً عن الجلد والعينين.

٣. يُعد التغير في لون حمض الكروميك دليلاً على حدوث تفاعل كيميائي. سجل ملاحظاتك بدقة (عادة ما يتحول اللون من البرتقالي إلى الأخضر في حالة وجود الكحول).

٥. اختبار كاشف بندكت (Benedict's Reagent Test)

يُستخدم هذا الاختبار للكشف عن السكريات المختزلة مثل الجلوكوز:

١. إعداد حمام مائي ساخن: املاً كأساً سعة ٢٥٠ مل بالماء منزوع الأيونات إلى منتصفه. ضع مقياس الحرارة في الكأس، وسخّن الماء على السخان الكهربائي (Hot plate) حتى تصل درجة الحرارة إلى ما بين ٦٠-٧٠ درجة مئوية.

٢. أضف ٢٠ قطرة من كاشف بندكت إلى أنبوبي الاختبار الصغيرين B٣ (جلوكوز) و B٤ (كحول). ولاحظ اللون الابتدائي لكاشف بندكت (يكون أزرق شفافاً).

٣. بمجرد وصول الحمام المائي إلى درجة الحرارة المطلوبة (٦٠-٧٠ درجة مئوية)، أطفئ السخان الكهربائي وضع الأنبوبين B٣ و B٤ في الحمام المائي لمدة ٥ دقائق.
٤. باستخدام حامل أنابيب الاختبار، أخرج الأنابيب من الحمام المائي وسجل ملاحظاتك (تكون الراسب الأحمر الطوبي في أنبوب الجلوكوز هو العلامة المميزة).
٥. تخلص من محتويات الأنابيب الأربعة (الجلوكوز والكحول) في حاوية النفايات العضوية الموجودة داخل غطاء الدخان.

الجزء (٤): اختبارات المركبات الأيونية والأحماض

- ستختبر الآن تفاعلية المحاليل المتبقية (رقم ١، ٢، ٥، ٦) مع الكواشف الثلاثة التالية: نترات الفضة (AgNO_3)، كربونات الصوديوم (Na_2CO_3)، وهيدروكسيد الأمونيوم (NH_4OH).
- أ. أحضر ٣ ماصات بلاستيكية ولوحة بـ ٢٤ فجوة (Well plate). اغسل اللوحة واشطفها بالماء منزوع الأيونات.
 - ب. ضع ورقة أو شريطاً لاصقاً بجانب اللوحة لترقيم الصفوف والأعمدة كما في الشكل ٣.
 - ملاحظة ٤: العديد من التفاعلات تنتج مواد صلبة بيضاء (رواسب أو عكارة). يسهل رؤيتها إذا وضعت اللوحة فوق سطح الطاولة الأسود بدلاً من وضعه فوق ورقة بيضاء.

ب. اختبار حمض الأسيتيك (الأنبوب #١):

- ضع ١٠ قطرات من حمض الأسيتيك في ثلاث فجوات في "الصف الأول".
- (١) أضف ١٠ قطرات من AgNO_3 للفجوة الأولى. سجل الملاحظات.
 - (٢) أضف ١٠ قطرات من Na_2CO_3 للفجوة الثانية. سجل الملاحظات (ابحث عن فقاعات غاز CO_2).
 - (٣) أضف ١٠ قطرات من NH_4OH للفجوة الثالثة. سجل الملاحظات.
 - (٤) اخلط كل فجوة بقضيب زجاجي، ثم قس الـ pH وسجله. قارن القيم مع pH حمض الأسيتيك الأصلي.

ج. اختبار حمض الهيدروكلوريك (الأنبوب #٢):

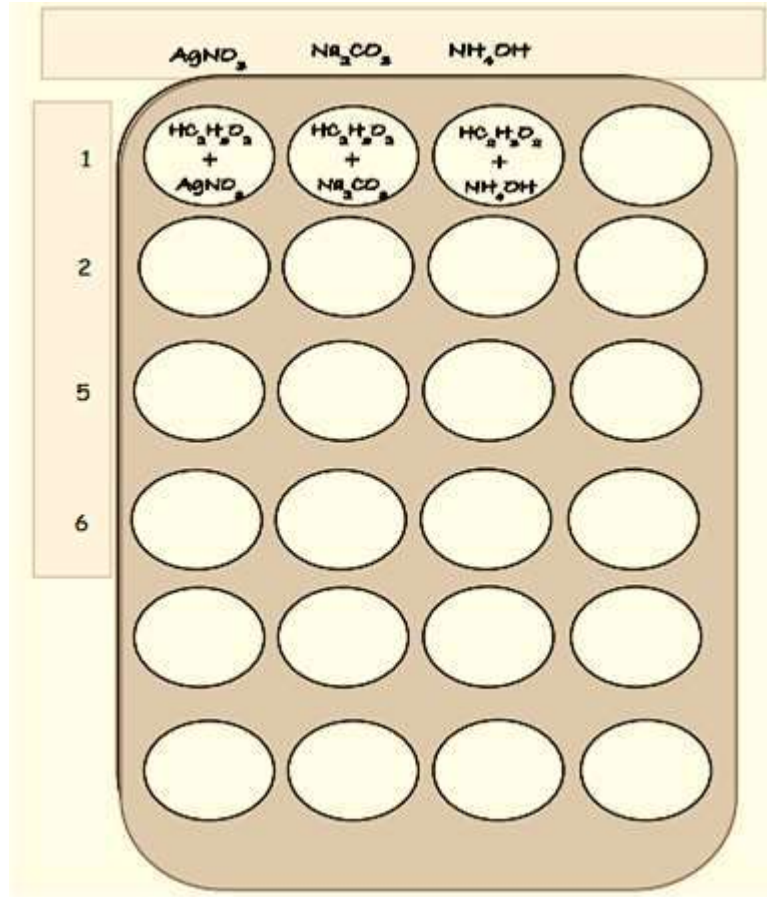
- ضع ١٠ قطرات من HCl في ثلاث فجوات في "الصف الثاني".
- كرر نفس الخطوات السابقة (i-iv). (توقع تكون راسب أبيض مع نترات الفضة بسبب أيونات الكلوريد Cl^-).

د. اختبار كبريتات المغنيسيوم (الأنبوب #٥):

- ضع ١٠ قطرات من MgSO_4 في ثلاث فجوات في "الصف الثالث".
- كرر نفس الخطوات السابقة (i-iv). (توقع تكون رواسب مع الكربونات أو الهيدروكسيد).

هـ. اختبار كلوريد الألومنيوم (الأنبوب #٦):

- ضع ١٠ قطرات من AlCl_3 في ثلاث فجوات في "الصف الرابع".
- كرر نفس الخطوات السابقة (i-iv).
- تنبيه: لا تفرغ اللوحة بعد، فقد تحتاج لمقارنتها بصرياً مع المحلول المجهول في الجزء القادم.



الشكل ٣. إعداد اختبارات التفاعل باستخدام صفيحة ذات ٢٤ دائرة. المواد الكيميائية المذكورة على الحافة العلوية هي كواشف الاختبار؛ الأرقام على الجانب الأيسر هي المحاليل المعروفة.

الجزء هـ: تحديد هوية المحلول المجهول

- ١) سجّل نتائج هذا القسم في المساحة المخصصة أسفل الجدول ٣.
- ٢) قارن قيم التوصيل الكهربائي ودرجة الحموضة للمحلول المجهول مع قيم المحاليل الستة المعروفة التي سجلتها في جدول البيانات ١. ما هي الهوية (الهويات) المحتملة للمحلول المجهول؟
- ٣) حدد الاختبارات التي أجريت على المحاليل المعروفة والتي ترغب في تكرارها، هذه المرة على المحلول المجهول. سجّل المعلومات بطريقة منظمة.
- ٤) بناءً على مقارنة نتائج المحاليل المعروفة والمحلول المجهول، حدد هوية المحلول المجهول وأبلغ عنها.

التنظيف والتخلص من النفايات

- ١) تخلص من المحاليل المعروفة المتبقية في أنابيب الاختبار ١ و ٢ و ٥ و ٦ التي تحتوي على أحماض ومركبات أيونية في حاوية نفايات الأيونات/الأحماض الموجودة داخل خزانة الشفط.
- ٢) تخلص من الخلائط الموجودة في صفيحة الآبار ذات الـ ٢٤ بئراً في حاوية نفايات الأيونات/الأحماض داخل خزانة الشفط.
- ٣) تخلص من كحول الأيزوبروبانول (أنابيب الاختبار ٣ و ٣B) والجلوكوز (أنابيب الاختبار ٤ و ٤B) في حاوية النفايات العضوية.

- ٤) تخلص من المحلول المجهول بناءً على هويته في حاوية النفايات المناسبة كما هو موضح أعلاه.
- ٥) تخلص من ماء DI في مصرف الحوض.
- ٦) تخلص من القطرات البلاستيكية ذات الاستعمال الواحد في سلة المهملات بعد شطفها أولاً بالماء، ثم انقل مياه الشطف إلى حاوية نفايات الأيونات/الأحماض الموجودة داخل خزانة الشطف.
- ٧) اغسل وجفف السطح الخارجي لجميع الأدوات الزجاجية، واشطف الجزء الداخلي بثلاث كميات صغيرة من ماء DI، ثم أعدها إلى مكانها الأصلي.

التحضير المسبق للتجربة (Pre-lab)

- ١) صنّف المحاليل الستة المعروفة إلى مركبات أيونية أو مركبات جزيئية أو أحماض.
 - ٢) وُجد أن محلولاً تركيزه ١.٢ مولاري من حمض الكلوروز HClO_2 له موصلية مقدارها ٢٠٣٠ ميكروسيمنز/سم. صنّف HClO_2 على أنه إلكتروليت قوي أو ضعيف.
 - ٣) باستخدام قواعد الذوبانية الموجودة في الملحق ٣، نظم المركبات التالية في مجموعتين: ذائبة في الماء وغير ذائبة في الماء:
- Fe_2O_3 ، $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ ، $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ، $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ، NH_4Br ، CoCO_3 ، CaSO_4 ، $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
- ٤) كبريتات الصوديوم الصلبة Na_2SO_4 ذائبة في الماء. اكتب معادلة توضح كيفية تفككها في الماء.
 - ٥) تم خلط محلول من نترات الحديد الثلاثي $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ مع محلول من كربونات البوتاسيوم K_2CO_3 ، فتكوّن راسب. ما الصيغة الكيميائية لهذا الراسب؟ (انظر جدول الملحق ٢ والملحق ٣).

ما بعد التجربة (Post-lab)

يجب أن يتضمن تقرير المختبر العناصر التالية:

١. جميع جداول البيانات.
٢. بالنسبة للحمضين الموجودين ضمن المحاليل المعروفة في جدول البيانات ١:
 - أ. صنّف كل حمض على أنه حمض قوي أو ضعيف اعتماداً على نتائج اختبار الموصلية.
 - ب. اكتب معادلة تأين هذين الحمضين مع توضيح الحالة الفيزيائية.
٣. الجزء د، الخطوة ٤ "اختبارات المركبات الأيونية والأحماض" شمل خلط بعض المحاليل المعروفة مع ثلاثة كواشف اختبار. قمت بتسجيل النتائج في جدول البيانات ٣. ستة من هذه التفاعلات أنتجت مواد صلبة (تلاحظ على شكل عكارة أو راسب). اكتب الصيغة الكيميائية للمواد الصلبة الست المتكوّنة، ودوّن النتائج بالشكل التالي:

المواد الصلبة المتكوّنة من تفاعل المحاليل المعروفة مع كواشف الاختبار

الصيغة الكيميائية للمحلول المعروف

الصيغة الكيميائية لكاشف الاختبار

الصيغة الكيميائية للمادة الصلبة المتكوّنة

المحاليل المعروفة المستخدمة هي: حمض الأسيتيك، حمض الهيدروكلوريك، كبريتات المغنيسيوم، وكلوريد الألومنيوم.

كواشف الاختبار المستخدمة هي: نترات الفضة، كربونات الصوديوم، وهيدروكسيد الأمونيوم. يُرجى تضمين المعلومات الخاصة بالتفاعلات الستة فقط التي نتج عنها مواد صلبة.

الملحقات وتدوين النتائج

التجربة ٣: الإلكتروليتات وغير الإلكتروليتات

البيانات التجريبية والحسابات

الاسم: _____ التاريخ: _____

شريك المختبر: _____ الشعبة: _____

جدول البيانات (١): الموصلية الكهربائية ودرجة الحموضة للمحاليل المعروفة والمجهولة

رقم	المحلول	الموصلية ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH
1	حمض الأسيتيك (0.50M $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$)		
2	حمض الهيدروكلوريك (0.50M HCl)		
3	الجلوكوز (0.50M $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)		
4	كحول أيزوبروبانول (50% $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$)		
5	كبريتات المغنيسيوم (0.50M MgSO_4)		
6	كلوريد الألومنيوم (0.50M AlCl_3)		
7	ماء منزوع الأيونات (H_2O)		
8	محلول مجهول		

جدول البيانات (٢): نتائج خلط الجلوكوز وكحول الأيزوبروبانول مع الكواشف

المحلول	الملاحظات مع حمض الكروميك	الملاحظات مع كاشف بندكت
الجلوكوز (0.50M $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)		
كحول أيزوبروبانول (50 % $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$)		

جدول البيانات (٣): نتائج اختبارات خلط المركبات الأيونية والأحماض مع عدة كواشف

رقم وهوية المحلول المعروف	الملاحظات عند الخلط مع ٠.٢ M نترات الفضة (AgNO_3)	الملاحظات عند الخلط مع ٠.٢ M كربونات الصوديوم (Na_2CO_3)	الملاحظات عند الخلط مع ٣ M هيدروكسيد الأمونيوم (NH_4OH)
حمض الأسيتيك 0.50M ($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$)			
حمض الهيدروكلوريك 0.50M (HCl)			
كبريتات المغنيسيوم 0.50M (MgSO_4)			
كلوريد الألومنيوم M (AlCl_3)			

الآن: كيف تملأ هذا الجدول؟

في هذا الجدول لا تكتب أسماء المركبات المتكوّنة، بل تصف ما تراه فقط.
مثلاً:

- تكوّن راسب أبيض
- تعكّر المحلول
- لا يوجد أي تغيير
- انبعاث غاز

أمثلة إرشادية (الفهم وليس للنقل الحرفي إن لم تُجر التجربة):

- عند خلط HCl مع AgNO_3 غالباً راسب أبيض
- عند خلط MgSO_4 مع Na_2CO_3 يتكوّن راسب أبيض
- عند خلط AlCl_3 مع NH_4OH راسب أبيض هلامي

تكتب هذه الملاحظات في الخانة المناسبة فقط.

تحليل محلول مجهول: الاختبارات والملاحظات والنتائج

رقم المحلول المجهول _____

المراجع References

- 1) Tro, N. J. *Chemistry, A Molecular Approach*. 3rd ed.; Upper Saddle River, NJ, 2009; 159.
- 2) Holmquist, D. D.; Randall, J.; Volz, D. L. *Chemistry with Vernier*. Vernier Software & Technology: Beaverton, 2007; 13-1–13-3.
- 3) Jeffery, G.H., Bassett, J., Mendham, J., Denney, R.C. *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, 5th ed. Jonson Wiley & Sons, Inc. New York, NY, 1989; 519-526.
- 4) Atkins, P. *Physical chemistry, A very short introduction*. Oxford press. United Kingdom, 2014; 60- 61.
- 5) Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Engel, R. G. *A Microscale Approach to Organic Laboratory Techniques*, 5th ed.; Belmont, CA, 2013; 494–495.
- 6) Lehman, J. W. *Operational Organic Chemistry: A Problem-Solving Approach to the Laboratory Course*, 4th ed.; Upper Saddle River, NJ, 2009; 550.

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF WATER

التوصيل الكهربى ELECTRICAL CONDUCTIVITY

التوصيل الكهربى هو مقياس يعبر عن قدرة المحلول المائى على توصيل التيار الكهربى. وتعتمد هذه القدرة على وجود الأملاح وتركيزها، بالإضافة إلى تكافؤ الأيونات المعدنية. يمكن استخدام قيم التوصيل الكهربى لتحديد كمية المواد الذائبة في المحلول.

التوصيل الكهربى - القياس بالطرق الكهربائية - Electrical Conductivity Electrometry

المبدأ: (Principle)

الموصلية هي قدرة المحلول المائى على توصيل التيار الكهربى، وتعتمد هذه القدرة على وجود الأيونات في المحلول، بالإضافة إلى تركيزها الكلى، وحركتها، وتكافؤها، ودرجة حرارتها. يتم معايرة خلية موصلية تتكون من قطبين من البلاتين باستخدام محلول كلوريد البوتاسيوم القياسى، وتستخدم هذه الخلية لإجراء القياسات. تعتبر هذه الطريقة مناسبة لقياس الموصلية ضمن نطاقات تتراوح من ٠ إلى ١٩٩.٩ مللى سيمنز/سم. الموصلية النوعية تقاس بالميكرو سيمنز عند درجة حرارة ٢٥ مئوية، وتوفر قيم الموصلية تقديرًا تقريبًا لمحتوى المواد الصلبة المذابة في الإلكتروليت.

الأجهزة/الأدوات: (Apparatus/Instruments)

١. جهاز قياس الموصلية مزود بخلية موصلية.
٢. كأس صغير.

الكواشف: (Reagents)

١. ماء التوصيل: (Conductivity water) يمكن استخدام أي من الطرق العديدة لإعداد ماء الكاشف. يجب أن تكون الموصلية صغيرة مقارنة بالقيمة التي يتم قياسها.

٢. محلول كلوريد البوتاسيوم القياسى (Standard potassium chloride solution, KCl - 0.010 M):

M):

يتم إذابة ٠.٧٤٥٦ جرام من كلوريد البوتاسيوم اللامائى في ماء موصل، ثم يتم تخفيفه إلى ١٠٠٠ مل في قارورة حجمية من الفئة (أ) عند درجة حرارة ٢٥ درجة مئوية. يتمتع هذا المحلول المرجعي القياسى بموصلية كهربائية تبلغ ١٤١٢ ميكرو سيمنز/سم.

٣. تحضير عينة لمراقبة الجودة من كلوريد البوتاسيوم (QC1) بتركيز ٠.٠٢ M:

يتم إذابة ١.٤٩١٢ جرام من كلوريد البوتاسيوم اللامائى في ماء موصل، ثم يتم تخفيفه إلى ١٠٠٠ مل في قارورة حجمية من الفئة (أ) عند درجة حرارة ٢٥ درجة مئوية. يتمتع هذا المحلول بموصلية تبلغ ٢٧٦٠ ميكرو سيمنز/سم.

٤. مراقبة جودة العينة: 84 µS/cm - (QC2)

يتم استخدام المعيار الجاهز ٨٤ µS/cm ك QC2 عندما يتم قياس العينات في نطاق منخفض (المياه العذبة والسطحية).

الإجراء: (Procedure)

أ. المعايرة: (Calibration)

١. قم بتغيير الماء المقطر الموجود في ورق تخزين المجس. واغسل الأسطوانة المدرجة سعة ١٠٠ مل ثلاث مرات بمحلول معياري ٠.٠١ مولار من كلوريد البوتاسيوم. صب ٢٠ مل من المحلول المعياري في كأس.

ب. القياسات الموصلية: (Conductivity measurements)

١. ضع خلية التوصيل في العينة، وحركها قليلاً لإزالة أي فقاعات هواء. انتظر حتى تستقر القراءة. ستظهر قراءة الموصلية بوحدات إما (mS ميلي سيمنز) أو µS ميكرو سيمنز.
٢. اغسل الكأس ثلاث مرات باستخدام عينة الاختبار، ثم اسكب حوالي ٢٠ مل من العينة في كأس سعة ١٠٠ مل.
٣. قم بإزالة الأقطاب الكهربائية من محلول التخزين واشطفها جيداً بالماء المقطر.
٤. اغمر الأقطاب الكهربائية في محلول العينة، وحركها لأعلى ولأسفل ثلاث مرات لضمان ملاستها للعينة بالكامل وإزالة أي فقاعات هواء.
٥. انتظر حتى تستقر قراءة العداد (حوالي ١٥ ثانية) ثم قم بتسجيل القراءة.
٦. بعد ذلك، قم بإزالة الأقطاب الكهربائية واشطفها جيداً بماء المقطر، ثم أعدها إلى محلول التخزين الخاص بها.
٧. تخلص من العينة، ثم اشطف الكأس جيداً بالماء المقطر.

الحساب والتقارير: (Calculation and Reporting)

يرجى تسجيل الموصلية بوحدة µS/cm مع حد أقصى لثلاثة أرقام مهمة ورقم عشري واحد. الموصلية بوحدة ميكرو سيمنز/سم تُحسب كالتالي:

$$\text{Conductivity in } \mu\text{S/cm} = (\text{Meter reading in } \mu\text{S/cm}) \times \text{Dilution factor}$$

الاحتياطات: (Precautions)

لا توجد مخاطر سلامة غير عادية مرتبطة بهذه الطريقة. راجع دليل الجودة وإجراءات التشغيل القياسية للمختبر. **التداخلات: (Interferences):** قد تؤدي العينات التي تحتوي على زيت وشحم إلى تغطية الأقطاب الكهربائية مما ينتج عنه قراءات بطيئة. نظف الأقطاب الكهربائية جيداً بين قياسات هذه العينات باستخدام إيزوبروبانول متبوعاً بالماء المقطر.

المراجع: (References)

- 1) “Standard Methods for Examination of Water and Wastewater”, 23rd Edition, American Public Health Association (APHA), Washington 2017 (Method 2510B).
- 2) USEPA “Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes”, Ohio, 1983 (Method 150.1).

الجدول المطلوبة لتوثيق البيانات أثناء تجربة القياس بالطرق الكهربائية للموصلية الكهربائية (Electrical)

(Conductivity – Electrometry)

جدول معايرة الجهاز (Calibration Table)

رقم المعايرة (Calibration Number)	المحلول المستخدم (Buffer Solution Used)	الموصلية القياسية (Standard Conductivity $\mu\text{S/cm}$)	الموصلية المقاسة (Measured Conductivity $\mu\text{S/cm}$)	فرق القياس (Measurement Difference)

جدول تسجيل القياسات (Measurement Record Table)

رقم العينة (Sample Number)	الموصلية الكهربائية (Electrical Conductivity $\mu\text{S/cm}$)	درجة الحرارة (Temperature $^{\circ}\text{C}$)	طريقة القياس (Measurement Method)

جدول الكواشف والمواد المستخدمة (Reagents and Materials Table)

الكاشف / المادة (Reagent / Material)	الاستخدام (Usage)
ماء التوصيل (Conductivity Water)	إعداد العينات
محلول كلوريد البوتاسيوم M٠.٠١	معايرة الجهاز
محلول كلوريد البوتاسيوم M٠.٠٢	مراقبة الجودة
محلول QC2 – 84 $\mu\text{S/cm}$	معايرة العينات منخفضة الموصلية

جدول تسجيل الاحتياطات (Precautions Record Table)

رقم العينة (Sample Number)	الاحتياطات المتبعة (Precaution Taken)	التأثير المحتمل (Possible Effect)

جدول دقة القياس والتحليل (Precision & Bias Table)

الدقة (Precision)	فرق القراءات (Difference in Readings)	القراءة الثانية (Second Reading $\mu\text{S/cm}$)	القراءة الأولية (Initial Reading $\mu\text{S/cm}$)	رقم العينة (Sample Number)

جدول التداخلات المحتملة (Interferences Table)

التأثير على القياس (Effect on Measurement)	التداخل المحتمل (Possible Interference)	رقم العينة (Sample Number)

٢١.٣ تجربة: قياس التوصيل الكهربى بالطرق الكهربية (طريقة بديلة)

الهدف من التجربة:

كلما زادت كمية الأملاح الذائبة، زاد عدد الأيونات الحرة القادرة على توصيل التيار الكهربائي في المحلول، وكلما ازداد تركيز هذه الأيونات، ازدادت قدرة هذا المحلول على التوصيل الكهربائي.

المبدأ: (Principle)

التوصيل الكهربائي هو مقياس لقدرة الماء على توصيل التيار الكهربائي، ويتناسب هذا المقياس مع القوة الأيونية للماء. يعتمد التوصيل الكهربائي على طبيعة وتركيز المواد الأيونية الذائبة في الماء، بالإضافة إلى درجة حرارة القياس. تُستخدم وحدة السيمنز لكل متر (siemens per meter) كوحدة قياسية للتوصيل الكهربائي، وغالبًا ما تُستخدم وحدات أصغر مثل الملي سيمنز لكل متر ($1\text{mS/m} = 10\text{ }\mu\text{mho/cm}$).



الأجهزة/الأدوات: (Apparatus/Instruments)

- جهاز قياس التوصيل الكهربائي - يتكون من خلية توصيل كهربائي، حيث يتم قياس ثابت الخلية باستخدام محلول قياسي (انظر الجدول) أو من خلال مقارنة الخلية بخلية أخرى معروفة ثابتها بدقة.
- ترمومتر يقيس حتى 1.0 درجة مئوية في نطاق 20°C - 30°C م.
- محلول كلوريد البوتاسيوم عند درجة 25°C م.

تركيز كلوريد البوتاسيوم / (Moles) التوصيل / (mS/m) التوصيل المكافئ: (mS/mole)

تركيز (Moles)	التوصيل (mS/m)	التوصيل المكافئ (mS/mole)
0.1	11187	87.111
1.0	1290	96.128
9.0	3.141	27.141
100.0	7.14	95.146
1000.0	49.1	43.149

الكواشف والمواد: (Reagents and Materials)

• ماء التوصيل: (Conductivity Water)

يجب استخدام ماء مقطر مرتين، يتم غليه لمدة ١٠ دقائق ثم يترك ليبرد قبل الاستخدام مباشرة. يجب أن يكون التوصيل الكهربائي لهذا الماء أقل من ١.٠ مللي سيمنز/متر.

• محلول كلوريد البوتاسيوم: (Potassium Chloride Solution)

محلول من كلوريد البوتاسيوم بتركيز ٠.٠١ عياري، ويتميز هذا المحلول القياسي المرجعي بتوصيل كهربائي يبلغ ٣.١٤١ مللي سيمنز/متر أو ١٤١٣ ميكرو أوم/سم، ويجب حفظه في زجاجات بيركس مغطاة.

الطريقة: (Procedure)

الخطوة (١) - معايرة الخلية:

يتم شطف خلية قياس التوصيل ثلاث مرات على الأقل باستخدام محلول ٠.٠١ عياري من كلوريد البوتاسيوم. يجب ضبط درجة حرارة محلول كلوريد البوتاسيوم المستخدم في غسل الخلية للمرة الرابعة عند 25 ± 0.1 م. بعد ذلك، يتم قياس مقاومة هذا المحلول وتسجيل التوصيل الكهربائي للمحلول المصحح عند درجة حرارة القياس باستخدام المعادلة التالية:

التوصيل المصحح لمحلول ٠.٠١ عياري من كلوريد البوتاسيوم:

$$(msLm) = 3.141 msm/ 1+ 0.1910 (T-25)$$

بعد التحقق من الوحدة المحددة للقياس على الجهاز، يتم ضبط مفتاح ثابت الخلية للحصول على القيمة المحسوبة للتوصيل الكهربائي.

الخطوة (٢) - قياس التوصيل الكهربائي:

يتم شطف الخلية باستخدام الماء المقطر ثم ثلماً بجزء من العينة. ينبغي أن تكون درجة حرارة العينة قريبة من 25 ± 0.1 م، وفي حال كانت درجة الحرارة مختلفة عن هذه القيمة، يتم تسجيل درجة الحرارة الفعلية وإجراء تصحيح لقيمة التوصيل باستخدام منحنى قياسي يوضح العلاقة بين درجة الحرارة والتوصيل. بعد ذلك، تُقاس قيمة التوصيل الكهربائي للعينة.

وحدة قياس التوصيل الكهربائي هي $\mu mho/cm$

طريقة الحساب:

يمكن تحويل قراءة التوصيل الكهربائي إلى قيمة الأملاح الكلية الذائبة من خلال ضرب قيمة قراءة التوصيل الكهربائي في معامل ثابت يتراوح بين ٠.٥٥ و ٠.٩٠، وذلك حسب درجة حرارة الماء ونوعية وكمية الأملاح الموجودة فيه. يتم حساب التوصيل الكهربائي عند درجة حرارة ٢٥ درجة مئوية باستخدام المعادلة التالية:

$$\text{Conductivity at } 25^{\circ}\text{C} = \frac{\text{Conductivity Reading (ms/ m or } \mu \text{ mho/ cm)}}{1+ 0.019 (T-25)}$$

حيث:

• TTT هي درجة الحرارة التي يُجرى عندها القياس.

• وحدة القياس (ms/m) وهي Milli Siemens/meter.

ويُعبّر عن النتائج عند درجة حرارة ٢٥ م.

جدول (١): قيم معامل التصحيح لدرجات الحرارة في قياس الناقلية النوعية للماء.

درجة الحرارة م	معامل التصحيح f	درجة الحرارة م	معامل التصحيح f
5	1.490	16	1.096
6	1.445	17	1.070
7	1.400	18	1.046
8	1.385	19	1.023
9	1.319	20	1.000
10	1.282	21	0.979
11	1.246	22	0.958
12	1.213	23	0.938
13	1.182	24	0.919
14	1.152	25	0.902
15	1.123	26	0.885

الاحتياطات: (Precautions)

- تترك الخلية دائماً في الماء عند عدم استخدامها.
- تُسجل درجات الحرارة بصفة مستمرة وتصحح عند الحاجة.
- تعتمد صحة النتائج النهائية للتوصيل الكهربائي في المقام الأول على معايرة الخلية.
- يستخدم مياه خالية تماماً من الأيونات وتعرف بماء التوصيل (conductivity water) لتحضير المحاليل.

٢١.٤ تجربة: قياس الملوحة في الماء: من المفاهيم الكلاسيكية إلى التقنيات المتقدمة

Salinity Measurement in Water: From Classical Concepts to Advanced Techniques

بطريقة التوصيلية الكهربائية

المقدمة

تُمثل الملوحة خاصية فيزيائية وكيميائية حيوية للمياه الطبيعية والصناعية، وهي تعكس تركيز الأملاح الذائبة فيها. على الرغم من أنها كمية بلا وحدة قياس في الأساس، إلا أن فهمها وتحديد دقة أمر بالغ الأهمية في مجالات متنوعة تشمل علوم المحيطات، والهندسة البيئية، والزراعة المائية، وإدارة الموارد المائية. تاريخيًا، نشأ مفهوم الملوحة كمقياس لكتلة الأملاح الذائبة في وحدة كتلة من المحلول. ومع ذلك، فإن التحديد التجريبي المباشر لمحتوى الأملاح عبر التبخير والوزن يواجه تحديات جمة، أبرزها فقدان بعض المكونات المتطايرة أثناء العملية. الطريقة الأكثر دقة لتحديد الملوحة المطلقة للمياه تكمن في إجراء تحليل كيميائي شامل لتحديد تركيزات جميع الأيونات الرئيسية المكونة للأملاح الذائبة. إلا أن هذه الطريقة تستغرق وقتًا طويلاً وتتطلب خبرة تحليلية متخصصة، وغالبًا لا توفر الدقة المطلوبة للتطبيقات التي تستلزم قياسات سريعة ودقيقة. نتيجة لذلك، يتم تحديد الملوحة بشكل شائع باستخدام طرق غير مباشرة تعتمد على قياس خصائص فيزيائية للماء ترتبط ارتباطًا وثيقًا بتركيز الأملاح الذائبة. تشمل هذه الخصائص **التوصيلية الكهربائية، والكثافة، وسرعة الصوت، ومعامل الانكسار**. من خلال معايرة هذه الخصائص الفيزيائية مقابل محاليل قياسية ذات ملوحة معروفة، يمكن استنباط قيمة الملوحة للعينة المجهولة. ومع ذلك، يجب التأكيد على أن دقة الملوحة المُستنتجة لا تتجاوز دقة العلاقة التجريبية المستخدمة ودقة قياس الخاصية الفيزيائية نفسها.

دقة القياسات الفيزيائية وتأثيرها على دقة الملوحة:

الخاصية الفيزيائية (Property)	دقة القياس (Measurement Accuracy)	دقة الملوحة (Salinity Accuracy)
التوصيلية الكهربائية (Electrical Conductivity)	± 0.0002	± 0.0002
الكثافة (Density)	$3 \times 10^{-6} \pm$ جم/سم ³	± 0.004
سرعة الصوت (Speed of Sound)	± 0.02 م/ث	± 0.01

كما يوضح الجدول، توفر **التوصيلية الكهربائية** أعلى دقة في تحديد الملوحة، ولكنها تستجيب بشكل أساسي للمواد الذائبة الأيونية. في المقابل، تستجيب **الكثافة** لجميع المواد الذائبة، الأيونية وغير الأيونية، ولكن بدقة أقل نسبيًا. تطور طرق قياس الملوحة: من الكلاسيكية إلى الحديثة تاريخيًا، اعتمد تحديد ملوحة مياه البحر على طرق مثل **الطرق الهيدرومترية** (قياس الكثافة باستخدام الهيدرومتر) و **الطرق القائمة على معايرة نترات الفضة** لتحديد محتوى الكلوريد، والتي كانت مرتبطة بالملوحة بعلاقة تجريبية. على

الرغم من أن هذه الطرق لا تزال تستخدم في بعض التطبيقات الأساسية، إلا أنها قد تجاوزتها طرق أكثر حساسية ودقة.

في السنوات الأخيرة، أصبحت طرق التوصيلية الكهربائية (Electrical Conductivity Methods - ECM) و طرق الكثافة (Density Methods) هي الأكثر شيوعاً في المختبرات الحديثة نظراً لدقتها العالية وسهولة استخدامها.

١. طرق التوصيلية الكهربائية (Electrical Conductivity Methods - ECM):

- المبدأ: تعتمد هذه الطرق على قياس قدرة الماء على توصيل التيار الكهربائي، وهي خاصية تتناسب بشكل مباشر مع تركيز الأيونات الذائبة (الأملاح). كلما زاد تركيز الأيونات، زادت التوصيلية الكهربائية.

• الطرق القياسية:

- المقياس العملي للملوحة لعام ١٩٧٨ (Practical Salinity Scale 1978 - PSS-78): يُعد

هذا المقياس المعياري الدولي لتحديد ملوحة مياه البحر والمياه المالحة. يعتمد على نسبة التوصيلية الكهربائية لعينة الماء عند درجة حرارة معينة (عادة ١٥ درجة مئوية) إلى التوصيلية الكهربائية لمحلول قياسي من كلوريد البوتاسيوم (KCl) عند نفس درجة الحرارة. تم توسيع هذا المقياس لاحقاً ليشمل نطاقات الملوحة المنخفضة.

- أجهزة قياس الملوحة المعتمدة على التوصيلية (Conductivity-based Salinometers):

تتوفر أجهزة محمولة ومخبرية عالية الدقة تقوم بقياس التوصيلية الكهربائية وتعرض قيمة الملوحة مباشرة بناءً على معادلات PSS-78 أو معادلات أخرى مُعايرة. تتضمن هذه الأجهزة عادةً تعويضاً تلقائياً لتأثير درجة الحرارة على التوصيلية.

• الطرق الحديثة والمتطورة:

- مستشعرات التوصيلية الكهربائية المتقدمة: تتضمن هذه المستشعرات تقنيات متقدمة لزيادة الدقة

والاستقرار، مثل استخدام خلايا قياس ذات تصميمات هندسية محسنة، وتقنيات المعالجة الرقمية للإشارة لتقليل الضوضاء والتداخلات.

- أنظمة القياس الآلي والمستمر: تسمح هذه الأنظمة برصد الملوحة بشكل مستمر في المختبر أو

في البيئات الطبيعية، مما يوفر بيانات قيمة لتتبع التغيرات الزمنية والمكانية في الملوحة.

- تقنيات المعايرة المتقدمة: استخدام معايير ملوحة عالية الدقة ومعايرة الأجهزة على نطاق واسع

من قيم الملوحة ودرجات الحرارة لضمان دقة القياسات في مختلف الظروف.

٢. طرق الكثافة (Density Methods):

- المبدأ: تعتمد هذه الطرق على قياس كثافة الماء، والتي تزداد مع زيادة تركيز الأملاح الذائبة.

• الطرق القياسية:

- مقياس الكثافة الرقمي (Digital Density Meter): هي أجهزة دقيقة للغاية تستخدم مبدأ

تذبذب الأنبوب على شكل حرف U لقياس كثافة السائل بدقة عالية. يمكن ربط قيمة الكثافة

بالملوحة باستخدام معادلات تجريبية مُعايرة.

الطرق الحديثة والمتطورة:

- **مستشعرات الكثافة المدمجة:** يمكن دمج مستشعرات الكثافة في أنظمة الرصد الآلي لتوفير قياسات مستمرة للملوحة بناءً على العلاقة بين الكثافة والملوحة.
- **استخدام نماذج رياضية متقدمة:** يتم تطوير نماذج رياضية أكثر دقة تأخذ في الاعتبار تأثيرات درجة الحرارة والضغط والتركيب الأيوني على العلاقة بين الكثافة والملوحة، مما يحسن من دقة التقديرات.

٣. طرق أخرى قيد التطوير والاستخدام:

- **قياس سرعة الصوت (Speed of Sound Measurement):** تعتمد سرعة الصوت في الماء على درجة الحرارة والضغط والملوحة. يمكن استخدام أجهزة قياس سرعة الصوت عالية الدقة لتقدير الملوحة، خاصة في التطبيقات الميدانية وعلوم المحيطات.
- **قياس معامل الانكسار (Refractive Index Measurement):** يتغير معامل انكسار الماء مع تغير تركيز المواد الذائبة. يمكن استخدام أجهزة قياس الانكسار (Refractometers) لتقدير الملوحة في بعض التطبيقات، على الرغم من أن دقتها قد تكون أقل من طرق التوصيلية والكثافة في المياه ذات التركيزات الملحية المنخفضة.
- **تقنيات الاستشعار عن بعد (Remote Sensing Techniques):** تستخدم الأقمار الصناعية والطائرات لرصد التغيرات في ملوحة المسطحات المائية الكبيرة بناءً على خصائص انعكاس الضوء أو انبعاثات الموجات الدقيقة. هذه التقنيات مفيدة لرصد التغيرات الإقليمية في الملوحة ولكنها قد لا توفر الدقة المطلوبة للتحاليل المختبرية.
- **مستشعرات أيونية انتقائية (Ion-Selective Electrodes - ISEs):** على الرغم من أنها تقيس تركيز أيونات فردية وليست الملوحة الكلية بشكل مباشر، إلا أن استخدام مجموعة من المستشعرات الأيونية الانتقائية يمكن أن يوفر معلومات تفصيلية حول التركيب الأيوني للمياه، مما يساهم في فهم أفضل للملوحة وتأثيراتها.

ضمان الجودة والمعايرة:

لضمان دقة وموثوقية قياسات الملوحة، من الضروري معايرة أجهزة القياس (سواء كانت مقاييس ملوحة أو مقاييس كثافة) بانتظام باستخدام معايير ملوحة معروفة، مثل محاليل كلوريد البوتاسيوم القياسية أو مياه البحر القياسية المعتمدة دوليًا. مع إجراءات التحليل الدقيقة واستخدام المعايير المرجعية المناسبة، يمكن تحقيق دقة أفضل من ± 0.1 وحدة ملوحة في المختبرات المتخصصة.

في الختام، تطورت طرق قياس الملوحة بشكل كبير على مر السنين، من الطرق الكلاسيكية البسيطة إلى التقنيات الحديثة والمتطورة التي توفر دقة وسرعة وموثوقية عالية. إن فهم هذه الطرق ومبادئ عملها وحدودها أمر ضروري لطلاب هندسة مختبرات المياه لضمان الحصول على بيانات دقيقة وموثوقة تساهم في إدارة أفضل لمواردنا المائية وحماية بيئتنا.

طريقة التوصيلية الكهربائية Electrical conductivity method

الطريقة القياسية رقم (2520B)

١. التحديد :

نظرًا لحساسيتها العالية وسهولة قياسها، تُعد طريقة التوصيلية الكهربائية الأكثر شيوعًا لتحديد الملوحة. عند قياس ملوحة مياه البحر، يُستخدم المقياس العملي للملوحة لعام ١٩٧٨. تم تطوير هذا المقياس بالاستناد إلى محلول كلوريد البوتاسيوم (KCl). حيث تُعرف مياه البحر التي تمتلك توصيلية C عند درجة حرارة ١٥°C مساوية لتوصيلية محلول يحتوي على كتلة ٣٢.٤٣٥٦ جم من KCl في ١ كجم من المحلول على أن لها ملوحة عملية تساوي ٣٥. تم تحديد هذه القيمة كمعدل لثلاث دراسات مختبرية مستقلة. ويعتمد تحديد الملوحة على نسبة التوصيلية الكهربائية ITS-68 scale ($t_{68} = 1.00024t_{90}$)⁶ لعينة معينة مقارنة بمياه بحر قياسية ذات ملوحة S=35، مع الأخذ في الاعتبار تأثير درجة الحرارة (t°C) وفقًا للمقياس الدولي لدرجة الحرارة لعام ١٩٦٨.

$$S = a_0 + a_1 R^{1/2} + a_2 R + a_3 R^{3/2} + a_4 R^2 + a_5 R^{5/2} + S$$

حيث يتم إعطاء S بواسطة

$$\Delta S = \left[\frac{t - 15}{1 + 0.0162 (t - 15)} \right] (b_0 + b_1 R_t^{1/2} + b_2 R_t + b_3 R_t^{3/2} + b_4 R_t^2 + b_5 R_t^{5/2})$$

and:

$$a_0 = 0.0080$$

$$b_0 = 0.0005$$

$$a_1 = -0.1692$$

$$b_1 = -0.0056$$

$$a_2 = 25.3851$$

$$b_2 = -0.0066$$

$$a_3 = 14.0941$$

$$b_3 = -0.0375$$

$$a_4 = -7.0261$$

$$b_4 = 0.0636$$

$$a_5 = 2.7081$$

$$b_5 = -0.0144$$

صالحة من S = 2 إلى ٤٢، حيث:

$$R_t = \frac{C \text{ (sample at } t)}{C \text{ (KCl solution at } t)}$$

لقياس التوصيلية، استخدم جسر توصيلية معاير بمياه البحر القياسية ذات التوصيلية المعروفة بالنسبة إلى كلوريد البوتاسيوم، باتباع تعليمات الشركة المصنعة والإجراءات المذكورة. إذا كان من المقرر إجراء القياسات في المياه المصب، فقم بإجراء معايرات ثانوية لمياه البحر المخففة بالوزن ذات التوصيلية المعروفة للتأكد من أن الجسر يقيس

الموصلية الحقيقية. تم توسيع مقياس الملوحة العملي مؤخرًا ليشمل الملوحة المنخفضة ٦ لإعطاء معادلة صالحة من ٠ إلى ٤٠ ملوحة. المعادلة هي:

$$S = S_{PSS} - \frac{a_0}{1 + 1.5X + X^2} - \frac{b_0 f(t)}{1 + Y^{1/2} + Y^{3/2}}$$

where:

S_{PSS} = value determined from the Practical Salinity Scale given earlier,

$$a_0 = 0.008,$$

$$b_0 = 0.0005,$$

$$X = 400R_t,$$

$$Y = 100R_t \text{ and}$$

$$f(t) = (t - 15) / [1 + 0.0162 (t - 15)]$$

تتعارض الملوحة العملية مع العلاقة القديمة بين الملوحة والكلور، $S = 1.80655 \text{ Cl}$ ، إلا أن هناك قيودًا. وعلى الرغم من إمكانية استخدام المقياس لمياه مصبات الأنهار ٧-١٠ والمحاليل الملحية ١١-١٣، إلا أن هناك قيودًا.

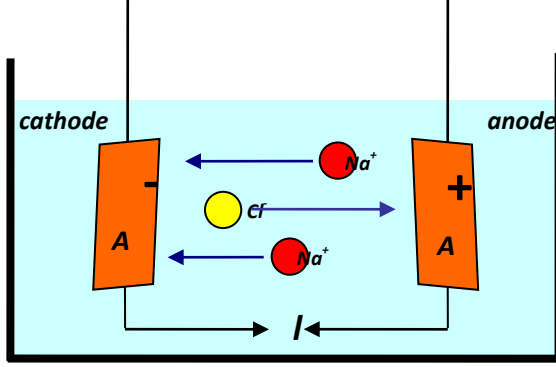
قائمة المراجع (Bibliography)

- LEWIS, E.L. 1978. Salinity: its definition and calculation. *J. Geophys. Res.* 83:466.
- LEWIS, E.L. 1980. The practical salinity scale 1978 and its antecedents. *IEEEJ. Oceanic Eng.* OE-5:3.
- BRADSHAW, A.L. & K.E. SCHLEICHER. 1980. Electrical conductivity of seawater. *IEEE J. Oceanic Eng.* OE-5:50.
- CULKIN, F. & N.D. SMITH. 1980. Determination of the concentration of potassium chloride solution having the same electrical conductivity, at 15°C and infinite frequency, as standard seawater of salinity 35.000 0/00 (Chlorinity 19.37394 0/00). *IEEE J. Oceanic Eng.* OE-5:22.
- DAUPHINEE, T.M., J. ANCSIN, H.P. KLEIN & M.J. PHILLIPS. 1980. The effect of concentration and temperature on the conductivity ratio of potassium chloride solutions to standard seawater of salinity 35 0/00 (Cl.19.3740) at 15°C and 24°. *IEEE J. Oceanic Eng.* OE-5:17.
- HILL, K.D., T.M. DAUPHINEE & D.J. WOODS. 1986. The Extension of the Practical Salinity Scale 1978 to low salinities. *IEEE J. Oceanic Eng.* OE-11:109.
- MILLERO, F.J. 1975. The physical chemistry of estuaries. In T.M. Church, ed. *Marine Chemistry in the Coastal Environment*. American Chemical Soc. Symposium, Ser. 18.
- MILLERO, F.J. 1978. The physical chemistry of Baltic Sea waters. *Thalassia Jugoslavica* 14:1.
- MILLERO, F.J. 1984. The conductivity-salinity-chlorinity relationship for estuarine waters. *Limnol. Oceanogr.* 29:1318.
- MILLERO, F.J. & K. KREMLING. 1976. The densities of Baltic Sea waters. *Deep-Sea Res.* 23:1129.

٢١.٥ تجربة: توصيلية الإليكتروليئات القويّة والضعيفة

هدف التجربة: في الجزء الأوّل من هذه التجربة نقوم بتحديد التوصيل المولي (*molar conductivity* ,

Λ_m) لثلاث من الإليكتروليئات القويّة (*strong electrolytes*) وهي حامض الهيدروكلوريك (*HCl*) وكلوريد الصوديوم (*NaCl*) وأسيئات الصوديوم (*CH_3COONa*)، ثمّ نقوم في الجزء الثاني من التجربة بتحديد ثابت التفكّك (*acid dissociation constant*, K_a) لحامض الخليك (*CH_3COOH*) عن طريق قياس توصيلية محاليله المائية.



النظرية: تعتمد المقاومة الكهربائية (*electrical*

Resistance, R) لموصلٍ ما (سلك مثلاً) على ثلاثة أمور: طول الموصل (l)، مساحة مقطع الموصل (*cross-sectional area*, A) وطبيعة هذا الموصل والتي يُعبّر عنها بالمقاومة النوعية (*Resistivity*, ρ)

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (1)$$

يُعرّف التوصيل الكهربائيّ بأنّه مقلوب المقاومة الكهربائية وتكون وحدته بالتالي Ω^{-1} والتي يُطلق عليها أيضاً زيمنس (*Siemens*) وتعطى الرمز S تشريفاً للعالم الألماني زيمنس الذي قام بإجراء الكثير من الأبحاث المهمة في مجال الكهرباء، كما يُسمّى مقلوب المقاومة النوعية بالتوصيل النوعي (*specific conductance*) أو التوصيلية (*conductivity*) وتُعطى الرمز k وتكون وحدتها Sm^{-1} (اشتق الوحدة من معادلة التوصيل النوعي):

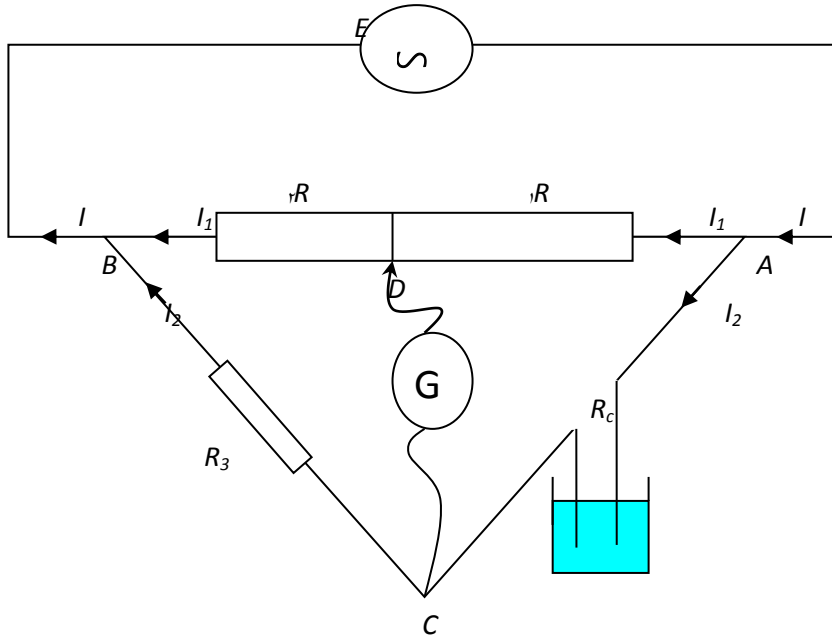
$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{A}{l} = \kappa \cdot \frac{A}{l} \quad (2)$$

تقوم الموصلات الكهربائية بتوصيل الكهرباء عن طريق انتقال جسيمات مشحونة خلالها، وتنقسم الموصلات الكهربائية من حيث نوع هذه الجسيمات إلى فئتين: الموصلات الإليكترونية مثل الفلزّات وأشباه الفلزّات والتي تكون فيها الإليكترونات حرّة الحركة هي الناقلة للتيّار الكهربائي، والموصلات الأيونية مثل الموصلات الإليكتروليتيّة والتي تكون فيها الأيونات حرّة الحركة هي الناقل للتيّار الكهربائي، وتندرج تحت هذه الفئة على سبيل المثال المحاليل المائية للأملاح والأحماض، والتي نحن بصدد دراستها في تجربة اليوم. في كلتا الحالتين ينطبق قانون أوم ($R=V/I$) كما تنطبق المعادلات أعلاه فيما يخصّ التوصيل الكهربائي G والتوصيل النوعي k .

ويمكن قياس توصيلية هذه المحاليل باستخدام خلية توصيل (conductivity cell) والتي تتكوّن بشكلٍ رئيس من قطبين (electrodes) حيث تقاس مقاومة المحلول المحصور بينهما و بالتطبيق في المعادلة (٢) التي يمكن إعادة ترتيبها لتكتب علي الصورة:

$$\kappa = \frac{1}{R} \times \frac{l}{A} = \frac{K}{R} \quad (3)$$

تُسمى النسبة بين البعد بين القطبين، l ، إلى مساحة سطح القطب الواحد، A بثابت الخلية (cell constant, K). و لتحديد المقاومة الكهربائية R للخلية وبالتالي التوصيل النوعي، k ، أو التوصيلية تستخدم قنطرة ويتستون (Wheatstone bridge) والتي تتكون من أربع مقاومات موصلة كما هو موضح بالشكل التالي:



حيث E مصدر للتيار الكهربائي المتردد، يمرّ التيار الكهربائي I في الدائرة حيث ينقسم إلى قسمين I_1, I_2 عند النقطة B . فيمر التيار I_1 في المقاومة المتغيرة R_1 والمقاومة المعروفة R_2 ، بينما يمر التيار I_2 في المحلول المراد قياس مقاومته R_c و المقاومة R_3 . ولكي نصل بالقنطرة إلى حالة الاتزان يجب تغيير المقاومة R_1 حتى يتلاشي فرق الجهد بين النقطتين C, D في هذه الحالة يكون فرق الجهد عبر BC مساويا لفرق الجهد عبر BD . أي أنّ:

$$V_{BC} = V_{BD} \quad (4)$$

و بالمثل فإنّ:

$$V_{CA} = V_{DA} \quad (5)$$

وبقسمة المعادلة ٤ علي المعادلة ٥ نحصل علي:

$$\frac{R_c}{R_3} = \frac{R_1}{R_2} \quad (6)$$

بمعرفة كل من R_1, R_2, R_3 يمكن حساب R_c والتعويض في المعادلة ٣ للحصول على قيمة التوصيلية k .

في العادة، يجب تحديد قيمة ثابت الخلية K قبل الشروع في قياسات التوصيلية، ويتم ذلك بقياس المقاومة R_c أو التوصيل الكهربائي G لمحاليل إلكتروليتيّة قياسية ذات توصيلية معروفة القيمة مثل محلول كلوريد البوتاسيوم بتركيز $M \cdot 0.020$ حيث تبلغ قيمة k لهذا المحلول 2768 S.cm^{-1} . وقد يَسْرَتْ أجهزة قياس التوصيل الكهربائي الحديثة عمليات القياس حيث أصبح قياس التوصيل الكهربائي يجري مباشرة عن طريق أجهزة رقمية موصلة بخلايا قياس معلومة الثابت كالموضحة بالرسم.

حيث أنّ زيادة تركيز الموادّ يؤدّي إلى زيادة في عدد الأيونات القابلة للحركة في المحلول والناقلة للتّيّار الكهربائي فإنّ زيادة التركيز لا بدّ وأن يصاحبها زيادة في التوصيل الكهربائي G وزيادة في التوصيلية k . إنّ اعتماد هذه الحدود على التركيز يجعل استخدامها في المقارنة بين الإليكتروليّات المختلفة من حيث توصيلها أمراً صعباً، ولهذا لجأ العلماء إلى تعريف ما يسمّى بالتوصيل المولي ($molar conductivity, A_m$) وهو التوصيل الكهربائي لمحلول يحتوي على 1 mole من الإليكتروليت محصور بين قطبين المسافة بينهما وحدة المسافات ومساحة سطحيهما كبيرة بدرجة تكفي لحصر المحلول بينهما ووحدتها $\text{S.m}^2\text{mol}^{-1}$:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (7)$$

يُفترض في A_m أن لا تتغيّر بتغيّر التركيز فهي صفة (*intensive property*)، فزيادة التركيز تؤدّي إلى زيادة في المقام وكذلك إلى زيادة في البسط ممّا يترتّب عليه ثبات في قيمة الكسر في المعادلة أعلاه. إلّا أنّ الواقع بخلاف ذلك، كما هو واضح في الرسم أدناه. والسبب في ذلك أنّ زيادة عدد الأيونات في المحلول يؤدّي إلى اقترابها من بعضها ممّا ينتج عنه زيادة في التأثير الإليكتروستاتيكي المتبادل بينها وبالتالي تقلّ قابليّة تلك الأيونات للحركة (*mobility*) ويقلّ توصيلها للكهرباء. أمّا بالنسبة للإليكتروليّات الضعيفة فإنّ نسبة تفكّكها تقلّ بزيادة التركيز ومن هنا جاء الانخفاض الكبير في قيمة A_m بزيادة التركيز.

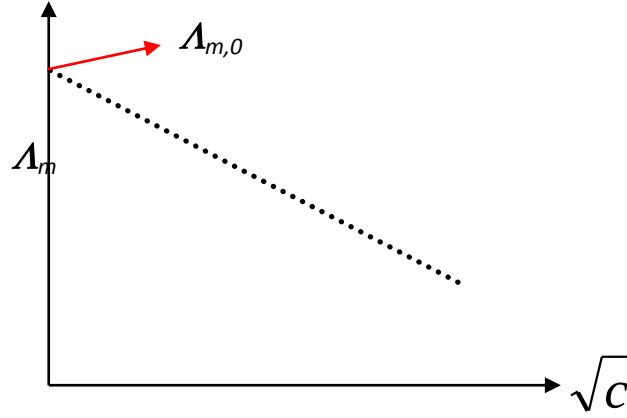
وقد وجد العالم كولراوش (*Kohlrausch*) تجريبياً أنّ هناك علاقة خطيّة بين الانخفاض في التوصيل المولي (A_m) بالنسبة للإليكتروليّات القويّة والجذر التربيعي للتركيز عندما تكون التراكيز منخفضة، وهو ما يُعرف بقانون الجذر التربيعي لكولراوش^{٤٦٥}:

$$\Lambda_m = \Lambda_{m,0} - \beta\sqrt{c}$$

حيث أنّ β هو ثابت يعتمد على طبيعة الأيونات المكوّنة للإليكتروليت، أمّا $\Lambda_{m,0}$ فتُمثّل التوصيل المولي لذلك الإليكتروليت عندما يكون التركيز غير متناهٍ في الصغر (يؤول إلى الصفر) ويكون التخفيف بالتالي لانهايتياً (*infinite dilution*) وهي ما يمثّله نقطة تقاطع الخطّ المستقيم مع محور الصادات.

^١ يمكن الوصول نظرياً إلى هذه المعادلة بأخذ التأثير المتبادل بين الأيونات في المحلول بعين الاعتبار وهو ما فعله العالم أونزاغر (*Onsager*) مطبقاً أفكار ديباي (*Debye*) وهكل (*Hückel*) بالنسبة للتأثير المتبادل بين الأيونات فحصل على ما يُعرف باسم معادلة ديباي-هكل-أونزاغر وشكلها المبسّط هو

$$\Lambda_m = \Lambda_{m,0} - (P + \Lambda_{m,0} \cdot Q)\sqrt{c}$$



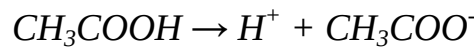
كما استطاع كولراوش أن يُثبت أنه عند التخفيف اللانهائي فإن التوصيل المولي للإلكتروليت ما تتألف من التوصيل المولي للكاتيونات مجموراً لها التوصيل المولي للأنيونات، مما يتفق مع حقيقة أنه عند التخفيف اللانهائي فإن الأيونات في المحلول تكون متباعدة عن بعضها بعضاً وتكون بذلك قوى التأثير المتبادل معدومة من الناحية العملية، وعليه فإن الأيونات تتحرك في المحلول بحرية ولا تشعر بوجود الأيونات الأخرى معها في المحلول ولهذا السبب سُمي قانون كولراوش هذا بقانون التوصيل الأيوني المستقل (Law of independent ionic conductivity). لنفرض الآن أن الإلكترونوليت المذاب في الماء ذو الصيغة الكيميائية A_mB_n ويتفكك في الماء إلى كاتيونات A^{n+} وأنيونات B^{m-} . حسب قانون كولراوش الأخير فإن:

$$\Lambda_{m,0}(A_mB_n) = m \cdot \Lambda_{m,0}(A^{n+}) + n \cdot \Lambda_{m,0}(B^{m-})$$

وبتطبيق هذه المعادلة على $NaCl$ مثلاً نحصل على

$$\Lambda_{m,0}(NaCl) = \Lambda_{m,0}(Na^+) + \Lambda_{m,0}(Cl^-)$$

النقطة المهمة في قانون "التوصيل الأيوني المستقل" هذا أن الأيونات سواء كانت أنيونات أو كاتيونات تملك عند التخفيف اللانهائي توصيل مولي ثابت ومحدد بغض النظر عن مصدر هذه الأيونات، فـ $\Lambda_{m,0}$ لأيونات Na^+ هي نفسها سواء كان مصدر هذه الأيونات هو $NaCl$ أو $NaNO_3$ أو CH_3COONa ، وهكذا سائر أنواع الكاتيونات والأنيونات الأخرى. ونستطيع الاستفادة من هذه الحقيقة في تحديد التوصيل المولي عند التخفيف اللانهائي للإلكتروليات الضعيفة والتي لا ينطبق عليها قانون الجذر التربيعي لكولراوش. لنفرض مثلاً أننا نريد تحديد $\Lambda_{m,0}$ لحامض الخليك (CH_3COOH). مايجب معرفته بدايةً أنه عند التخفيف اللانهائي يكون تفكك حامض الخليك ١٠٠% فلا توجد في المحلول جزيئات حامض الخليك غير متفككة:



وعليه فإن التوصيل المولي لحامض الخليك في محاليله ذات التخفيف اللانهائي ما هو إلا مجموع التوصيل المولي لأيونات الهيدرونيوم (H_3O^+) وأيونات الأسيتات:

$$\Lambda_{m,0}(CH_3COOH) = \Lambda_{m,0}(H_3O^+) + \Lambda_{m,0}(CH_3COO^-)$$

ويمكن بسهولة بواسطة قانون التوصيل الأيوني المستقل إثبات أن

$$\Lambda_{m,0}(CH_3COOH) = \Lambda_{m,0}(HCl) + \Lambda_{m,0}(CH_3COONa) - \Lambda_{m,0}(NaCl)$$

وعليه فإنه يصبح بإمكاننا تحديد $\Lambda_{m,0}$ حسابياً لحامض الخليك (CH_3COOH) الضعيف من معرفتنا بـ $\Lambda_{m,0}$ لثلاث من الإلكتروليتات القويّة وهو ما سنقوم به في تجربة اليوم.

لننتقل الآن إلى الجزء الثاني من التجربة حيث نقوم بتحديد ثابت التفكك (acid dissociation constant,)

K_a لحامض الخليك (CH_3COOH) ولنعرّف نسبة التفكك (α) والتي تمثّل عدد مولات الحامض التي تفككت ($n_{dissociated}$) إلى عدد مولات الحامض الكليّة (n_0) التي كانت موجودة ابتداءً قبل التفكك:

$$\alpha = \frac{n_{dissociated}}{n_0}$$



عدد المولات الابتدائي	n_0	0	0
التغير في عدد المولات	$-\alpha n_0$	$+\alpha n_0$	$+\alpha n_0$
عدد المولات عند الاتزان	$n_0(1-\alpha)$	$+\alpha n_0$	$+\alpha n_0$
التركيز عند الاتزان	$c_0(1-\alpha)$	αc_0	αc_0

$$K_c = \frac{c_{H^+} \cdot c_{CH_3COO^-}}{c_{CH_3COOH}} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} \cdot c_0 \quad (8)$$

في المحاليل الحقيقية يستعاض عن التراكيز بالفاعليّة ($activity, a$) حيث أنّ فاعليّة أيّة مادة في المحلول هي تركيز تلك المادة مضروباً بما يُسمّى بمعامل الفاعليّة ($activity coefficient, \gamma$) والذي يأخذ قيماً بين ٠-١^{٦٦}:

$$a_i = \gamma_i \cdot c_i$$

ويكون بذلك ثابت الاتزان الحقيقي

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}} = \frac{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{CH_3COO^-}}{\gamma_{CH_3COOH}} \cdot \frac{c_{H^+} \cdot c_{CH_3COO^-}}{c_{CH_3COOH}} = \frac{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{CH_3COO^-}}{\gamma_{CH_3COOH}} \cdot K_c$$

نفترض الآن أنّ معادلة ديبي-هكل ($Debye-Hückel$) حول التأثير المتبادل بين الأيونات في المحاليل

المخفّفة تنطبق على المحاليل التي ندرسها. ينتج من ذلك أنّ

$$\log \gamma_{\pm} = -B \cdot z_+ \cdot |z_-| \cdot \sqrt{I}$$

$$\gamma_{CH_3COOH} = 1 \quad (\text{neutral species})$$

$$\frac{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{CH_3COO^-}}{\gamma_{CH_3COOH}} = \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{CH_3COO^-} = \gamma_+ \cdot \gamma_- = \gamma_{\pm}^2$$

^{٦٦} يكون المحلول مثاليّاً عندما يكون معامل الفاعلية مساوياً لواحد.

حيث z_+ هي شحنة الكاتيون و z_- شحنة الأنيون و I القوة الأيونية (ionic strength) أمّا B فتأبث يعتمد على نوع المذيب وتبلغ قيمته للماء عند ٢٥°م ٠.٥٠٩. ونفرض أنّ قيمة معامل الفاعلية لجزيئات حامض الخليك غير المفككة هو واحد لأنها متعادلة الشحنة وتكون لذلك قوى التأثير الإلكتروستاتيكي بينها وبين سائر الجسيمات في المحلول ضعيفة نسبياً.

$$K_a = \frac{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{CH_3COO^-}}{\gamma_{CH_3COOH}} \cdot K_c = \gamma_{\pm}^2 \cdot K_c$$

$$\log K_a = \log(\gamma_{\pm}^2 \cdot K_c) = 2 \log \gamma_{\pm} + \log K_c$$

$$\log K_a = -2B \cdot z_+ \cdot |z_-| \cdot \sqrt{I} + \log K_c$$

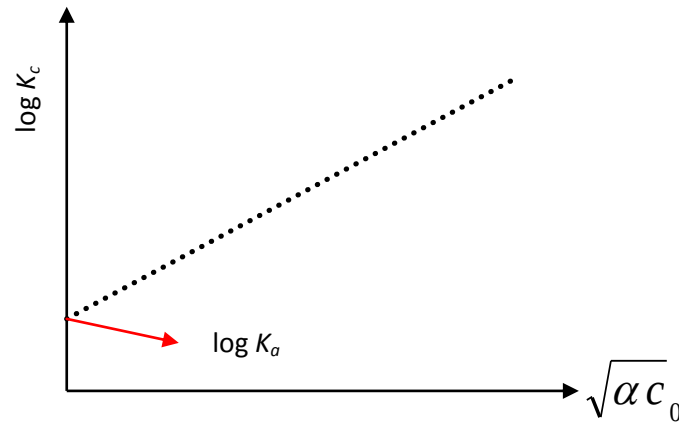
$$\log K_c = \log K_a + 2B \cdot z_+ \cdot |z_-| \cdot \sqrt{I}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (c_{H^+} \cdot z_{H^+}^2 + c_{CH_3COO^-} \cdot z_{CH_3COO^-}^2)$$

$$I = \frac{1}{2} (c_{H^+} + c_{CH_3COO^-}) = \frac{1}{2} (\alpha c_0 + \alpha c_0) = \alpha c_0$$

$$\log K_c = \log K_a + 2B \cdot z_+ \cdot |z_-| \cdot \sqrt{\alpha c_0}$$

من المعادلة الأخيرة نستطيع معرفة ثابت الاتزان الحقيقي K_a وذلك بتحديد ثابت اتزان التركيز K_c عند تراكيز مختلفة ورسم $\log K_c$ مقابل $\sqrt{\alpha c_0}$ حيث تمثل نقطة تقاطع الخط المستقيم الناتج مع محور الصادات $\log K_a$.



بقي أمر أخير وهو أنّه لحساب K_c (المعادلة ٨) و $\sqrt{\alpha c_0}$ فإننا نحتاج إلى معرفة قيمة α . نستطيع تحديد قيمة α حسب المعادلة التالية بقسمة التوصيل المولي الفعلي لمحلول حامض الخليك المائي بتركيز c_0 على التوصيل المولي لحامض الخليك عند التخفيف اللانهائي:

$$\alpha = \frac{\Lambda_m(at c_0)}{\Lambda_{m,0}}$$

والمنطق المستخدم وراء هذه المعادلة هو أنّ نسبة تفكك الحامض عند التخفيف اللانهائي تكون ١٠٠% ونقلّ بزيادة التركيز فيقلّ بذلك عدد الأيونات الحرة في المحلول وبالتالي الموصلية الكهربائية.

التجربة:

١. يتم تحضير ١٠٠ مل من محلول كلوريد البوتاسيوم بتركيز $M \cdot 0.02$.
٢. يتم تحضير ٢٥٠ مل من محاليل HCl و CH_3COOH بتركيز $M \cdot 0.1$ ويُعايران بمحلول **هيدروكسيد الصوديوم** القياسي بتركيز $M \cdot 0.1$ ويُستخدم هذان المحلولان لتحضير محاليل حامض الهيدروكلوريك وحامض الخليك في البند التالي.
٣. يتم تحضير ١٠٠ مل من محاليل HCl و $NaCl$ و CH_3COONa و CH_3COOH بالتركيزات التالية: $M \cdot 0.002$ ، $M \cdot 0.006$ ، $M \cdot 0.012$ ، $M \cdot 0.020$ ، $M \cdot 0.060$.
٤. يتم قياس التوصيل الكهربائي للماء المقطر ومن ثم للمحاليل أعلاه.

الحسابات وتحليل النتائج

$$G_{KCl} = \dots\dots\dots$$

$$G_{H_2O} = \dots\dots\dots$$

$$K = \frac{\kappa_{KCl}}{G_{KCl}} = \dots\dots\dots = \dots\dots\dots$$

HCl:

Solution	c	$\sqrt{c}$	G_{solution}	$G_{\text{sol.}} - G_{H_2O}$	K	Λ
1	0.002 M					
2	0.006 M					
3	0.012 M					
4	0.020 M					
5	0.060 M					

NaCl:

Solution	c	$\sqrt{c}$	G_{solution}	$G_{\text{sol.}} - G_{H_2O}$	K	Λ
1	0.002 M					
2	0.006 M					
3	0.012 M					
4	0.020 M					
5	0.060 M					

CH₃COONa:

Solution	c	$\sqrt{c}$	G _{solution}	G _{sol.} -G _{H₂O}	k	Λ
1	0.002 M					
2	0.006 M					
3	0.012 M					
4	0.020 M					
5	0.060 M					

$A_{m,0}(HCl)=\dots\dots\dots$

$A_{m,0}(NaCl)=\dots\dots\dots$

$A_{m,0}(CH_3COONa)=\dots\dots\dots$

$A_{m,0}(CH_3COOH)=\dots\dots\dots$

CH₃COOH:

Solution	c ₀	G _{solution}	G _{sol.} -G _{H₂O}	K	Λ	α
1	0.002 M					
2	0.006 M					
3	0.012 M					
4	0.020 M					
5	0.060 M					

Solution	c ₀	$\sqrt{\alpha c_0}$	K _c	log K _c
1	0.002 M			
2	0.006 M			
3	0.012 M			
4	0.020 M			
5	0.060 M			

$\log K_a=\dots\dots\dots$

$K_a=\dots\dots\dots$

٢١.٦ تجربة: الكشف عن المستحلبات بطريقة التوصيلية الكهربائية

Detection of emulsions using the electrical conductivity method

النطاق – Scope

تُعد طريقة التوصيل الكهربائي من الطرق الفيزيائية الشائعة في تحليل طبيعة المستحلبات وتحديد الطور المستمر، لا سيما في نظم المستحلبات التي يدخل فيها الماء والزيت كمكونين رئيسيين. وتُستخدم هذه الطريقة بكفاءة في الصناعات الغذائية والصيدلانية والبتروكيميائية، حيث تُوفر معلومات سريعة وغير تخريبية عن بنية المستحلب (Skoog et al., 2017; McClements, 2015).

المبدأ – Principle

يعتمد الاختبار على الفارق الكبير في القدرة على توصيل الكهرباء بين الماء والزيت. فالماء، وخصوصًا إذا كان يحتوي على أملاح منحلّة، يُعتبر ناقلًا جيدًا للتيار الكهربائي بسبب وجود الأيونات، بينما يُعد الزيت عازلًا كهربائيًا نتيجة لعدم احتوائه على ناقلات شحنة حرة. بناءً على ذلك، فإن تحديد معدل التوصيل الكهربائي للعينة يُمكن أن يُظهر ما إذا كان الماء هو الطور الخارجي (مستحلب من نوع O/W)، أو الزيت هو الطور الخارجي (مستحلب من نوع W/O) (Skoog et al., 2017).

الأجهزة والأدوات – Apparatus

- ❖ جهاز قياس التوصيل الكهربائي (Conductivity Meter)
- ❖ قطب توصيل كهربائي (Conductivity Electrode) مناسب للعينات غير المتجانسة
- ❖ كأس زجاجي أو أنبوب اختبار
- ❖ خلاط مغناطيسي اختياري لضمان تجانس العينة
- ❖ ثيرمو متر لمراقبة درجة الحرارة (نظرًا لتأثيرها على التوصيل)

الكواشف والمواد – Reagents and Materials

- عينة مستحلب مجهولة
- محلول ملحي قياسي (مثل 0.01 M KCl) لمعايرة الجهاز
- ماء منزوع الأيونات للتنظيف والمعايرة
- مزيل شحوم لإزالة بقايا الزيت من الأقطاب (في حال استخدام متكرر)

طريقة التحليل – Procedure

- أ. تُعاير أقطاب جهاز التوصيل باستخدام محلول قياسي (مثل كلوريد البوتاسيوم ٠.٠١ مول/لتر).
- ب. تُؤخذ كمية من المستحلب (~١٠ مل) وتُوضع في كأس نظيف وجاف.
- ج. يُغمر الإلكترود في العينة، ويُنتظر بضع ثوانٍ حتى تثبت القراءة.
- د. تُسجل القراءة النهائية بوحدة $\mu\text{S/cm}$ (ميكروسيمنز/سم).

هـ. تُكرر الخطوة ثلاث مرات للحصول على متوسط دقيق.

الحساب – Calculation

- يتم التعبير عن التوصيل الكهربائي (κ) بوحدة $\mu\text{S/cm}$.
- لا توجد معادلة حسابية مباشرة، لكن القيم تُفسر وفق المدى التالي:
- $100 \mu\text{S/cm} \leftarrow$ مستحلب O/W
- $10 > \mu\text{S/cm} \leftarrow$ مستحلب W/O
- يمكن استخدام قيم المعيار الداخلي ومقارنتها مع قراءات العينة لتأكيد التشخيص.

النتائج – Results

- إذا أظهرت القراءة توصيلاً كهربائياً عالياً نسبياً ($100 \mu\text{S/cm}$):
 - فهذا يدل على أن الماء هو الطور الخارجي، وأن المستحلب من نوع زيت في ماء (O/W)، حيث تنتشر الأيونات في الطور المستمر المائي، ما يُتيح توصيلاً عالياً (Skoog et al., 2017).
- أما إذا كانت القراءة منخفضة جداً ($10 > \mu\text{S/cm}$):
 - فهذا يُشير إلى أن الزيت هو الطور الخارجي، أي أن المستحلب من نوع ماء في زيت (W/O)، إذ لا تسمح طبيعة الزيت بمرور التيار الكهربائي بشكل فعال (McClements, 2015).

المراجع :

- Skoog, D.A., Holler, F.J., & Crouch, S.R. (2017). *Principles of Instrumental Analysis*, 7th Ed., Cengage Learning.
- McClements, D.J. (2015). *Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques*, 3rd Ed., CRC Press.

الملاحظات:



٣١.٧ تجربة: المعايرة بالتوصيل الكهربائي (حمض - قاعدة)

CONDUCTOMETRIC TITRATION (Acid-Base)

الهدف من التجربة: معايرة محلول حمض الهيدروكلوريك (HCl) (بتركيز تقريبي ٠.١ عياري) مقابل محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) باستخدام قياس التوصيل الكهربائي، وتحديد عيارية وكمية الحمض في المحلول.

المواد الكيميائية: محلول NaOH بتركيز ٠.٥ عياري، ومحلول HCl بتركيز تقريبي ٠.١ عياري.

الأجهزة: جهاز قياس التوصيل الكهربائي (Conductivity meter)، خلية توصيل (ثابت الخلية ١.٠ أو ٠.٥ سم)، سحاحة دقيقة (Micro burette)، ماصة، إلخ.

النظرية (Theory)

- تعتمد قدرة المحلول على التوصيل الكهربائي على سرعة حركة الأيونات (Mobility) وعددها. تمتلك أيونات الهيدروجين (H^+) قدرة حركة (حركية) أعلى من أي أيونات أخرى.
١. **قبل نقطة التكافؤ:** عند إضافة NaOH إلى الحمض القوي، تتفاعل أيونات OH^- مع أيونات H^+ لتكوين الماء، مما يقلل من تركيز أيونات الهيدروجين سريعة الحركة ويستبدلها بأيونات صوديوم (Na^+) أبطأ حركة. نتيجة لذلك، **تنخفض قيمة التوصيل الكهربائي** تدريجياً حتى يتم تحييد جميع أيونات H^+ .
 ٢. **بعد نقطة التكافؤ:** أي إضافة إضافية من NaOH ستزيد من تركيز أيونات الصوديوم وأيونات الهيدروكسيد (OH^-). وبما أن أيونات OH^- هي ثاني أسرع الأيونات حركة، فإن التوصيل الكهربائي يرتفع بشكل حاد.
- النتيجة:** عند رسم العلاقة بين التوصيل وحجم القاعدة المضافة، نحصل على خطين مستقيمين يشكلان حرف (V). نقطة تقاطع هذين الخطين هي **نقطة النهاية** أو نقطة التعادل.

طريقة العمل (Procedure)

١. شغل جهاز قياس التوصيل الكهربائي واتركه لفترة وجيزة حتى يستقر (Stabilization).
٢. قم بمعايرة الجهاز (Calibration) إذا لزم الأمر باستخدام محلول قياسي (مثل KCl).
٣. اغسل قطب خلية التوصيل بالماء المقطر جيداً.
٤. انقل بالماصة ٢٥ مل من محلول HCl المعطى إلى كأس زجاجي سعة ١٠٠ مل.
٥. ضع خلية التوصيل في الكأس وقم بتوصيلها بأطراف جهاز القياس.
٦. أضف حوالي ٢٠ مل من الماء المقطر إلى الكأس (فقط إذا كانت الأقطاب غير مغمورة بالكامل) وحرك جيداً بساق زجاجية، ثم سجل التوصيل الابتدائي للمحلول بوحدة الملي سيمنز (mS).
٧. ارفع الأقطاب قليلاً وأضف ٠.٥ مل من محلول NaOH من السحاحة الدقيقة بعناية، ثم حرك المحلول. قد يحدث تأثير حراري طفيف بسبب التفاعل؛ لذا انتظر ٣٠ ثانية ليبرد المحلول ثم سجل قيمة التوصيل.

٨. استمر في المعايرة بإضافة ٠.٥ مل في كل مرة حتى تصل إلى إجمالي ١٠ مل، وسجل التوصيل بعد كل إضافة.

٩. ارسم خطأً بيانياً يمثل التوصيل الكهربائي مقابل حجم NaOH المضاف. حدد نقطة النهاية من تقاطع الخطتين المستقيمين، ومنها احسب عيارية وكمية حمض HCl.

الحسابات (Calculations)

١. قانون المعايرة:

$$N_1 V_1 (\text{Acid}) = N_2 V_2 (\text{Base})$$

حيث V_2 هو الحجم المستخرج من نقطة تقاطع الخطين في الرسم البياني.

٢. حساب كمية الحمض (Amount):

$$\text{Amount of HCl (g/L)} = \text{Normality} \times \text{Equivalent weight (36.5)}$$

نصيحة تقنية:

في معايرات التوصيل، يفضل أن يكون تركيز المادة في السحاحة (المادة المعايرة) أعلى بـ ٥ إلى ١٠ مرات من تركيز المادة في الكأس؛ وذلك لتقليل أثر "التخفيف" على القراءات، مما يجعل الخطوط البيانية أكثر استقامة ووضوحاً.

ما أدرجته ممتاز ومنظم، ولكن لرفع جودة التقرير المخبري وجعله أكثر احترافية ودقة علمية، قمت بإضافة بعض اللمسات الفنية والتحسينات على الجداول والحسابات:

تقرير تجربة المعايرة بالتوصيل الكهربائي (Conductometric Titration Report)

أولاً: جدول القراءات (Observations Table)

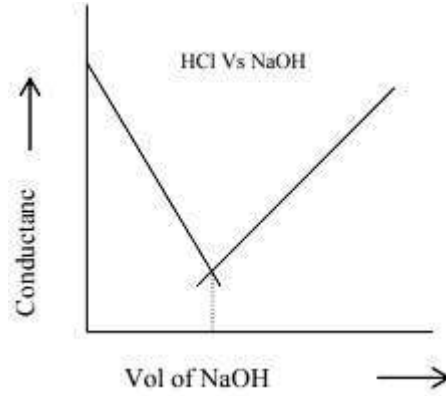
يفضل دائماً إضافة عمود للحجم الكلي وعمود للملاحظات (مثل درجة الحرارة إن وجدت).

حجم محلول HCl المأخوذ (١V) = ٢٥.٠ مل

ملاحظات	التوصيل الكهربائي المقاس (mS)	حجم NaOH المضاف (مل)
القيمة الابتدائية (أعلى توصيل للحمض)		0.0
تناقص التوصيل		0.5
تناقص التوصيل		1.0
...		...
نقطة التعادل (End Point)	أقل قيمة توصيل	V2 (نقطة التقاطع)
تزايد التوصيل		...
زيادة حادة بسبب زيادة (OH)		10.0

ثانياً: الحسابات (Calculations)

١. حساب عيارية الحمض (Normality of HCl): نطبق قانون التكافؤ عند نقطة النهاية المستخرجة من الرسم البياني:



Normality of acid solution : $N_1 V_1 = N_2 V_2$

$$N_{HCl} = \frac{N_{NaOH} \times \text{End point from graph}}{V_{HCl}} = \dots\dots N$$

(حيث $N_{NaOH} = 0.5N$ أو حسب القيمة الفعلية).

٢. حساب كمية الحمض (Amount of HCl): نحسب الكتلة بالجرام في كل لتر (dm^3):

$$\begin{aligned} \text{Amount of HCl} &= N_{HCl} \times \text{equivalent mass of HCl} \\ &= \dots\dots\dots g/dm^3 \end{aligned}$$

(حيث ٣٦.٥ هو الوزن المكافئ لـ HCl).

ثالثاً: طبيعة الرسم البياني (Nature of the Graph)

عند رسم النتائج، يجب أن يظهر المنحنى كالتالي:

- الفرع الأول (يسار): يمثل اختفاء أيونات H^+ السريعة وتعويضها بأيونات Na^+ الأبطأ، فيكون الخط مائلاً للأسفل.
- الفرع الثاني (يمين): يمثل زيادة أيونات OH^- الفائضة والسريعة جداً، فيكون الخط مائلاً للأعلى بحدّة.
- نقطة التقاطع: هي القيمة الدقيقة لـ V_2 التي نستخدمها في الحسابات.

رابعاً: النتائج النهائية (Results)

١. عيارية محلول HCl المجهول = ... عياري (N).
٢. كمية HCl الموجودة في اللتر = ... جم/لتر (g/dm^3).

الإستنتاج والملاحظات

٢١.٨ تجربة: قياس التوصيل الكهربائي (ثابت تفكك حمض الخليك K_a) CONDUCTOMETRY (K_a HAC)

الهدف من التجربة: تحديد ثابت التفكك (K_a) لحمض الخليك (CH_3COOH) باستخدام قياس التوصيل الكهربائي.
المواد الكيميائية: محلول كلوريد البوتاسيوم (KCl) بتركيز ٠.١ عياري، محلول حمض خليك (CH_3COOH) بتركيز ٠.١ عياري.
الأجهزة: جهاز قياس التوصيل الكهربائي (Conductivity meter)، خلية توصيل (ثابت الخلية ١.٠ سم)، كؤوس زجاجية، وساق زجاجية للتحريك.

النظرية (Theory)

بما أن حمض الخليك إلكتروليت ضعيف، فإنه يتأين جزئياً في المحلول المائي، ولذلك يظهر المحلول توصيلاً كهربائياً منخفضاً.

- مع زيادة التخفيف، يقل التوصيل النوعي (κ)، ولكن يزداد كل من التوصيل المكافئ (λ_c) ودرجة التفكك (α).
- وفقاً لقانون أوزوالد للتخفيف (Ostwald's dilution law)، تتناسب درجة تفكك الإلكتروليت الضعيف عكسياً مع الجذر التربيعي للتركيز المولاري الابتدائي.
- بالنسبة للإلكتروليتات القوية، تكون α مساوية للواحد تقريباً، أما في الضعيفة فتكون أقل من الواحد. ومع ذلك، يظل ثابت التفكك (K_a) لحمض الخليك ثابتاً عند أي درجة تخفيف.

طريقة العمل (Procedure)

أ) تحديد ثابت الخلية (Cell Constant):

١. شغل جهاز قياس التوصيل للاستقرار وقم بمعايرته إذا لزم الأمر.
 ٢. اغسل أقطاب الخلية بالماء المقطر.
 ٣. ضع ٥٠ مل من محلول KCl (٠.١ عياري) في كأس زجاجي.
 ٤. اغمر خلية التوصيل وسجل القراءة (Observed conductance) بوحدة الملي سيمنز (mS).
 ٥. احسب ثابت الخلية باستخدام القيمة المرجعية للتوصيل النوعي لـ KCl .
- ب) تحديد التوصيل المكافئ وثابت التفكك:

١. قس التوصيل الكهربائي لـ ٥٠ مل من حمض الخليك (٠.١ عياري).
٢. **التخفيف:** اسحب ٢٥ مل من المحلول السابق وأضف ٢٥ مل ماء مقطر لتحصل على تركيز (٠.٠٥ عياري)، وحرك جيداً ثم سجل التوصيل.
٣. كرر عملية التخفيف المتسلسل للحصول على التراكيز (٠.٠٢٥ عياري) و (٠.٠١٢٥ عياري)، وسجل التوصيل لكل منها.

النتائج والحسابات (Calculations & Observations)

أولاً: ثابت الخلية

- التوصيل النوعي لـ KCl (N ٠.١) عند درجة حرارة الغرفة = $0.01288 S/cm$.
- قانون ثابت الخلية:

$$\text{Cell Constant } cm = \frac{\text{Specific Conductance}}{\text{Observed Conductance}} = \frac{0.01288}{\text{Observed Conductance}} = \text{---} cm^{-1}$$

$$\text{Cell constant} = \frac{\text{Specific conductance of } 0.1N KCl}{\text{Observed conductance}} = \frac{0.01288}{\text{Observed conductance}} = \text{---} cm^{-1}$$

ثانياً: جدول الحسابات لحمض الخليك

- التوصيل المكافئ عند التخفيف اللانهائي (λ_{∞}) لحمض الخليك = $387 S cm^2 eqv^{-1}$

The equivalent conductance of CH_3COOH at infinite dilution is $\lambda_{\infty} = 387 S cm^2 eqv^{-1}$

التركيز (C)	التوصيل المقاس (S)	التوصيل النوعي	التوصيل المكافئ	درجة التفكك	ثابت التفكك
Concentration of solution (C)	Observed conductance (S)	Specific conductance, κ = Cell constant x Observed conductance ($S cm^{-1}$)	Equivalent conductance $\lambda_C = \frac{1000 \times \kappa}{C}$ ($S cm^2 eqv^{-1}$)	Degree of dissociation $\alpha = \lambda_C / \lambda_{\infty}$	$K_a = \frac{C \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)}$
0.1 N					
0.05 N					
0.025 N					
0.0125 N					

النتيجة النهائية:

The average value of K_a of CH_3COOH = ...

- متوسط ثابت تفكك حمض الخليك (Average K_a) = ...

تعديلات مقترحة لتحسين النتائج:

١. تأثير الماء: عند التعامل مع تراكيز منخفضة جداً (مثل N ٠.٠١٢٥)، يفضل طرح توصيل الماء المقطر

المستخدم من التوصيل المقاس للمحلول للحصول على دقة أعلى.

٢. وحدات القياس: تأكد من تحويل قراءة الجهاز من (mS) إلى (S) بالقسمة على ١٠٠٠ قبل البدء في

الحسابات لتتوافق مع الوحدات الدولية.

النتائج والملخص (Summary & Results)

النتيجة (Result):

- متوسط قيمة ثابت تفكك حمض الخليك $(CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+)$ $K_a = \dots\dots\dots$

الاستنتاج (Conclusion)

من خلال البيانات والنتائج التي تم الحصول عليها، يمكن استخلاص الحقائق العلمية التالية:

- زيادة التوصيل المكافئ: كلما زاد التخفيف (قل التركيز)، تزداد قيمة التوصيل المكافئ (λ_c) نتيجة لنقص الممانعة الأيونية.
- زيادة درجة التفكك: كلما زاد التخفيف، تزداد درجة تفكك الحمض (α)؛ حيث تتحرك الجزيئات بعيداً عن بعضها مما يشجع على التأين وفقاً لقانون أوزوالد.
- ثبات ثابت التفكك: على الرغم من تغير التركيز والتوصيل، تظل قيمة ثابت التفكك (K_a) ثابتة تقريباً، مما يؤكد أنها خاصية مميزة للمادة عند درجة حرارة معينة.

ملاحظات هامة (Notes):

The theoretical value of K_a $CH_3COOH = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol /dm}^3$

- القيمة النظرية: تبلغ القيمة المرجعية لثابت تفكك حمض الخليك $K_a = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol /dm}^3$ عند درجة حرارة ٢٥ مئوية. (قارن نتيجتك العملية بهذه القيمة لحساب نسبة الخطأ).
- صيانة الأقطاب: يجب دائماً حفظ خلية التوصيل (القطب) مغمورة في الماء المقطر عند عدم الاستخدام؛ وذلك للحفاظ على رطوبة وحساسية الأسطح البلاتينية ومنع جفاف الأملاح عليها.

الإستنتاج والملاحظات

الفصل الثاني والعشرون

التطبيق العملي للتحليل الكولومتري و الكهرووزنية

الفصل الثاني والعشرون

التطبيق العملي لتحاليل الكولومترية و الكهرووزنية

٢٢.١ تجربة: المعايرة الكولومترية (Coulometric Titration)

١. مفهوم توليد الكاشف (Titrant Generation)

- في المعايرة التقليدية، نستخدم السحاحة لإضافة سائل الكاشف. أما في المعايرة الكولومترية، فالأمر يختلف:
- يتم إنتاج الكاشف (المادة التي تتفاعل مع العينة) عن طريق التحليل الكهربائي (Electrolysis).
 - يحدث هذا التفاعل عند القطب الموجب (المصعد) أو القطب السالب (المهبط).
 - يتم إنتاج الكاشف من مادة أولية موجودة في الدورق بزيادة كبيرة، وبمجرد مرور التيار الكهربائي بمعدل ثابت، يبدأ الكاشف بالظهور داخل المحلول.

٢. التفاعل ونقطة النهاية (Endpoint & Reaction)

- بمجرد تولد الكاشف عند القطب، فإنه يتفاعل فوراً مع العينة (Analyte) الموجودة في الدورق.
- نستدل على انتهاء التفاعل (نقطة النهاية) بنفس الطرق التقليدية: إما عن طريق تغير لون الدليل أو باستخدام أجهزة قياس الجهد (Potentiometry).

٣. الاختلافات الجوهرية عن المعايرة الحجمية

- توضح الفقرة أن هذه التقنية تختلف عن المعايرة العادية في نقطتين رئيسيتين:
- أولاً: طريقة الإضافة (In situ): الكاشف لا يُضاف من الخارج، بل يتم توليده "في الموقع" (In situ) داخل وعاء التفاعل.
 - ثانياً: طريقة القياس: نحن لا نقيس "الحجم" (ملترات)، بل نقيس كمية الكهرباء (الشحنة بالكولوم) التي استهلكناها لإنتاج الكاشف الكافي للوصول إلى نقطة النهاية.

٤. الحسابات (من الكهرباء إلى التركيز)

تعتمد الحسابات على تسلسل منطقي:

١. قياس الشحنة: نحسب عدد "الكولومات" (وهي التيار $\times$ الزمن).
٢. تحويل الشحنة إلى مولات: نعتبر هذه الشحنة بمثابة "مولات من الإلكترونات".
٣. العلاقة الكيميائية: من خلال معادلة التفاعل عند القطب، نعرف كم مول من الكاشف ينتج عن كل مول من الإلكترونات.

٤. **النتيجة النهائية:** بمجرد معرفة عدد مولات الكاشف، نحسب تركيز المادة المجهولة تماماً كما نفعل في المعايرة العادية.

باختصار: هذه الطريقة تستبدل "السحاحة" بـ "ساعة إيقاف وجهاز تيار كهربائي"، حيث يصبح الزمن والتيار هما المقياس الدقيق لكمية المادة المضافة.

١. التفاعلات عند الأقطاب (Electrode Reactions)

في هذه التجربة، نقوم بتقسيم العمل بين قطبين:

- **عند المهبط (Cathode):** هنا يتم توليد "الكاشف". نقوم بتحليل الماء كهربائياً لإنتاج أيونات الهيدروكسيد:



هذه الأيونات (OH) هي التي سنقوم بمعايرة الحمض المجهول.

- **عند المصعد (Anode):** لإكمال الدائرة الكهربائية، يجب أن يحدث تفاعل أكسدة. في هذه التجربة، نقوم بأكسدة أيونات البروميد (المضافة بزيادة) لإنتاج البروم:



ستلاحظ ظهور لون أصفر حول المصعد، وهو دليل على تكون البروم.

٢. الكشف عن نقطة النهاية (Endpoint)

بمجرد أن تتولد أيونات الهيدروكسيد، فإنها تتفاعل فوراً مع أيونات الهيدروجين (H^+) الخاصة بالحمض المجهول. نستخدم دليل بروموثيمول الأزرق (Bromothymol blue) لمراقبة التفاعل:

- يكون اللون أصفر في البداية (وسط حمضي).
- يتحول إلى أزرق مستقر عند نقطة النهاية (وسط قاعدي).

٣. قوانين الحساب (Calculations)

بما أننا نستخدم تياراً ثابتاً (i)، فإن الحسابات تصبح مباشرة جداً:

١. **حساب الشحنة (Q):** نضرب التيار في الزمن المستغرق حتى تغير اللون:

$$Q = it \quad (3)$$

(حيث i بالأمبير و t بالثواني).

٢. **التحويل إلى مولات إلكترونات (Faradays):** نستخدم ثابت فاراداي (٩٦,٤٩٣ كولوم/مول):

$$1 \text{ faraday} = 96,493 \text{ coulombs} \quad (4)$$

٣. **العلاقة مع الكاشف:** من المعادلة (١)، نرى أن كل ١ مول من الإلكترونات ينتج ١ مول من OH. وبالتالي،

فإن عدد مولات الإلكترونات المحسوبة يساوي تماماً عدد مولات القاعدة التي عادت الحمض.

٤. حماية التفاعل (عزل المصعد)

هذه نقطة تقنية هامة جداً ذكرها النص: البروم (Br_2) الناتج عند المصعد هو مادة مؤكسدة قوية. إذا سُمح له بالانتقال إلى المهبط، فسوف يتم اختزاله مرة أخرى إلى بروميد، مما يستهلك تياراً كهربائياً دون إنتاج OH^- . هذا سيؤدي إلى خطأ كبير في النتائج.

- **الحل:** وضع المصعد داخل أنبوب زجاجي ينتهي بقرص مسامي (Glass Frit) يعمل كجسر ملحي.
- **الوظيفة:** يسمح هذا القرص بمرور التيار الكهربائي (حركة الأيونات) ولكنه يمنع الخلط المادي للمواد الكيميائية (Mass mixing)، مما يحافظ على "نظافة" التفاعل.

حل واجب ما قبل المختبر (Prelaboratory Assignment)

مهمة ما قبل المختبر

يُكلف مُدرّس المختبر أحد الطلاب بإجراء معايرة حمضية-قاعدية باستخدام طريقة الكولومترية. سيتم استخدام ١٠.٠ مل من محلول حمض الهيدروكلوريك. إذا تمت المعايرة بتيار ثابت قدره ٥.٠ مللي أمبير، وكان من المقرر إتمامها في غضون ٤٠ ثانية، فما هو تركيز حمض الهيدروكلوريك الذي يجب على الطالب تحضيره؟

المعطيات:

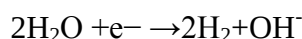
- حجم حمض الهيدروكلوريك (HCl): ١٠.٠ مل.
- التيار الثابت (i): ٥.٠ مللي أمبير (يجب تحويله إلى أمبير: 0.005 A).
- الزمن المستغرق (t): ٤٠ ثانية.
- ثابت فاراداي (F): 96493 كولوم/مول .
- المطلوب: حساب تركيز الحمض (M).

خطوات الحل:

١. حساب الشحنة الكلية (Q):

$$Q = I \times t = 0.005 \text{ A} \times 40 \text{ s} = 0.2 \text{ Coulombs}$$

٢. حساب عدد مولات الإلكترونات (التي تساوي مولات OH^- المتولدة): بما أن كل إلكترون يولد أيون هيدروكسيد واحد وفق المعادلة:



$$\text{Moles of OH}^- = FQ = 964930.2 \approx 2.07 \times 10^{-6} \text{ moles}$$

٣. حساب تركيز HCl : بما أن التفاعل هو تعادل بنسبة ١:١ ($\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$):

$$\text{Moles of HCl} = 2.07 \times 10^{-6} \text{ moles}$$

$$\text{Molarity (M)} = \frac{\text{Volume (L)}}{\text{moles}} = \frac{0.010 \text{ L}}{2.07 \times 10^{-6} \text{ mol}} = 2.07 \times 10^{-4} \text{ M}$$

النتيجة: يجب على الطالب تحضير حمض بتركيز $2.07 \times 10^{-4} \text{ M}$ مولار.

قائمة الأدوات والمواد (Equipment & Reagents)

هذه القائمة توضح المكونات الأساسية لبناء "خلية المعايرة الكولومترية":

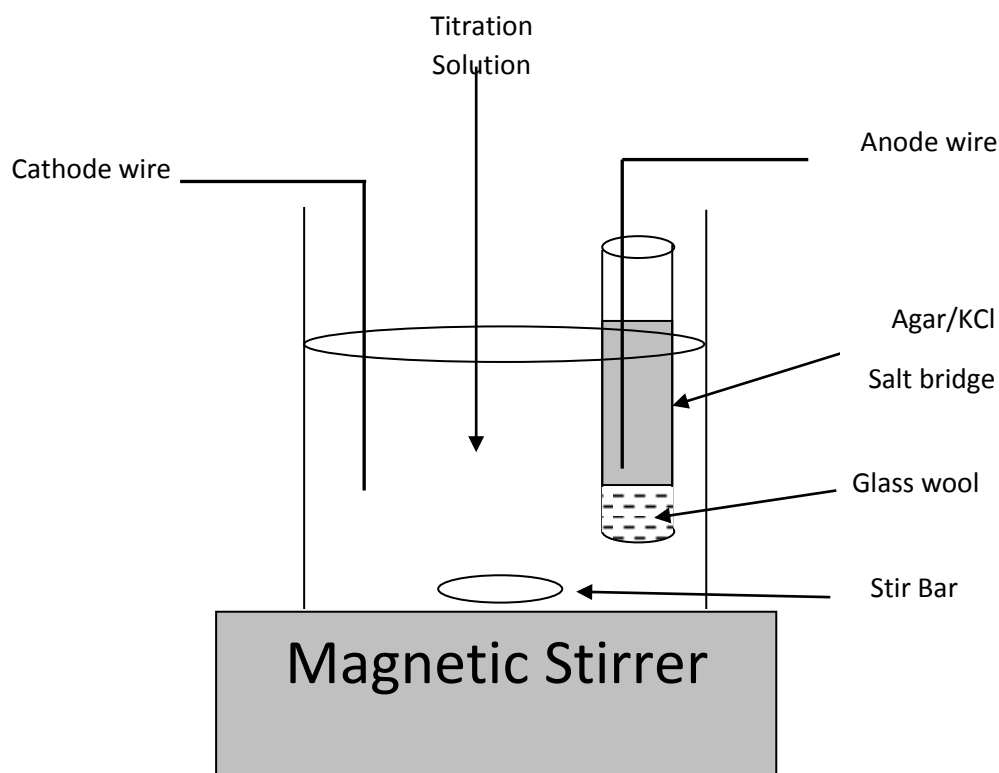
- المواد الكيميائية (Reagents):

- **KCl & Agar**: لتحضير الجسر الملحي داخل الأنبوب الزجاجي لعزل المصعد.
- **KBr**: المادة الخام التي تتأكسد عند المصعد لإكمال الدائرة.
- **Bromothymol blue**: الدليل اللوني الذي سيتحول من الأصفر إلى الأزرق عند نقطة النهاية.
- **الأجهزة (Equipment)**:
 - **Current controller & DC power supply**: لتوفير تيار ثابت ودقيق جداً.
 - **Two nichrome electrodes**: أقطاب من النيكل-كروم (خاملة نسبياً) للقيام بعملية التحليل الكهربائي.
 - **Stopwatch**: الأداة الأهم لقياس الزمن بدقة، لأن الخطأ في ثانية واحدة سيغير النتيجة النهائية.
 - **Glass wool**: لسد نهاية الأنبوب الزجاجي وتثبيت الجسر الملحي.

ملاحظة فنية: تلاحظ أن تركيز الحمض المطلوب تحضيره صغير جداً ($10^{-4} M$). هذا يبرز ميزة **المعايرة الكولومترية**؛ فهي مثالية لتحليل الكميات "الميكروية" (Micro-quantities) التي يصعب معايرتها بدقة باستخدام السحاحة التقليدية لأن قطرة واحدة من السحاحة قد تتجاوز نقطة النهاية بكثير.

المرحلة الأولى: تحضير الحلول والجسر الملحي (Preparation)

١. **غلي الماء:** ابدأ بغلي لتر من الماء المقطر. هذه الخطوة ضرورية لطرد غاز CO_2 الذي قد يؤثر على حموضة المحلول.
٢. **تحضير محلول KBr:** حضر ٥٠ مل بتركيز تقريبي ٠.١ مولار.
٣. **تجهيز أنبوب العزل:** خذ الأنبوب الزجاجي وسد أحد طرفيه بقطعة صغيرة من الصوف الزجاجي (Glass wool).
٤. **صناعة الجسر الملحي (الأجار):**
 - أذب ١٥ جم من KCl مع حوالي ٠.٥ جم من الأجار في ٥٠ مل ماء.
 - اغل المزيج مع التحريك المستمر حتى يصبح شفافاً (حوالي ٥ دقائق).
 - صب حوالي ١ مل من هذا الخليط الساخن في الأنبوب الزجاجي فوق الصوف الزجاجي واتركه يبرد ليتحول إلى "هلام" (Gel).
 - بعد أن يجمد، املا الأنبوب بمحلول KBr وأدخل فيه أحد أقطاب النيكروم. **هذا الأنبوب هو "المصعد المعزول".**



المرحلة الثانية: إعداد خلية المعايرة (Set-up)

١. **تحضير الحمض المجهول:** انقل ١٠ مل من الحمض المجهول إلى دورق قياسي (١٠٠ مل) وأكمل الحجم بالماء المغلي (بعد تبريده).
٢. **تجهيز الكأس:** اسكب المحلول في كأس (٢٥٠ مل)، أضف KCl لزيادة التوصيل، و٣-٤ قطرات من دليل بروموثيمول الأزرق. ضع القطب الثاني (المهبط) في هذا الكأس.
٣. **التوصيل الكهربائي:**
 - ضع المصعد المعزول (الأنبوب الزجاجي) داخل الكأس وابدأ التحريك المغناطيسي.
 - القاعدة الذهبية للتوصيل: السلك الأحمر بالمصعد (داخل الأنبوب)، والسلك الأسود بالمهبط (في الكأس مباشرة).
 - صل وحدة التحكم بمصدر الطاقة وتأكد أن القراءة في البداية "صفر".

المرحلة الثالثة: عملية المعايرة (Titration Process)

١. **البداية:** اضغط على زر التشغيل وشغل ساعة الإيقاف في آن واحد. تأكد أن التيار يتراوح بين ٥-٦ مللي أمبير.

٢. **الملاحظة البصرية:** ستري فوراً فقاعات غاز الهيدروجين عند المهبط، وسيظهر لون أزرق بجانب السلك ثم يختفي مع التحريك.

٣. **الاقتراب من النهاية:** عندما يبدأ اللون الأزرق في البقاء لفترة أطول:

- أطفئ التيار والساعة مؤقتاً واطرك المحلول يمتزج حتى يعود للأصفر.
- شغل التيار لنبضات قصيرة جداً (ثوان معدودة).
- **نقطة النهاية:** هي ظهور لون أزرق مستقر ودائم في كامل الكأس.

٤. **تنبيه:** اللون الأخضر الذي قد يظهر هو مجرد مزيج بين الأصفر والأزرق، استمر بحذر حتى تصل للأزرق الصريح.

نصيحة المختبر:

كرر التجربة ٣ مرات. الدقة في هذه التجربة تعتمد على "إصبعك" على زر الساعة والقدرة على ملاحظة أول درجة من درجات الأزرق المستقر.

الحسابات والتحليل الإحصائي (Calculations)

بعد إتمام الثلاث تجارب، ستحصل على ثلاثة أزمنة مختلفة (٣t, ٢t, ١t). اتبع الخطوات التالية لكل تجربة:

١. **حساب التركيز (C):** استخدم القانون المدمج التالي المستنتج من قوانين فاراداي:

$$C(M) = \frac{i \times t}{n \times F \times V_{analyte}}$$

- i: التيار بالأمبير.
- t: الزمن بالثواني.
- n: عدد الإلكترونات (هنا n=١ لأن كل إلكترون ينتج OH- واحد).
- F: ثابت فاراداي (٩٦,٤٩٣ كولوم/مول).
- $V_{analyte}$: حجم عينة الحمض (باللتر).

٢. **المتوسط الحسابي (Average):** مجموع التراكيز الثلاثة مقسوماً على ٣.

٣. **الانحراف المعياري النسبي (RSD):** يقيس مدى دقة وتكرارية عملك؛ كلما قل عن ١٠ ppth، كان عملك ممتازاً.

الأسئلة التحليلية (Questions)

١. لماذا تُعد المعايرة الكولومترية أكثر دقة ذاتياً من المعايرة الحجمية؟

الإجابة: لأننا نتحكم في "الإلكترونات" بدلاً من "القطرات".

- **في المعايرة الحجمية:** أصغر كمية يمكن إضافتها هي "قطرة واحدة" (حوالي ٠.٠٥ ml)، وهي كمية كبيرة قد تتجاوز نقطة النهاية في المحاليل المخففة.

- في المعايرة الكولومترية: التيار هو كاشف "عديم الوزن". إذا كان التيار ٥ mA، فإن تمريره لمدة ثانية واحدة يعادل إضافة كمية ضئيلة جداً من الكاشف (حوالي 10^{-10} مول)، وهي كمية أصغر بآلاف المرات من القطرة، مما يتيح لنا الاقتراب من نقطة التكافؤ بدقة متناهية.
- ٢. لماذا تم اختيار "بروموثيمول الأزرق" كدليل لهذه المعايرة؟
الإجابة: لأننا نقوم بمعايرة حمض قوي (HCl) بقاعدة قوية (OH المتولد).
 - نقطة التكافؤ لهذه المعايرة تحدث عند $\text{pH} = 7$ (التعادل التام).
 - دليل بروموثيمول الأزرق يمتلك مدى تغير لوني يتراوح بين (٦.٠ و ٧.٦)، حيث يتحول من الأصفر إلى الأزرق، مما يجعله مثالياً للكشف عن نقطة التعادل بدقة في هذا النطاق.
- ٣. لماذا استخدمنا الماء المغلي لتحضير المحاليل؟
الإجابة: للتخلص من غاز ثاني أكسيد الكربون (CO_2) المذاب في الماء.
 - غاز CO_2 يتفاعل مع الماء لتكوين حمض الكربونيك الضعيف.
 - وجود هذا الحمض سيستهلك جزءاً من أيونات الهيدروكسيد (OH^-) التي نولدها كهربائياً، مما سيؤدي إلى زيادة وهمية في "الزمن" المطلوب للوصول لنقطة النهاية، وبالتالي الحصول على نتائج خاطئة بتركيز أعلى من الحقيقي.

ثالثاً: نصيحة للتقرير الفردي (Individual Report)

عند كتابة تقريرك، احرص على إرفاق جدول يتضمن:

١. قيمة التيار المستخدم (الثابت).
٢. الأزمنة الثلاثة المسجلة.
٣. توضيح خطوة بخطوة لكيفية تحويل الزمن إلى مولات ثم إلى تركيز مولاري.

المرجع ولمزيد من القراءة :

Further Reading

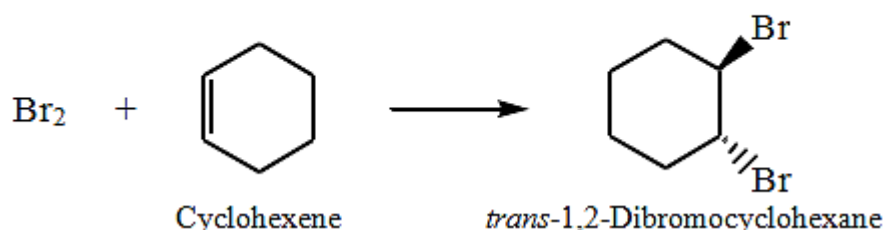
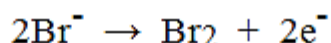
1. D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 5th ed., Freeman and Sons, San Francisco, 1995, Chapter 17.

٢٢.٢ تجربة: المعايرة الكولومية للهيكسين الحلقي (Cyclohexene) باستخدام البروم

Coulometric Titration of Cyclohexene with Bromine

في هذه التجربة من القياس الكولومي (Coulometry)، ستتم معايرة الهيكسين الحلقي بواسطة البروم (Br_2) الناتج عن الأكسدة الكهربائية لأيونات البروميد (Br^-):
التفاعلات الكيميائية:

١. توليد البروم (عند المصعد):



٢. تفاعل المعايرة (تفاعل الإضافة): يتفاعل البروم الناتج فوراً مع الهيكسين الحلقي ليعطي "ترانس-١,٢-ثنائي برومو هيكسان حلقي".

مبدأ القياس: يحتوي المحلول الابتدائي على كمية مجهولة من الهيكسين الحلقي وكمية كبيرة من أيونات البروميد (Br^-). عندما يولد التفاعل (١) كمية كافية تماماً من البروم للتفاعل مع كل الهيكسين الحلقي، فإن عدد مولات الإلكترونات المتحررة في التفاعل (١) يساوي ضعف عدد مولات البروم، وبالتالي ضعف عدد مولات الهيكسين الحلقي. ويتم إجراء التفاعل باستخدام تيار ثابت بواسطة الجهاز الموضح في الشكل ١. يتفاعل البروم المتولد عند مصعد البلاتين (Pt) فوراً مع الهيكسين الحلقي. وبمجرد استهلاك الهيكسين الحلقي، يرتفع تركيز البروم فجأة، مما يشير إلى نهاية التفاعل.

الحسابات الرياضية:

ترتبط المعادلة التالية بين عدد مولات الإلكترونات والتيار الكهربائي والزمن:

$$\text{Moles of } \text{e}^- = \frac{I \cdot t}{F}$$

حيث أن:

• **I:** التيار بالأمبير (كولوم/ثانية).

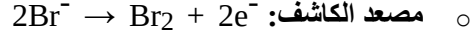
• **t:** الزمن بالثواني.

• **F:** ثابت فاراداي (٩٦,٤٨٥ كولوم/مول).

نظام الكشف عن نقطة النهاية (End-point Detection):

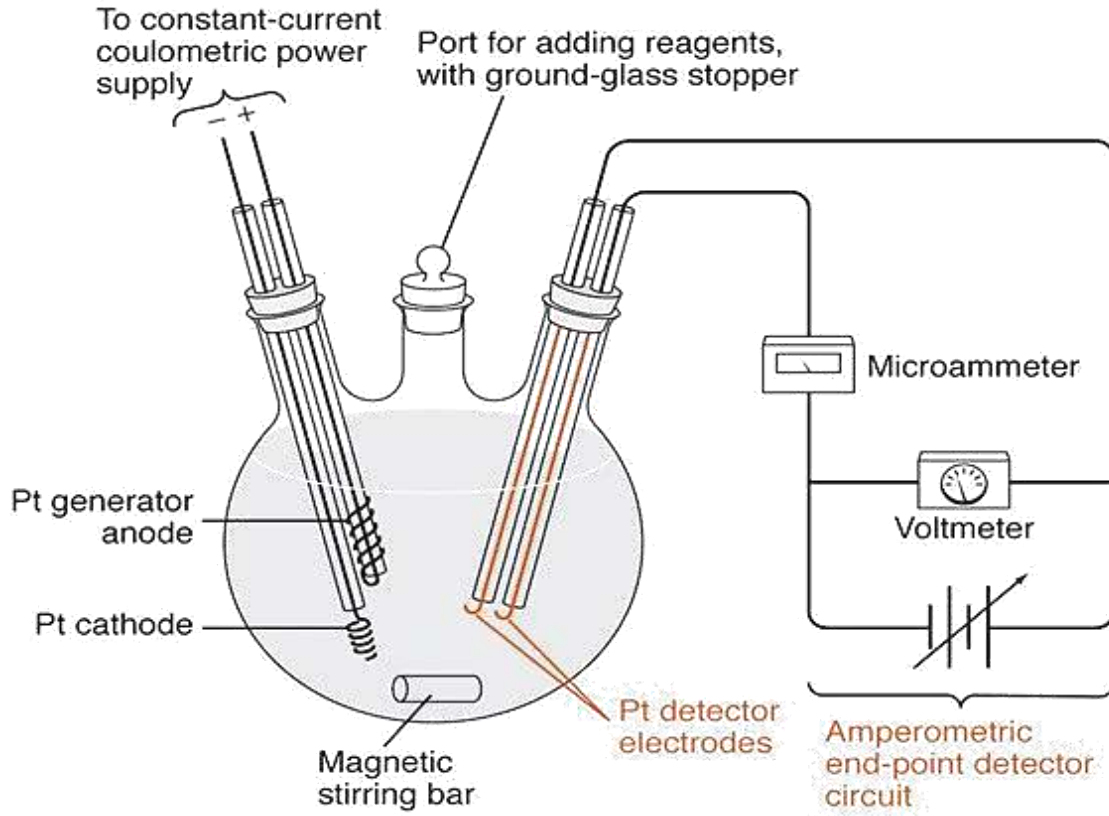
يتم اكتشاف الارتفاع في تركيز البروم (Br_2) عن طريق قياس التيار بين "قطبي الكاشف" (Detector electrodes) الموجودين على اليمين في الجهاز.

- يتم تطبيق جهد قدره ٠.٢٥ فولت بين هذين القطبين، وهو جهد غير كافٍ لتحليل أي مادة مذابة كهربائياً، لذا يتدفق تيار ضئيل جداً ($> 1 \mu A$).
- **عند نقطة التكافؤ:** يُستهلك كل الهيكسين الحلقي، ويزداد تركيز Br_2 فجأة، فيتدفق "تيار الكاشف" نتيجة التفاعلات التالية:



ما يميز هذه الطريقة:

١. **الدقة العالية:** لا نحتاج لتحضير محلول قياسي من البروم (وهو مادة غير مستقرة وصعبة التداول)، بل نقوم بتوليدته داخلياً.
٢. **القياس الكهرومغناطيسي:** تعتمد الدقة هنا على دقة قياس التيار والزمن، وهما من أدق القياسات الفيزيائية.
٣. **الحساسية:** يمكن قياس كميات ميكروية من المواد العضوية غير المشبعة.



الشكل ١. جهاز للمعايرة الكولومترية للسيكلوهكسين باستخدام Br_2 .

آلية العمل (The Procedure)

في هذا الإجراء، نتبع استراتيجية ذكية لضمان الدقة وتلافي أثر الشوائب:

١. **المعايرة المسبقة (Pre-generation):** يتم أولاً توليد كمية من البروم (Br_2) في غياب الهيكسين الحلقي حتى يصل تيار الكاشف إلى قيمة مرجعية قدرها ٢٠.٠ ميكرو أمبير.

٢. **إضافة العينة:** عند إضافة الهيكسين الحلقي، ينخفض تيار الكاشف فوراً إلى قيمة ضئيلة جداً لأن البروم الموجود قد استُهلك تماماً في التفاعل مع المادة المضافة.

٣. **المعايرة الفعلية:** نبدأ بتوليد البروم مجدداً عبر الدائرة الكولومية، ونُحدد نقطة النهاية عندما يعود تيار الكاشف للوصول إلى القيمة المرجعية الأصلية (٢٠.٠ ميكرو أمبير).

لماذا هذه الطريقة؟ البدء بوجود كمية من البروم مسبقاً يساعد في القضاء على أي شوائب قد تتفاعل مع البروم قبل إضافة المادة المراد تحليلها (Analyte)، مما يزيد من دقة النتائج.

التحكم في الإضافة (The Switch as a Stopcock):

يمكن التحكم في تيار التحليل الكهربائي (المسؤول عن توليد Br_2) بواسطة مفتاح يدوي. ومع اقتراب تيار الكاشف من قيمة ٢٠.٠ ميكرو أمبير، يتم إغلاق المفتاح لفترات زمنية أقصر فأقصر. تشبه هذه الممارسة إضافة المحلول من السحاحة "قطرة بقطرة" بالقرب من نقطة النهاية، حيث يعمل المفتاح هنا كـ "صنبور" (Stopcock) يتحكم في كمية البروم المضافة.

مثال تطبيقي للمعايرة الكولومية (Example)

المسألة: يراد معايرة حجم قدره ٢.٠٠٠ مل يحتوي على ٠.٦١١٣ ملجم من الهيكسين الحلقي لكل مل، باستخدام تيار ثابت قدره ٤.٨٢٥ ملي أمبير. احسب الزمن اللازم لإتمام المعايرة؟
الحل:

١. **حساب كمية الهيكسين الحلقي بالمولات:**

$$\frac{(2.000 \text{ mL})(0.6113 \frac{\text{mg}}{\text{mL}})}{(82.146 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}})} = 0.01488 \text{ mmol}$$

(حيث ٨٢.١٤٦ هي الكتلة المولية للهيكسين الحلقي).

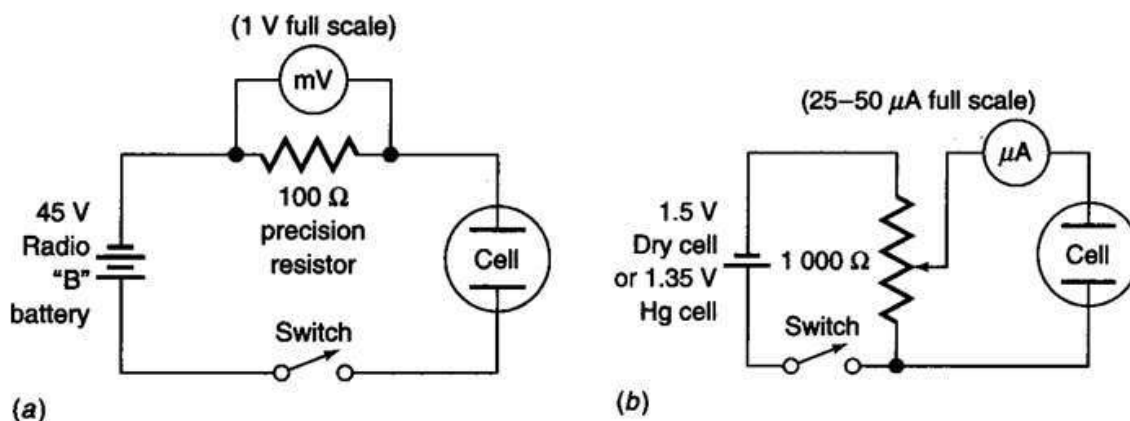
٢. **حساب الزمن بمعلومية حساب مولات الإلكترونات:** بما أن كل مول من الهيكسين الحلقي يحتاج ١ مول من Br_2 وكل مول Br_2 يتطلب ٢ مول من الإلكترونات (حسب التفاعلات ١ و ٢):

$$\text{Moles of } e^- = \frac{I \cdot t}{F} \therefore t = \frac{\text{Moles of } e^- \times F}{I} = \frac{(0.02976 \times 10^{-3} \text{ mol})(96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}})}{(4.825 \times 10^{-3} \text{ C/s})} = 595.1 \text{ s}$$

والنتيجة: سيستغرق التفاعل ما يقل قليلاً عن ١٠ دقائق.

ملاحظة فنية:

يمكنك استخدام جهاز كولومي تجاري أو بناء الدوائر الموضحة في الشكل ٢. ابدأ التوقيت باستخدام ساعة إيقاف (Stopwatch) بمجرد إغلاق مفتاح المولد (Generator switch) (٤٦٧).



الشكل ٢. دوائر المعايرة الكولومترية. (أ) دائرة المولد. (ب) دائرة الكاشف.

طريقة العمل (Procedure)

١. إعداد محلول الإلكتروليت والجهاز

- المحلول: يتكون الإلكتروليت من خليط بنسبة (٦٠:٢٦:١٤) حجماً من (حمض الخليك، الميثانول، والماء). يحتوي المحلول على ٠.١٥ مولار من بروميد البوتاسيوم (KBr) و ٠.١ جرام من أسيتات الزئبق لكل ١٠٠ مل.

ملاحظة: تعمل أسيتات الزئبق كعامل حفاز لتسريع التفاعل بين البروم (Br) والهيكسين الحلقي.

- الإعداد: يجب أن يغمر الإلكتروليت الأقطاب بالكامل. ابدأ بالتحريك المغناطيسي القوي (دون حدوث طرشة) واضبط جهد دائرة الكاشف على ٠.٢٥ فولت.

٢. المعايرة المسبقة (Pre-generation)

قم بتوليد البروم (Br_2) باستخدام دائرة المولد حتى يصل تيار الكاشف إلى ٢٠.٠ ميكرو أمبير. يجب أن يكون تيار المولد في حدود ١٠-٥ مللي أمبير.

٣. إضافة العينة المجهولة

انقل بالماصة ٢-٥ مل من العينة المجهولة (التي تحتوي على ١-٥ ملجم من الهيكسين الحلقي المذاب في الميثانول) إلى الدورق، واضبط الساعة أو العداد الكولومي على الصفر. ستلاحظ انخفاض تيار الكاشف إلى ما يقرب من الصفر لأن الهيكسين الحلقي يستهلك البروم الموجود مسبقاً.

٤. القياس الفعلي

- شغل دائرة المولد وابدأ التوقيت.
- أثناء تقدم التفاعل، قم بقياس الجهد (E) عبر المقاومة الدقيقة ($R = 100.0 \pm 0.1 \Omega$) لإيجاد قيمة التيار الدقيق (I) المار في الخلية باستخدام قانون أوم: $(R/E=I)$.

⁴⁶⁷ A constant-current circuit for coulometer generator electrodes is given by J. Swim, E. Earps, L. M. Reed, and D. Paul, J. Chem. Ed. **1996**, 73, 679. An operational amplifier circuit for the detector and a circuit for controlled-potential coulometry are given by E. Grimsrud and J. Amend, J. Chem. Ed. **1979**, 56, 131

- استمر في عملية التحليل الكهربائي حتى يرتفع تيار الكاشف مرة أخرى ليصل إلى ٢٠.٠ ميكرو أمبير. عند هذه اللحظة، أوقف العداد وسجل الزمن المستغرق.

٥. تكرار التجربة والحسابات

كرر الخطوات السابقة مرتين إضافيتين (ليصبح المجموع ٣ محاولات) لإيجاد متوسط المولارية (والانحراف المعياري النسبي) للهيكسين الحلقي في العينة.

٦. التنظيف والإنهاء

عند الانتهاء، تأكد من إيقاف تشغيل جميع المفاتيح. انقع أقطاب المولد في حمض النيتريك (HNO_3) بتركيز ٨ مولار لإذابة الزئبق (Hg) الذي ترسب عليها أثناء عملية التحليل الكهربائي.

تنبيهات هامة للسلامة والدقة:

١. أسيتات الزنبيق: مادة سامة جداً، يجب التعامل معها بحذر والتخلص من النفايات وفقاً للبروتوكول الكيميائي المعتمد.
٢. التحريك: الثبات في سرعة التحريك ضروري جداً لأن سرعة وصول البروم إلى القطب تؤثر على استقرار تيار الكاشف.
٣. حساب التيار: الدقة في قياس الجهد عبر المقاومة (R) هي التي تحدد دقة حساب عدد مولات الإلكترونات، وبالتالي دقة النتائج النهائية.

الملاحظات: _____



٢٢.٣ تجربة: تقدير اللاكتوز بالطرق الكولومترية (قياس الألوان) في الحليب والحلويات

DETERMINATION OF LACTOSE BY COLORIMETRIC METHOD IN MILK BASED SWEETS

وتفيد هذه الطريقة في تمييز حلويات الحليب المحضرة من *from Khoa and Paneer* أو *channa*.

المبدأ [Nickerson, et al. (1976)] Principle

تعتمد الطريقة المذكورة أعلاه على تفاعل اللاكتوز مع الميثيل أمين في محلول قلوي ساخن لتكوين مركب أحمر يمتص عند ٥٤٠ نانومتر. الطريقة مفيدة للتمييز بين حلويات الخوا و الشانا.

الأجهزة/الأدوات Apparatus/Instruments

قوارير حجمية، ١٠ مل - ورق الترشيح Whatman No.1 - أنابيب الاختبار ٢٥ مل - حمام مائي بدرجة حرارة ثابتة

مقياس الطيف الضوئي أو مقياس الألوان - ماصات توصيل ٥ مل، ١٠ مل و ٢٥ مل.

الكواشف والمواد Reagents and Material

• أسيتات الزنك-حمض الفوسفوتونجستيك (ZAPT) - *Zinc Acetate - Phosphotungstic acid*

(ZAPT)

• قم بإذابة ٢٥.٠ جرامًا من أسيتات الزنك و ١٢.٥ جرامًا من حمض الفوسفوتونجستيك في الماء.

ويتم إضافة ٢٠ مل من حمض الخل الجليدي وصنع ما يصل إلى ١٠٠ مل.

• جلايسين و صودي قياسية *Glycine-NaOH buffer*

• مزج ١٥٠ مل من محلول الجلايسين الذي يحتوي على ٢.٤٧٦٨ جم من الجلايسين إضافة الى

1.9359 g NaCl مع *850 ml of 0.385 N NaOH* لينتج عنها *pH of 12.8*.

• محلول الميثيل أمين *Methylamine solution*

• قم بإذابة ٥.٠ جم من حمض الميثيل أمين *HCl* في الماء المقطر وخففه إلى ١٠٠ مل مخزن في

الثلاجة.

• محلول كبريتات الصوديوم ١% (وزن/حجم) *Sodium Sulphite solution 1% (W/V)*

• قم بإذابة ١.٠ ميكروغرام من كبريتيت الصوديوم في الماء المقطر ثم قم بتخفيفه إلى ١٠٠ مل

لتحضير طازج.

• محلول اللاكتوز القياسي *Standard Lactose solution*

• محلول مخزن *Stock solution*

• قم بإذابة ٢.٥٣١٥ جم من لاكتوز مونوهيدرات *2.5315 g of lactose monohydrate*

(درجة USP) في ٢٠٠ مل من ٠.١ بالمائة (وزن / حجم) حمض البنزويك وتخزينه في الثلاجة.

• محلول العمل *Working solution*

- قم بتخفيف ٢٥، ٢٠، ١٥، ١٠ و ٣٠ مل من محلول المخزون إلى ٢٥٠ مل بشكل منفصل للحصول على ٠.٥ إلى ١.٥ ملغم من فلاكتوز لكل مل
- محلول *1N NaOH solution* : يذاب *40 g, of NaOH* في ١ لتر من الماء الخالي من ثاني أكسيد الكربون.

إعداد العينة *Sample preparation* [Nickerson, et al. (1976)]

- (١) إلى ٨.٠ جرام من عينة مختلطة بالإضافة إلى ١ مل من كاشف *ZAPT*، ثم قم بتخفيفها إلى ١٠ مل، وبعد ١٠ دقائق قم بالتصفية باستخدام ورق الترشيح *Whatman No.1*.
- (٢) أضف إلى ٠.٥ مل من المرشح ٠.٥ مل من محلول *NaOH*، وقم بتخفيفه إلى ١٠ مل من المرشح باستخدام ورق الترشيح *Whatman No.1*. و قم بتخفيف ٥ مل من المرشح إلى ١٠ مل.

طريقة التحليل *Method of analysis* [Nickerson, et al. (1976)]

- (١) خذ بماصة ٥ مل من كل من محلول اللاكتوز القياسي والمحلول غير المعروف في ٢٥ مل من أنابيب الاختبار. وأضف ٥ مل من محلول جلايسين *NaOH*، و ٠.٥ مل من محلول الميثيل أمين و ٠.٥ مل من محلول كبريتات الصوديوم في كل أنبوب، واخلط جيدًا. وسخن الأنابيب في حمام مائي يتم التحكم فيه حراريًا بدرجة حرارة ٦٥ درجة مئوية لمدة ٢٥ دقيقة وقم بالتبريد على الفور في حمام مائي لطيف لمدة دقيقتين لإيقاف التفاعل.
- (٢) اقرأ الامتصاصية عند ٥٤٠ نانومتر في *spectrophotometer* أو مقياس ضوئي مناسب.
- (٣) ارسـم منحنى قياسي عن طريق رسم الامتصاصية مقابل تركيز اللاكتوز وتحديد تركيز اللاكتوز منه^{٤٦٨}.

الملاحظات: -----



⁴⁶⁸ Nickerson, etal (1976) Colorimetric estimation of Lactose and its hydrolytic products, J . Dairy Science 59, No 3, page386

٢٢.٤ تجربة: تقدير الكبريتات (Determination of Sulphates) في الملونات

الغذائية

تُستخدم هذه الطريقة لتحديد كمية أيونات الكبريتات الموجودة في عينة الملون عن طريق ترسيبها ككبريتات الباريوم غير القابلة للذوبان. وتعتمد الطريقة على **الترسيب الجرافيمتري** لكبريتات الباريوم $BaSO_4$ من خلال إضافة محلول $BaCl_2$ إلى المحلول الحمضي، ثم ترشيح الراسب، وغسله، وتجفيفه حتى وزن ثابت (AOAC 970.58; Chem) (LibreTexts, 2019).

المفاهيم الأساسية:

- **دورق مخروطي (Conical flask):** وعاء زجاجي مخروطي الشكل يستخدم في المختبر.
- **حمام مائي (Water bath):** جهاز يستخدم لتسخين المواد عند درجة حرارة ثابتة باستخدام الماء الساخن.
- **دورق عياري (Volumetric flask):** وعاء زجاجي ذو عنق طويل وعلامة دائرية لتحديد حجم دقيق من السائل.
- **ماصة (Pipette):** أداة زجاجية تستخدم لنقل حجم دقيق من السائل.
- **الترشيح (Filtration):** عملية فصل المواد الصلبة عن السوائل باستخدام مرشح.
- **سطح تسخين كهربائي (Electric heater):** جهاز يستخدم لتسخين المواد كهربائياً.
- **درجة حرارة الغرفة (Room Temperature):** درجة الحرارة المحيطة في المختبر.
- **راسب (Precipitate):** مادة صلبة غير قابلة للذوبان تتكون في محلول نتيجة لتفاعل كيميائي.
- **بوتقة (Crucible):** وعاء صغير يستخدم لتسخين المواد عند درجات حرارة عالية.
- **الحرق عند درجة الاحمرار (Ignition to constant weight):** تسخين المادة عند درجة حرارة عالية حتى يصبح وزنها ثابتاً، مما يشير إلى اكتمال التفاعل وإزالة أي مواد متطايرة.
- **تقدير خال (Blank determination):** إجراء نفس خطوات التحليل بدون إضافة العينة، وذلك لتصحيح أي تلوث أو تأثير من الكواشف المستخدمة.

الكواشف المستخدمة (Reagents Used):

- **كلوريد الصوديوم (خالي من الكبريتات) (Sodium chloride (sulphate-free)):** يستخدم لزيادة قوة الأيونية للمحلول.
- **محلول مشبع من كلوريد الصوديوم في الماء (Saturated solution of Sodium chloride in water):** يستخدم لنقل وغسل الراسب.
- **حمض الهيدروكلوريك ذو الثقل النوعي ١.١٦ - ١.١٨ (Hydrochloric acid with specific gravity 1.16 - 1.18):** يستخدم لتحريض المحلول.
- **محلول كلوريد الباريوم ٠.٢٥ مولار (Barium chloride solution 0.25 M):** يستخدم لترسيب أيونات الكبريتات ككبريتات الباريوم.

طريقة العمل (Procedure):

١. يُوزن بدقة حوالي ٥ جم من عينة الملون وتُنقل إلى دورق مخروطي سعة ٢٥٠ مل، وتُذاب في حوالي ١٠٠ مل من الماء بالتسخين على حمام مائي. يُضاف ٣٥ جم من كلوريد الصوديوم، ويُسد الدورق ويُحرك دائرياً على فترات منتظمة لمدة ساعة، ثم يُبرد.
٢. تُنقل المحتويات بمساعدة محلول مشبع من كلوريد الصوديوم إلى دورق عياري سعة ٢٥٠ مل، ويُكمل الحجم إلى العلامة. يُرج المحلول جيداً ثم يُرشح في ورقة ترشيح جافة.
٣. تُنقل ١٠٠ مل من الراشح باستخدام ماصة إلى كأس سعة ٥٠٠ مل، ويُخفف بالماء إلى ٣٠٠ مل ويُحمض بـ حمض الهيدروكلوريك المركز، ويُضاف ١ مل إضافي من الحمض.
٤. يُسخن المحلول حتى الغليان، وتُضاف كمية زائدة من محلول كلوريد الباريوم نقطة نقطة مع التقليب المستمر.
٥. يُوضع المخلول على سطح تسخين كهربائي لمدة ٢-٤ ساعات أو يُترك في درجة حرارة الغرفة طوال الليل، ثم يُسخن إلى درجة ٨٠ مئوية. يُترك الراشح ليستقر.
٦. يُرشح راسب كبريتات الباريوم ($BaSO_4$) ويُغسل بالماء الساخن، ثم يُحرق عند درجة الاحمرار في بوتقة سبق تثبيت وزنها حتى الوصول إلى وزن ثابت.

جدول تسجيل نتائج تجربة تقدير الكبريتات:

البند	القيمة	الملاحظات
وزن العينة (جم)		حوالي ٥ جم
كتلة NaCl المضافة (جم)	35	لتثبيت القوة الأيونية
الحجم النهائي في الدورق العياري (مل)	250	
حجم الراشح المستخدم (مل)	100	يُنقل باستخدام ماصة
حجم الماء المضاف قبل الترسيب (مل)	300	
حجم HCl المركز المضاف (مل)		عادةً ١ مل + للتعديل
حجم محلول $BaCl_2$ المضاف (مل)		يُضاف ببطء حتى توقف الترسيب
وزن بوتقة فارغة (جم)		
الوزن بعد التجفيف (جم)		
وزن $BaSO_4$ الناتج (جم)		الفرق بين الوزن النهائي والوزن الفارغ
الوزن المصحح (بعد تقدير الخال) (جم)		طرح وزن الراشح في التجربة الخالية
كتلة Na_2SO_4 المحسوبة (جم)		(الوزن المصحح $\times 0.6087 \times 2.5$)
نسبة Na_2SO_4 في العينة (%)		(الكتلة المحسوبة $\div$ وزن العينة) $\times 100$
ملاحظات إضافية		أي ملاحظات تقنية أو متعلقة بترشيح الراشح

الحسابات (Calculations):

يُجرى تقدير خال وتُصحح النتائج بناءً على ذلك. يُحسب الناتج ككبريتات صوديوم (Na_2SO_4) باستخدام المعادلة التالية:

وزن كبريتات الصوديوم في العينة = (وزن كبريتات الباريوم المصحح $\times 0.6087$) $\times (100/250)$

حيث أن 0.6087 هو العامل التحويلي من وزن كبريتات الباريوم إلى وزن الكبريتات (SO_4^{2-})، ويتم ضرب الناتج في $(100/250)$ لتعديل الحجم المأخوذ من الدورق العياري. ثم تُحسب النتيجة كنسبة مئوية من وزن العينة المستعملة.

المراجع:

الرشيدي أحمد سالم خير الله ، الألوان الصناعية في الصناعات الغذائية ، إدارة بحوث الصناعات الغذائية ، الطبعة الاولى ٢٠١٠، الخرطوم، السودان.

AOAC International, 2016. Gravimetric Determination of Sulphates (AOAC 970.58).

Chem LibreTexts, 2019. Gravimetric Sulfate Determination.

ISO 2480 (ISO/TC 34), 1972. Determination of volatile and insoluble matter.

الملاحظات: -----



٣٣.٥ تجربة: التحليل الوزني الكهربائي للنحاس (Electrogravimetric Analysis) (of Copper)

تعتمد هذه التقنية على التحليل الكهربائي لمعظم مركبات النحاس في محلول حمضي، مما يؤدي إلى ترسب كمي (Quantitative deposition) للنحاس عند المهبط (الكاثود)^(٤٦٩). يمكن للطلاب تحليل عينة من تحضيرهم الخاص (مثل أسيتيل سالييلات النحاس)، أو الحصول على عينات مجهولة محضرة من كبريتات النحاس خماسية الميهية ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) أو النحاس المعدني. في الحالة الأخيرة، يتم إذابة المعدن في حمض النيتريك (HNO_3) بتركيز ٨ مولار، ويُغلى المحلول لإزالة حمض النيتروز (HNO_2)، ثم يعادل بالأمونيا، ويُحمض المحلول بشكل طفيف باستخدام حمض الكبريتيك (H_2SO_4) المخفف (باستخدام ورق تباع الشمس لاختبار الحموضة). يجب أن تكون العينات خالية تماماً من الكلوريد وحمض النيتروز^(٤٧٠). تستخدم الأجهزة الموضحة في الجزء النظري أي مصدر طاقة للتيار المستمر بجهد يتراوح بين ٦ إلى ١٢ فولت، ويُستخدم كأس زجاجي سعة ١٥٠ مل (نموذج طويل) كوعاء للتفاعل.

طريقة العمل (Procedure)

١. تجهيز القطب (الكاثود): تعامل مع مهبط شبكة البلاتين (Pt gauze cathode) باستخدام منديل ورقي، والمس فقط الساق السمكية دون لمس الشبكة السلكية نفسها. اغمر القطب في حمض النيتريك (HNO_3) الساخن بتركيز ٨ مولار لإزالة أي ترسبات سابقة، ثم اشطفه بالماء والكحول، وجففه عند ١٠٥ درجة مئوية لمدة ٥ دقائق، واتركه يبرد لمدة ٥ دقائق، ثم زنه بدقة. إذا كان القطب يحتوي على أي آثار شحوم، يمكن تسخينه حتى درجة الاحمرار فوق لهب الموقد بعد المعالجة المذكورة أعلاه^(٤٧١).
٢. عملية التحليل الكهربائي: يجب أن تحتوي العينة على ٠.٢-٠.٣ جرام من النحاس في ١٠٠ مل من المحلول. أضف ٣ مل من حمض الكبريتيك (H_2SO_4) بتركيز ٩٨% بالوزن، و ٢ مل من حمض النيتريك (HNO_3) بتركيز ٨ مولار (المغلي حديثاً). ضع الكاثود بحيث تبقى الـ ٥ ملم العلوية منه فوق مستوى السائل بعد بدء التحريك المغناطيسي. اضبط التيار الكهربائي على ٢ أمبير (والذي يتطلب عادةً ٣-٤ فولت).
٣. اختبار اكتمال الترسيب: عندما يختفي اللون الأزرق لأيونات النحاس (Cu^{2+})، أضف بعض الماء المقطر لتعريض سطح جديد من البلاتين للمحلول. إذا لم يظهر مزيد من ترسب النحاس على السطح الجديد بعد ١٥

⁴⁶⁹ E. Dudek, J. Chem. Ed. 1977, 54, 329

⁴⁷⁰ J. F. Owen, C. S. Patterson, and G. S. Rice, Anal. Chem. 1983, 55, 990, describe simple procedures for the removal of chloride from Cu, Ni, and Co samples prior to electrogravimetric analysis.

^{٤٧١} "بعض المعادن، مثل الزنك (Zn)، والجاليوم (Ga)، والبزموت (Bi)، تشكل سبائك مع البلاتين (Pt) ولذلك لا ينبغي ترسيبها مباشرة على سطح البلاتين. يجب طلاء القطب أولاً بالنحاس (Cu)، وتجفيفه، ثم استخدامه. كبديل لذلك، يمكن استخدام الفضة (Ag) بدلاً من البلاتين لترسيب هذه المعادن. تتعرض مصاعد البلاتين (Platinum anodes) للهجوم بواسطة غاز الكلور (Cl_2) المتكون من التحليل الكهربائي لمحاليل الكلوريد (Cl^-). ولمنع هجوم الكلور، يمكن استخدام ١-٣ جرام من ملح الهيدرازينيوم (لكل ١٠٠ مل من المحلول) كـ "مزيل استقطاب مصعدي" (Anodic depolarizer)، لأن الهيدرازين يتأكسد بسهولة أكبر من الكلوريد: $\text{Cl}^-: \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

دقيقة عند تيار ٠.٥ أمبير، فإن عملية التحليل الكهربائي قد اكتملت. أما إذا لوحظ ترسب جديد، فاستمر في التحليل الكهربائي واختبر اكتماله مرة أخرى.

٤. **غسل وتجفيف الكاثود: دون إيقاف تشغيل الطاقة،** أنزل الكأس الزجاجي بعيداً عن الأقطاب مع غسل القطب باستمرار باستخدام زجاجة الغسيل (Squirt bottle)، ثم بعد ذلك يمكن إيقاف التيار. (إذا فصل التيار قبل إزالة الكاثود من السائل وشطف الحمض عنه، فقد يذوب جزء من النحاس المترسب مرة أخرى في الحمض). اغسل الكاثود بلطف بالماء والكحول، وجففه عند ١٠٥ درجة مئوية لمدة ٣ دقائق، ثم برّده في المجفف (Desiccator) لمدة ٥ دقائق، وزنه.
٥. **النتائج:** قم بتبليغ كتلة النحاس المستخرجة من العينة المجهولة.

ملاحظات تقنية هامة:

- لماذا البلاتين؟ يُستخدم البلاتين كأقطاب لأنه خامل كيميائياً ولا يتفاعل مع الحمض أو يتآكل أثناء العملية، مما يضمن أن الزيادة في الوزن ناتجة فقط عن النحاس المترسب.
- **تجنب الكلوريد:** وجود أيونات الكلوريد يؤدي إلى تآكل أنود البلاتين، وقد يترسب بلاتين على الكاثود مما يعطي نتائج خاطئة (وزن أعلى من الحقيقي).
- **دور حمض النيتريك:** يعمل كـ "مزيل للاستقطاب" (Depolarizer) لمنع تطور غاز الهيدروجين عند الكاثود، مما يجعل طبقة النحاس المترسبة أكثر تماسكاً ولمعاناً.

توضيحات إضافية للفهم التقني:

- **تشكيل السبانك:** عندما يشكل المعدن المترسب سبيكة مع البلاتين، فإنه "يخترق" سطح القطب ويغير خصائصه، مما يجعل من الصعب إزالته لاحقاً وتلف القطب الغالي الثمن.
- **مزيل الاستقطاب المصعدي:** وظيفته هنا هي التضحية بنفسه؛ أي أنه يتأكسد بدلاً من أيونات الكلوريد، مما يمنع تصاعد غاز الكلور الذي يتفاعل مع البلاتين ويؤدي إلى تآكله.

٢٣.٦ تجربة: الامتزاج الجزئي للسوائل (Partial Miscibility of Liquids)

الهدف من التجربة: تحديد درجة حرارة المحلول الحرجة (Critical Solution Temperature - CST) لسائلين يمتزجان جزئياً (الماء والفينول).

المواد الكيميائية: فينول نقي.

الأجهزة: ٠٨ أنابيب اختبار من الزجاج المقوى، محرك زجاجي حلقي، غلاف هوائي (أنبوب كبير)، ميزان حرارة بدقة ٠.١ درجة مئوية.

النظرية (Theory)

درجة حرارة المحلول الحرجة (CST): هي درجة الحرارة التي يصبح عندها سائلان يمتزجان جزئياً ممتزجين تماماً وبأي نسبة. الفينول والماء هما زوج من السوائل الممتزجة جزئياً في درجة حرارة الغرفة (تتكون طبقتان)، لكنهما يمتزجان تماماً عند درجة حرارة محددة وتركيب وزني محدد. لتحديد منحنى الذوبانية المتبادلة، نتبع **الطريقة الاصطناعية (Synthetic Method)**: حيث يتم تسخين مخاليط ذات تركيبات مختلفة ببطء، وتسجيل درجة الحرارة التي تختفي عندها الطبقتان (يختفي العكر)، ثم تبريدها وتسجيل درجة الحرارة التي يظهر عندها العكر مرة أخرى. متوسط هاتين الدرجتين يعطي "درجة حرارة الامتزاج".

طريقة العمل (Procedure)

١. جهز ٨ أنابيب اختبار نظيفة وجافة ورقمها من ١ إلى ٨.
٢. أضف الفينول والماء المقطر بالأحجام المحددة في الجدول (لاحظ أن الفينول مادة كاوية وامتصاصية للرطوبة، لذا استخدم السحاحة).
٣. ضع ميزان الحرارة والمحرك الحلقي داخل الأنبوب، ثم ضع الأنبوب داخل الغلاف الهوائي (الأنبوب الأكبر) المغمور في حمام مائي (بيكر كبير).
٤. **التسخين:** سخن الماء في البيكر ببطء مع التحريك المستمر لضمان تجانس الحرارة، وسجل درجة الحرارة عند اختفاء العكر تماماً.
٥. **التبريد:** أبعد مصدر الحرارة واترك النظام يبرد ببطء، وسجل درجة الحرارة عند بداية ظهور العكر.
٦. احسب المتوسط لكل أنبوب للحصول على درجة حرارة الامتزاج الكامل.
٧. **الرسم البياني:** ارسم العلاقة بين درجات حرارة الامتزاج (المحور الصادي) والنسبة المئوية الوزنية للفينول (المحور السيني). ستحصل على منحنى مكافئ (قطع ناقص)، قمة هذا المنحنى تمثل درجة حرارة المحلول الحرجة (CST).

النتائج والحسابات (Calculations & Observations)

- كثافة الفينول = ٠.٨ جم/سم³ | كثافة الماء = ١.٠ جم/سم³

رقم الأنبوب	حجم الماء (مل)	حجم الفينول (مل)	وزن الفينول (جم)	الوزن الكلي للمزيج (جم)	% للفينول (وزن/وزن)	درجة اختفاء العكر	درجة ظهور العكر	متوسط الحرارة
1	2	8	6.4	8.4	76.2%			
...	...	...	...	...	...	...	...	...

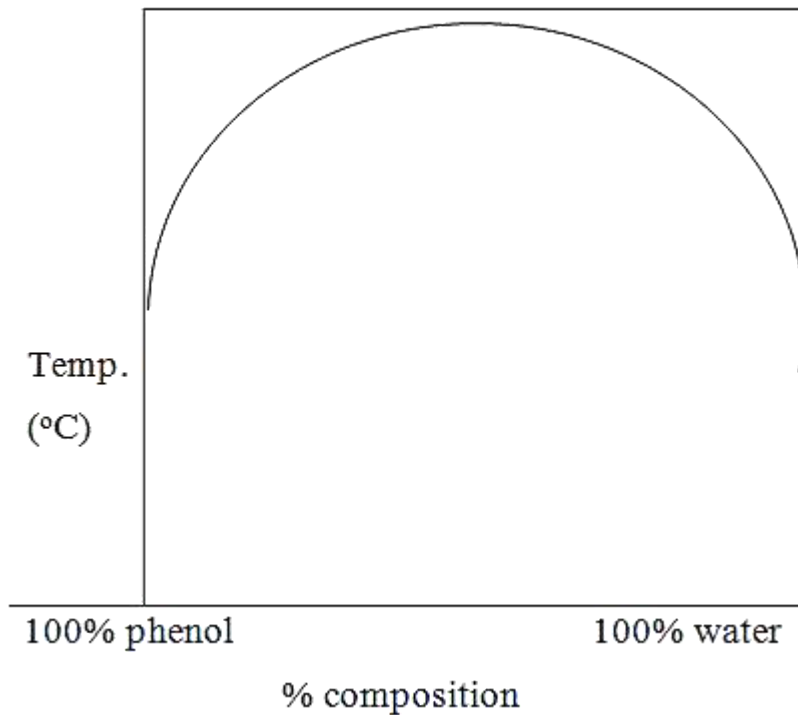
طريقة الحساب:

١. وزن الفينول = الكثافة (٠.٨) × حجم الفينول.
٢. النسبة المئوية للفينول (W/W) = (وزن الفينول ÷ الوزن الكلي للمزيج) × ١٠٠.
٣. قيمة CST المستخرجة من قمة المنحنى = ... درجة مئوية.
٤. النسبة المئوية للفينول عند CST = ... %.

ملاحظة هامة للسلامة:

الفينول مادة آكلة للجلد (Caustic) وتسبب حروقاً كيميائية شديدة. في حال ملامستها للجلد، يجب الغسل فوراً بكميات كبيرة من الماء ثم الكحول (الجلسرين)، ويجب ارتداء القفازات طوال فترة التجربة.

Nature of Graph



النتائج (Results)

١. القيمة العملية لدرجة حرارة المحلول الحرجة (CST): درجة مئوية.
٢. النسبة المئوية للفينول عند درجة الحرارة الحرجة: %.

ملاحظات للمقارنة (Comparison Notes)

- القيمة النظرية لـ CST: تبلغ ٦٦ درجة مئوية.
- النسبة المئوية النظرية للفينول عند CST: تبلغ ٣٤ %.

تحليل الأخطاء المحتملة (Error Analysis)

إذا وجدت فرقاً بين نتائجك العملية والقيم النظرية، فقد يعود ذلك إلى:

١. وجود شوائب: وجود مواد غريبة في الماء أو الفينول يؤثر بشكل كبير على درجة الحرارة الحرجة (المواد التي تذوب في أحد السائلين ترفع درجة الحرارة الحرجة، بينما المواد التي تذوب في كليهما تخفضها).
٢. سرعة التسخين: التسخين السريع جداً قد يجعل ميزان الحرارة يقرأ درجة أعلى من الدرجة الفعلية لاختفاء العكر.
٣. دقة الوزن: بما أن الحسابات تعتمد على النسبة الوزنية (W/W)، فإن أي خطأ في قياس أحجام الفينول أو الماء سيؤثر على موضع القمة في المنحنى.

الملاحظات:

.....

.....



الفصل الثالث والعشرون

الأنشطة وتجارب التحليل الفولتاميتري

ACTIVITIES AND EXPERIMENTS IN VOLTAMETRIC ANALYSIS

الفصل الثالث والعشرون

الأنشطة وتجارب التحليل الفولتاميتري

ACTIVITIES AND EXPERIMENTS IN VOLTAMETRIC ANALYSIS

٣٣.١ تجارب الفولتامترية وقطب الزئبق: دراسة المبادئ الأساسية للاستقطابية

Voltametry and the mercury electrode: A study of the basic principles of polarization

الهدف العام للنشاط المخبري

يهدف هذا النشاط العملي إلى تزويد الطالب بالأسس النظرية والمهارات العملية اللازمة لإجراء القياسات الكهروكيميائية باستخدام تقنيات الفولتامترية المتنوعة، مع التركيز على تطبيقات الاستقطابية (Polarography). تعتبر الاستقطابية أداة قوية للتحليل الكمي والنوعي للمواد القابلة للأكسدة والاختزال في المحاليل.

طبيعة المهمة والأهداف التعليمية

تتناول هذه التجربة المبادئ الفيزيائية والكيميائية التي تحكم سلوك التيار والجهد عند قطب الزئبق، وهو قطب العمل الأكثر شيوعاً وحساسية في القياسات الاستقطابية.

يتضمن النشاط تحقيق الأهداف التالية:

- التعرف على الأجهزة والأوضاع: التعرف على أوضاع التشغيل المختلفة لـ القطب متعدد الأوضاع (Multi-Mode-Electrode)، الذي يسمح بالتبديل بين أنواع مختلفة من أقطاب الزئبق.
 - إتقان تقنيات القياس: تطبيق ومقارنة مجموعات تقنيات القياس الأساسية:
 - التيار المستمر (DC - Direct Current Polarography).
 - النبضة التفاضلية (DP - Differential Pulse Polarography).
 - فهم دور الأكسجين: دراسة تأثير الأكسجين المذاب باعتباره مادة متداخلة، وكيفية التغلب على تداخله في القياسات.
 - مقارنة حساسية الأقطاب: استكشاف الاختلافات بين قطب الزئبق الساكن (SMDE) وقطب الزئبق المعلق (HMDE) في تفريغ مُزيلات الاستقطاب.
- التجارب الفرعية التي سيتم تنفيذها
- لتحقيق الأهداف المذكورة، سيتم تنفيذ سلسلة من التجارب الفرعية المنظمة:
١. تأثير الأكسجين على القياسات الاستقطابية: دراسة وتحليل الموجات الاستقطابية الناتجة عن اختزال الأكسجين.

٢. **منحنى الاستقطابية الأساسي:** تحديد نافذة الجهد المفيدة (Potential Window) بعد إزالة التداخلات.
٣. **تفريغ مُزيل الاستقطاب:** مقارنة أشكال منحنيات الفولتامترية بين القطب الساكن (SMDE) والقطب المعلق (HMDE).
٤. **طيف الاستقطابية:** دراسة القدرة التحليلية للطريقة في تحديد تراكيز متعددة من أيونات المعادن (النحاس، الرصاص، الكاديوم، الزنك) في خليط واحد.

٣٣.١.١ تجربة: الفولتامترية عند قطب الزئبق المتساقط (DME) وعند قطرات الزئبق

المعلقة (HMDE)

طبيعة المهمة (Nature of the task)

تتناول التجربة التالية المبادئ الأساسية لـ الاستقطابية (Polarography). ستتعرف فيها على أوضاع التشغيل المختلفة لـ القطب متعدد الأوضاع (Multi-Mode-Electrode)، ومجموعة من تقنيات القياس (التيار المستمر DC، النبضة التفاضلية DP).

التجارب (Experiments)

- ١.١. تأثير الأكسجين على القياسات الاستقطابية.
- ١.٢. منحنى الاستقطابية الأساسي.
- ١.٣. تفريغ مُزيل الاستقطاب (Depolarizer) باستخدام:
 - ▶ SMDE: قطب الزئبق القطري الساكن (Static Mercury Drop Electrode).
 - ▶ HMDE: قطب قطرة الزئبق المعلقة (Hanging Mercury Drop Electrode).
- ١.٤. طيف الاستقطابية.

الكواشف (Reagents)

الكاشف (Reagent)	الصيغة الكيميائية (Chemical Formula)	التركيز (Concentration)
محلول نترات البوتاسيوم	KNO ₃	c(KNO ₃) = 0.1 mol/L
محلول قياسي للنحاس	Cu ²⁺	b(Cu ²⁺) = 1 g/L
محلول قياسي للرصاص	Pb ²⁺	b(Pb ²⁺) = 1 g/L
محلول قياسي للكاديوم	Cd ²⁺	b(Cd ²⁺) = 1 g/L
محلول قياسي للزنك	Zn ²⁺	b(Zn ²⁺) = 1 g/L
محلول منظم خلات (pH = 4.6)	CH ₃ COOH + CH ₃ COONa	c(CH ₃ COOH) = 0.1 mol/L + c(CH ₃ COONa) = 0.1 mol/L

ملاحظة حول الرموز:

- c ترمز إلى تركيز كمية المادة (Molar concentration) بوحدة مول/لتر (mol/L).
- b ترمز إلى تركيز الكتلة (Mass concentration) بوحدة غرام/لتر (g/L).
- حمض الخليك (Acetic acid): CH_3COOH
- خلات الصوديوم (Sodium acetate): CH_3COONa

الإجراء (Procedure)

تُجرى جميع التجارب ضمن هذا التمرين باستخدام وضع الاستكشاف (Exploratory Mode) لجهاز VA ٧٥٧ Computrace.

التجربة الفرعية ١ – تأثير الأكسجين على القياسات الاستقطابية

الجزء الفرعي من التجربة (Part-experiment)

استخدم معاملات القياس المحددة (شكل ١) في نافذة مواصفات وضع الاستكشاف لتسجيل منحنى الاستقطابية لمحلول نترات البوتاسيوم المشبع بالهواء:

• محلول القياس: (Measuring solution)

10 mL من محلول نترات البوتاسيوم، $[c(\text{KNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}]$

ملاحظة علمية

عادةً ما يتسبب الأكسجين المذاب (O_2) في ظهور موجات اختزال (Reduction Waves) مميزة على المنحنى الاستقطابي عند حوالي -0.1 V و -0.9 V (مقابل قطب مرجعي مثل Ag/AgCl). هذه الموجات قد تتداخل مع قياسات أيونات المعادن الأخرى.

التمارين والتحليل (Exercises)

الجزء الأولي – وضع التيار المستمر (DC Mode)

- ▶ ارسم منحنى الجهد المطبق في وضع DC Mode كدالة للزمن.
- ▶ لماذا يتم استخدام إلكتروليت داعم (Supporting Electrolyte)؟
- ▶ ماذا تلاحظ في المنحنى المسجل؟
- ▶ ما هي التفاعلات التي تحدث؟
- ▶ ما هي النتائج المترتبة على هذا التأثير بالنسبة لقياسات الفولتامترية أو الاستقطابية؟
- ▶ هل يمكن استخدام التأثير الملاحظ تحليليًا؟



الشكل ١. إعدادات الجهاز للقياس في وضع التيار المستمر

الجزء الفرعي ٢- وضع النبضة التفاضلية (DP Mode)

كرر القياس باستخدام وضع (Differential Pulse (DP Mode):

▶ محلول القياس: ١٠ mL من محلول نترات البوتاسيوم $[c(KNO_3) = 0.1 \text{ mol/L}]$.



تمارين المقارنة (DP vs. DC)

▶ ارسم منحنى الجهد المطبق في

وضع DP Mode كدالة للزمن.

▶ ناقش مسار تيار الانتشار الحدي

(Limiting Diffusion)

(Current) في:

○ مخطط الاستقطابية

بالتيار المستمر (DC)

(Polarogram).

○ مخطط الاستقطابية

بالنبضة التفاضلية

(Differential)

Pulse

(Polarogram).

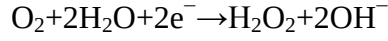
الشكل ٢. إعدادات الجهاز للقياس في وضع DP

توضيح النقاط العلمية (للإجابة على التمارين):

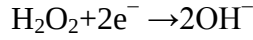
١. الإلكتروليت الداعم: يُستخدم لتقليل هجرة الأيونات الناتجة عن المجال الكهربائي إلى الحد الأدنى، بحيث يصبح التيار الكلي الناتج عن تفاعل الكاشف (Depolarizer) مع القطب محدوداً بشكل أساسي بالانتشار (Diffusion) فقط.

٢. التفاعلات التي تحدث (في محلول KNO_3 المشبع بالهواء): التفاعلات هي اختزال الأكسجين المذاب على مرحلتين:

○ الموجة الأولى (في الوسط المتعادل/القلوي):



○ الموجة الثانية (اختزال بيروكسيد الهيدروجين):



٣. النتائج: وجود موجات الأكسجين يعيق قياس أيونات المعادن الأخرى (مثل Cu^{2+} أو Cd^{2+}) التي قد تختزل في نفس نطاق الجهد. ولذلك، يجب إزالة الأكسجين (عادةً بضغط غاز خامل مثل النيتروجين أو الأرجون) قبل قياس معظم العينات.

نتائج التجربة الفرعية (Results of Experiment)

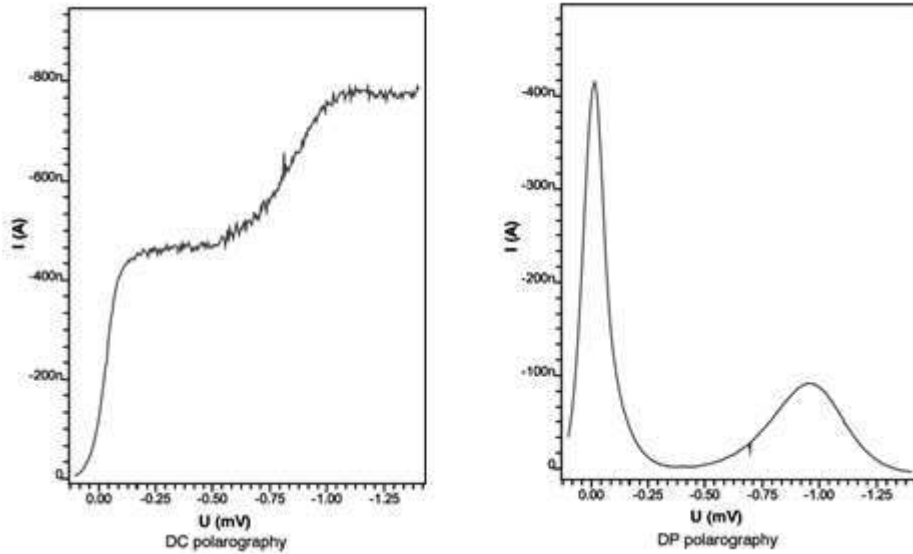
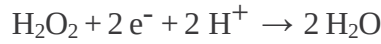
تأثير الأكسجين على القياسات الاستقطابية

يُختزل الأكسجين (في المحلول الحمضي إلى المتعادل) على قطرات الزئبق على مرحلتين:

١. المرحلة الأولى (اختزال الأكسجين إلى بيروكسيد الهيدروجين):



٢. المرحلة الثانية (اختزال بيروكسيد الهيدروجين إلى الماء):



• شكل ٣: مخطط استقطابية بالتيار المستمر (DC Polarogram) ومخطط استقطابية بالنبضة التفاضلية

(Differential Pulse Polarogram) لمحلول إلكتروليت يحتوي على الأكسجين $[\text{KNO}_3]$

$0.1\text{mol/L}=($

تعتبر هذه التفاعلات عادةً تفاعلات جانبية غير مرغوب فيها في الاستقطابية. حيث أن الموجات الاستقطابية الناتجة عنها تغطي تيارات اختزال المواد المراد تحليلها (Analyte)، وبالتالي تتداخل بشكل كبير مع عملية التحليل.

الحل: المساعدة عن طريق التطهير (Purging) باستخدام غاز النيتروجين النقي قبل إجراء القياس.

الاستفادة من اختزال الأكسجين: التحديد الاستقطابي لتركيز الأكسجين في المحاليل والغازات.

٢٣.١.٢ تجربة: منحني الاستقطابية الأساسي (The basic polarographic curve)

كرر جميع القياسات التي تمت في التجربة السابقة، ولكن في هذه الحالة **بعد تطهير (Purging)** محلول الإلكتروليت بـ **غاز النيتروجين** (زمن التطهير ٦٠٠ ثانية). إذا قمت بإجراء القياسات بتتابع سريع، يمكن تقليل زمن التطهير للتجربة التي تستخدم وضع النبضة التفاضلية (DP Mode). ومع ذلك، نوصي بحد أدنى لزمن التطهير قدره ٦٠ ثانية لأن الأكسجين يعاود الدخول بسرعة إلى محلول الإلكتروليت.

محلول القياس (Measuring solution)

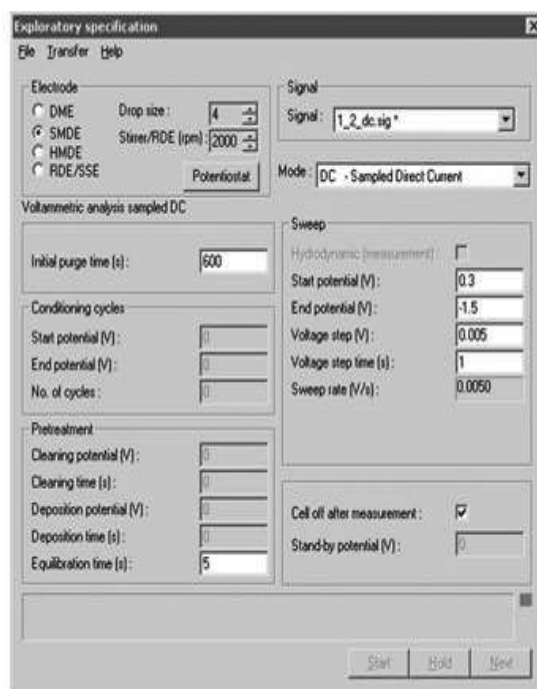
١٠ mL من محلول نترات البوتاسيوم $[0.1 \text{ mol/L} = (\text{KNO}_3)_c]$

التمارين (Exercises)

- ما هي التفاعلات التي تحدث نافذة الجهد المفيدة (Useful Potential Window)؟



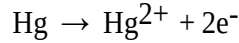
شكل ٥: إعدادات الجهاز للقياس في وضع النبضة التفاضلية (DP mode).



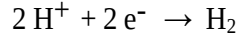
شكل ٤: إعدادات الجهاز للقياس في وضع التيار المستمر (DC mode).

نتائج التجربة : منحني الاستقطابية الأساسي
حدود نافذة الجهد (Potential Window) المفيدة:

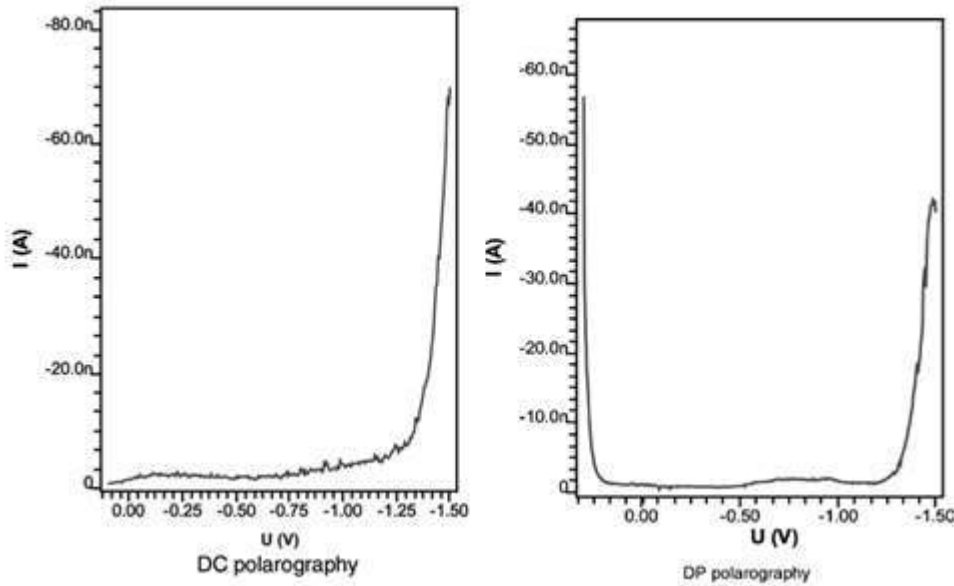
١. في النطاق المصعدي (Anodic range): يحدها أكسدة الزئبق (Hg) وتكوين أيون الزئبق Hg^{2+} :



٢. في النطاق المهبطي (Cathodic range): يحدها اختزال أيونات الهيدروجين لتكوين الهيدروجين الغازي:

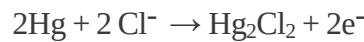


أو اختزال كاتيونات الإلكتروليت الداعم (وهذا ممكن، على سبيل المثال، عن طريق إزاحة الجهود الشكلية لكاتيونات القلويات في اتجاه إيجابي بتكوين الملمغ (Amalgam formation)).



• شكل 6: منحنيات الاستقطابية الأساسية (DC و DP) بعد تطهير محلول الإلكتروليت بالنيتروجين.

إذا لم يتم تطهير محلول الإلكتروليت بالنيتروجين بشكل كافٍ، فقد تظهر قمم (Peaks) ناتجة عن اختزال الأكسجين. بالإضافة إلى ذلك، إذا تم استخدام محلول كلوريد في الجسر الملحي للقطب المرجعي، وإذا تُرك القطب المرجعي في محلول التحليل لفترة طويلة، فقد تظهر قمة عند جهد حوالي ٠.٢ V. يمكن إرجاع هذه القمة إلى أيونات الكلوريد التي تدخل محلول التحليل وتُكوّن كلوريد الزئبق (I) عند قطب الزئبق في الجهد الموجب المقابل:



٢٣.١.٣ تجربة: تفريغ مُزيل الاستقطاب (SMDE –) Discharging a depolarizer

HMDE

استخدم معاملات القياس التالية (شكل ٧) لتسجيل مخطط الاستقطابية (Polarogram) لمحلول نترات البوتاسيوم الذي أُضيف إليه ١٠٠ µL من محلول الرصاص القياسي. قارن مخطط الاستقطابية الذي تم الحصول عليه بهذه الطريقة مع الفولتاموغرام (Voltammogram) الذي تم الحصول عليه باستخدام نفس المحلول عند قطرة الزئبق المعلقة (HMDE) (انظر معاملات القياس في شكل ٨).

محلول القياس (Measuring solution)

١٠ mL من محلول نترات البوتاسيوم $[+0.1 \text{ mL}] \text{ c(KNO}_3\text{)=0.1 mol/L}]$ من محلول الرصاص القياسي $[b(\text{Pb}^{2+})=1 \text{ g/L}]$

التمرين (Exercise)

- اشرح الاختلافات في شكل المنحني لتيارات الانتشار الحدية (Limiting Diffusion Currents) لكل من الفولتاموغراممين!

The screenshot shows the 'Exploratory specification' window with the following settings:

- Electrode:** SMDE (selected), Drop size: 4, Stirrer/RDE (rpm): 2000, Potentiostat.
- Signal:** 1_3_smde.sig *
- Mode:** DC - Sampled Direct Current
- Voltammetric analysis sampled DC:**
 - Initial purge time (s): 300
 - Conditioning cycles:
 - Start potential (V): 0
 - End potential (V): 0
 - No. of cycles: 0
 - Pretreatment:
 - Cleaning potential (V): 0
 - Cleaning time (s): 0
 - Deposition potential (V): 0
 - Deposition time (s): 0
 - Equilibration time (s): 5
- Sweep:**
 - Hydrodynamic (measurement): ☐
 - Start potential (V): 0.1
 - End potential (V): -1.2
 - Voltage step (V): 0.005
 - Voltage step time (s): 1
 - Sweep rate (V/s): 0.0050
- Cell off after measurement:** ☒
- Stand-by potential (V):** 0

Buttons at the bottom: Start, Hold, Next.

شكل ٧: إعدادات الجهاز للقياس عند القطب القطري الساكن (SMDE).

The screenshot shows the 'Exploratory specification' window with the following settings:

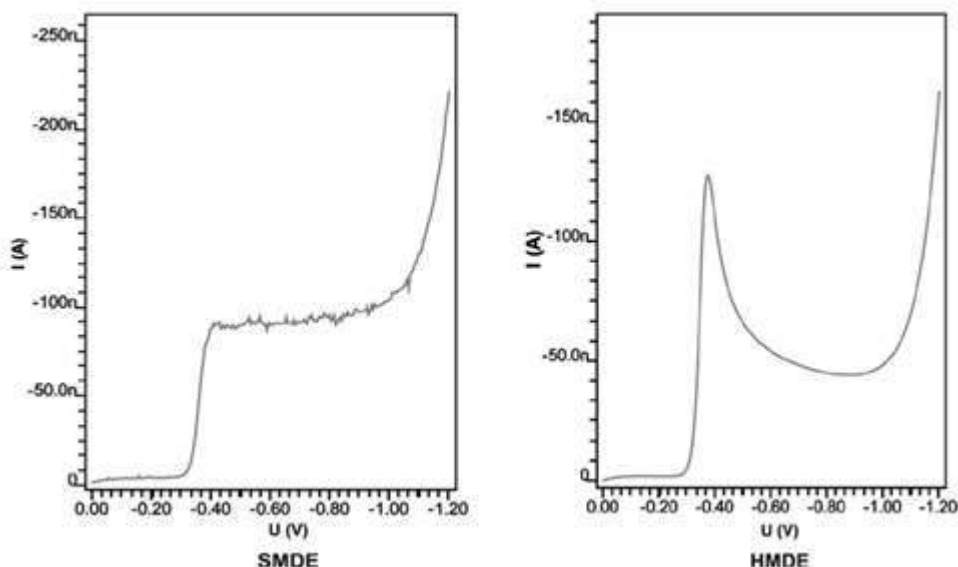
- Electrode:** HMDE (selected), Drop size: 4, Stirrer/RDE (rpm): 2000, Potentiostat.
- Signal:** 1_3_hmde.sig *
- Mode:** DC - Sampled Direct Current
- Voltammetric analysis sampled DC:**
 - Initial purge time (s): 300
 - Conditioning cycles:
 - Start potential (V): 0
 - End potential (V): 0
 - No. of cycles: 0
 - Pretreatment:
 - Cleaning potential (V): 0
 - Cleaning time (s): 0
 - Deposition potential (V): 0
 - Deposition time (s): 0
 - Equilibration time (s): 5
- Sweep:**
 - Hydrodynamic (measurement): ☐
 - Start potential (V): 0.1
 - End potential (V): -1.2
 - Voltage step (V): 0.005
 - Voltage step time (s): 0.05
 - Sweep rate (V/s): 0.1000
- Cell off after measurement:** ☒
- Stand-by potential (V):** 0

Buttons at the bottom: Start, Hold, Next.

شكل ٨: إعدادات الجهاز للقياس عند قطرة الزئبق المعلقة (HMDE).

نتائج التجربة

تفريغ مُزيل الاستقطاب (SMDE – HMDE) / (Discharging a depolarizer)



- الشكل ٩. اختزال الرصاص [تركيز أيونات الرصاص ($Pb^{2+} = 4.8 \times 10^{-5}$ مول/لتر)] في محلول نترات البوتاسيوم [تركيز نترات البوتاسيوم $KNO_3 = 0.1$ مول/لتر] عند أقطاب كهربائية مختلفة

تحليل الأقطاب:

- قطب الزئبق القطري الساكن (SMDE - Static Mercury Drop Electrode): يجمع خصائص قطب الزئبق المتساقط (DME) وقطب قطرة الزئبق المعلقة (HMDE).
 - يتم تجديد سطح الزئبق باستمرار كما هو الحال في الـ DME.
 - لكن سطح القطرة يبقى ثابتاً أثناء القياس، مما يحسن من شكل منحنى التيار.
- قطب قطرة الزئبق المعلقة (HMDE - Hanging Mercury Drop Electrode): تُعلق قطرة زئبق ذات حجم معروف على طرف الأنبوب الشعري الزجاجي، ويتم إجراء مسح الجهد بالكامل على هذه القطرة الوحيدة.

مقارنة المزايا والعيوب:

- عيوب SMDE مقارنة بـ HMDE: استهلاك أعلى للزئبق. بالإضافة إلى ذلك، يتعرض القطب متعدد الأوضاع (Multi-Mode-Electrode) لإجهاد ميكانيكي أكبر في هذا الوضع.
- استخدام HMDE: يُستخدم بشكل خاص للقياسات في نطاق التتبع (Trace range)، حيث يكون الإثراء المسبق لمُزيل الاستقطاب (Depolarizer) ضرورياً.

٢٣.١.٤ تجربة: الطيف الاستقطابي (The polarographic spectrum)

اعتماداً على مواقع جهود الأكسدة والاختزال (Redox Potentials)، من الممكن استخدام الاستقطابية لتحديد العديد من العناصر أو المركبات في وقت واحد. ومن الأمثلة على ذلك تحديد المعادن المهمة بيئياً مثل النحاس، والرصاص، والكاديوم، والزنك.

استخدم المعاملات الموضحة في شكل ١٠ لتسجيل سلسلة مخططات الاستقطابية التالية. في كل مرة، تتم إضافة الحجم الإضافي من المحلول القياسي (العنصر التالي) إلى المحلول المستخدم في التجربة السابقة.

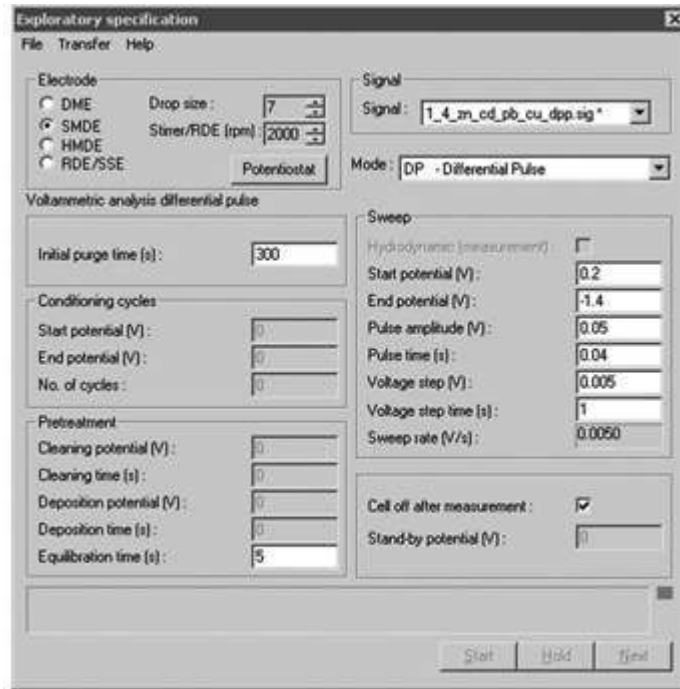
محلول القياس (Measuring solution)

١. 10 mL من الإلكتروليت الداعم (منظم الخلات).
٢. نفس المحلول رقم ١ + 100µL من محلول (Zn^{2+}) القياسي.
٣. نفس المحلول رقم ٢ + 100µL من محلول (Cd^{2+}) القياسي.
٤. نفس المحلول رقم ٣ + 100µL من محلول (Pb^{2+}) القياسي.
٥. نفس المحلول رقم ٤ + 100µL من محلول (Cu^{2+}) القياسي.



شكل ١٠: إعدادات الجهاز للقياس في وضع التيار المستمر (DC mode).

٦. كرر القياس رقم ٥ في وضع النبضة التفاضلية (DP mode) باستخدام المعاملات في شكل ١١.

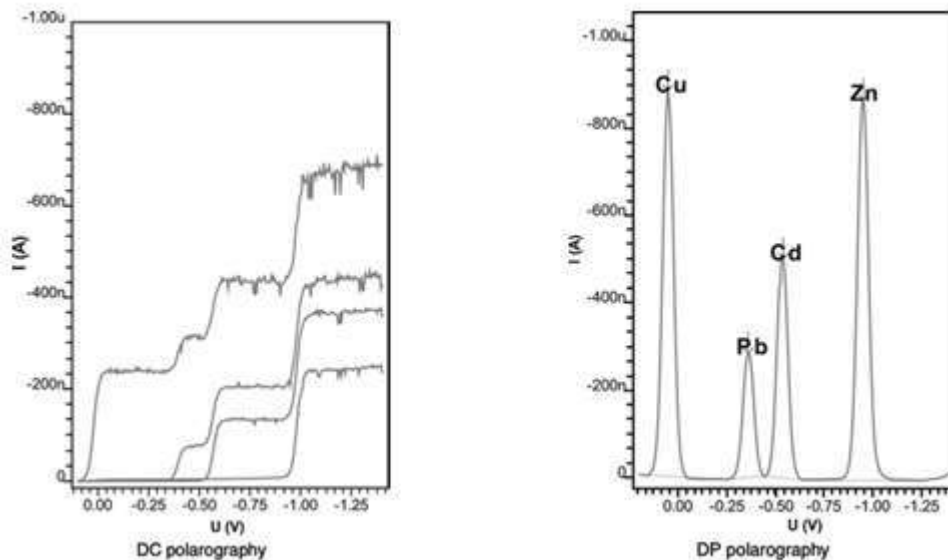


شكل ١١ : إعدادات الجهاز للقياس في وضع النبضة التفاضلية (DP mode).

التمرين (Exercise)

- ناقش الاختلافات والمزايا/العيوب للقياسات في وضع التيار المستمر (DC) ووضع النبضة التفاضلية (DP)!

نتائج التجربة : الطيف الاستقطابي (The polarographic spectrum)



شكل ١٢ : مخطط استقطابية بالتيار المستمر (DC Polarogram) ومخطط استقطابية بالنبضة التفاضلية (Differential Pulse Polarogram) لمحلول بالتركيب التالي:

- ▶ Pb^{2+} : 10 mg/L ($4.8 \cdot 10^{-5}$ mol/L)
- ▶ Cu^{2+} : 10 mg/L ($1.57 \cdot 10^{-4}$ mol/L)

- ▶ Cd^{2+} : 10 mg/L ($8.9 \cdot 10^{-5}$ mol/L)
- ▶ Zn^{2+} : 10 mg/L ($1.53 \cdot 10^{-4}$ mol/L)

○ في منظم خلات (Acetate buffer) عند $\text{pH} = 4.6$.

المراجع References

1. Heyrovský, J., & Zuman, P. (1959). *Einführung in die praktische Polarographie*. Berlin: VEB Verlag Technik.
2. Meites, L. (1965). *Polarographic Techniques*. New York: Interscience Publishers.
3. Geißler, M. (1981). *Polarographische Analyse*. Weinheim: Verlag Chemie.
4. Bock, R. (1984). *Methoden der Analytischen Chemie* (Vol. 2). Weinheim: Verlag Chemie.
5. Henze, G., & Neeb, R. (1986). *Elektrochemische Analytik*. Berlin: Springer-Verlag.
6. Kalvoda, R. (1987). *Electroanalytical Methods in Chemical and Environmental Analysis*. New York: Plenum Press.
7. Skoog, D. A., & Leary, J. J. (1996). *Instrumentelle Analytik*. Berlin: Springer-Verlag.

الملاحظات:



٢٣.٢ تجارب الاستجابة الزمنية والفصل بين التيار السعوي والتيار الفارادي

Time response and separation between capacitive and faradic current

الهدف العام للنشاط المخبري

يهدف هذا النشاط العملي إلى فهم الطبيعة المركبة لإشارة التيار الكلية المقاسة في الطرق الفولتامترية، والتي تتألف من مكونين رئيسيين. يركز النشاط على تطبيق المبادئ الحركية (Kinetic principles) لفصل التيار التحليلي المرغوب (الفارادي) عن التيار المتداخل (السعوي)، وهو ما يمثل الأساس لزيادة حساسية تقنيات القياس المتقدمة.

□ طبيعة المهمة والأهداف التعليمية

- أثناء القياس الفولتاممري أو الاستقطابي، تتشكل إشارة التيار الكلية من مجموع التيار الفارادي (Faradaic Current) i_F والتيار السعوي (Capacitive Current) i_C (غير الفارادي).
- **التيار الفارادي (i_F):** هذا هو التيار التحليلي، ويتشكل عن طريق تفريغ الأنواع النشطة للأكسدة والاختزال (مُزيلات الاستقطاب) على سطح القطب. تعتمد قيمته بشكل مباشر على تركيز المادة المراد تحليلها.
 - **التيار السعوي (i_C):** هذا هو التيار المتداخل، وهو ناتج عن شحن الطبقة الثنائية الكهروكيميائية (Electrochemical Double Layer) عند الحد الفاصل بين الإلكتروليت والقطب.
- تعتمد التحديدات الفولتامترية والاستقطابية على تقييم التيار الفارادي ككمية تحليلية. تحدد نسبة التيار الفارادي إلى التيار السعوي (i_C/i_F) حساسية طرق القياس.

الهدف من التجربة: هو فصل التيار السعوي والتيار الفارادي عن بعضهما البعض، ودراسة استجابتهما الزمنية. تهدف هذه الدراسة إلى إثبات أن اضمحلال التيار السعوي أسرع بكثير من التيار الفارادي (i_C يضمحل أسياً، بينما i_F يضمحل وفقاً لـ $t^{-1/2}$)، مما يفسر مبدأ اختيار زمن القياس في تقنيات النبضة لتعظيم الحساسية.

التجارب الفرعية التي سيتم تنفيذها

١. **قياس التيار السعوي:** قياس استجابة التيار بمرور الزمن في محلول إلكتروليت داعم (بدون مُزيل استقطاب) لدراسة اضمحلال الأسّي.
٢. **قياس التيار الفارادي:** قياس التيار في محلول يحتوي على مُزيل استقطاب (الرصاص)، وحساب التيار الفارادي الصافي عن طريق طرح التيار السعوي، ودراسة اعتماده على الزمن وفقاً لمعادلة كوترييل.

الكواشف (Reagents)

الكاشف (Reagent)	الصيغة الكيميائية (Chemical Formula)	التركيز (Concentration)
محلول نترات البوتاسيوم	KNO_3	$c(KNO_3)=0.1 \text{ mol/L}$
محلول قياسي للرصاص	Pb^{2+}	$c(Pb^{2+})=1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

الإجراء (Procedure)

من أجل دراسة الاستجابة الزمنية للتيارات الفولتامترية، يتم تغيير مدة خطوة الجهد (Voltage step time) عند ثبات خطوات الجهد. تُجرى جميع القياسات في هذه التجربة في وضع الاستكشاف (Exploratory Mode). ولأن بعض خطوات الجهد قصيرة جداً، يتم العمل على قطرة الزئبق المعلقة (HMDE) بدلاً من قطب الزئبق المتساقط (DME) أو قطب الزئبق القطري الساكن (SMDE).

٢٣.٢.١ تجربة قياس التيار السعوي (Measuring the capacitive current)

يتم قياس التيار السعوي في الإلكتروليت الداعم (بدون مُزيل استقطاب) تحت ظروف لا يحدث فيها تفاعل لنقل الشحنة (Charge Transfer Reactions).

يرجى مراعاة النقاط التالية عند إجراء التجارب وتقييم الفولتاموغرامات:

- إذا كان الجهد سالباً جداً، فسيحدث تداخل مع التيارات الفارادية الناتجة عن التفاعلات الجانبية (مثل اختزال الأكسجين المتبقّي، تفريغ البروتون).
- عند نقطة الصفر الكهربائية الشعرية (Electro-capillary zero point) (حوالي -0.5 V مقابل $3\text{mol/L Ag/AgCl/KCl}$)، تكون سعة الطبقة الثنائية في أدنى نقطة لها.
- يجب تحديد التيار السعوي والتيار الفارادي عند نقطة جهد واحدة. هذا يعني أنه يجب اختيار الجهد بحيث يمكن قياس تيار الانتشار الحدي المتوقع عند هذه النقطة بعد إضافة مُزيل الاستقطاب.

محلول القياس (Measuring solution)

■ 10 mL من محلول نترات البوتاسيوم $c(\text{KNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$



شكل ١: إعدادات الجهاز.

قياس التيار السعوي

تغيير زمن خطوة الجهد (Voltage Step Time): قم بتغيير زمن خطوة الجهد في النطاق $s\ 0.002 - s\ 0.01$ بالخطوات التالية: 0.002 ثانية، 0.003 ثانية، 0.004 ثانية، 0.006 ثانية، 0.008 ثانية، 0.01 ثانية.

التطهير (Purging): قبل بدء أول مسح للجهد، طهر محلول الإلكتروليت بغاز النيتروجين لمدة $300\ s$. إذا كان سيتم إجراء كل قياس من القياسات التالية خلال دقيقة واحدة، فيمكن تقليل زمن التطهير إلى $60\ s$. إذا كانت الفترات الزمنية بين القياسات أطول، فيجب تمديد زمن التطهير وفقاً لذلك، لأن تركيز الأكسجين في الإلكتروليت يزيد مرة أخرى بسرعة نسبياً.

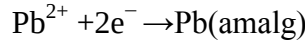
التقييم (Evaluation): يتم تقييم الفولتاموغرامات عن طريق قياس التيار عند جهد قياس $E = -0.38\ V$. (استخدم وظيفة مؤشر الإشارة (Signal cursor function) في بند قائمة الإشارة (Signal) لوضع الاستكشاف).

التمارين (Exercises)

- ارسم مخططاً يوضح تركيب الطبقة الثنائية الكهروكيميائية (Electrochemical Double Layer)!
- كيف يعتمد التيار السعوي (ic) على زمن خطوة الجهد (Voltage step time)؟

٢٣.٢.٢ تجربة قياس التيار الفارادي (Measuring the faradaic current)

في هذه الحالة، يتم اختيار Pb^{2+} كمزيل استقطاب؛ حيث يتم تفريغه عند قطب الزئبق وفقاً للمعادلة:



ملاحظة: (amalg)Pb تشير إلى ملغم الرصاص (Lead Amalgam)، أي الرصاص المذاب في الزئبق.

محلول القياس (Measuring solution)

■ $0.2\ mL$ من محلول الرصاص القياسي $[c(Pb^{2+}) = 1 \cdot 10^{-3}\ mol/L]$ (وهذا يوافق تركيز مُزيل

استقطاب قدره $2 \cdot 10^{-5}\ mol/L$)

■ $10\ mL$ من محلول نترات البوتاسيوم $c(KNO_3) = 0.1\ mol/L$

يتم تسجيل مخططات الاستقطابية كما هو موضح في عملية قياس التيارات السعوية. تتكون تيارات الانتشار الحدية (Limiting diffusion currents) التي يتم الحصول عليها من جزأي التيار السعوي والتيار الفارادي. وهذا يعني أنه للحصول على التيار الفارادي وحده، يجب طرح قيمة تيار مخطط الاستقطابية الفارغ (القياس من التجربة ١) من قيمة تيار منحنى العينة (القياس من التجربة ٢).

Exploratory specification

File Transfer Help

Electrode:
☐ DME Drop size: 9
☐ SMDE Stirrer/RDE (rpm): 2000
☒ HMDE
☐ RDE/SSE Potentiostat

Signal:
Signal: 2_2_farad 0_002 sig *

Mode: DC - Sampled Direct Current

Voltammetric analysis sampled DC

Initial purge time (s): 300

Conditioning cycles:
 Start potential (V): -1.2
 End potential (V): -0.1
 No. of cycles: 0

Pretreatment:
 Cleaning potential (V): 0.1
 Cleaning time (s): 0
 Deposition potential (V): -1.25
 Deposition time (s): 0
 Equilibration time (s): 5

Sweep:
 Hydrodynamic (measurement): ☐
 Start potential (V): 0
 End potential (V): -1.2
 Voltage step (V): 0.005
 Voltage step time (s): 0.002
 Sweep rate (V/s): 2.5000

Cell off after measurement: ☒
 Stand-by potential (V): 0

Start Hold Next

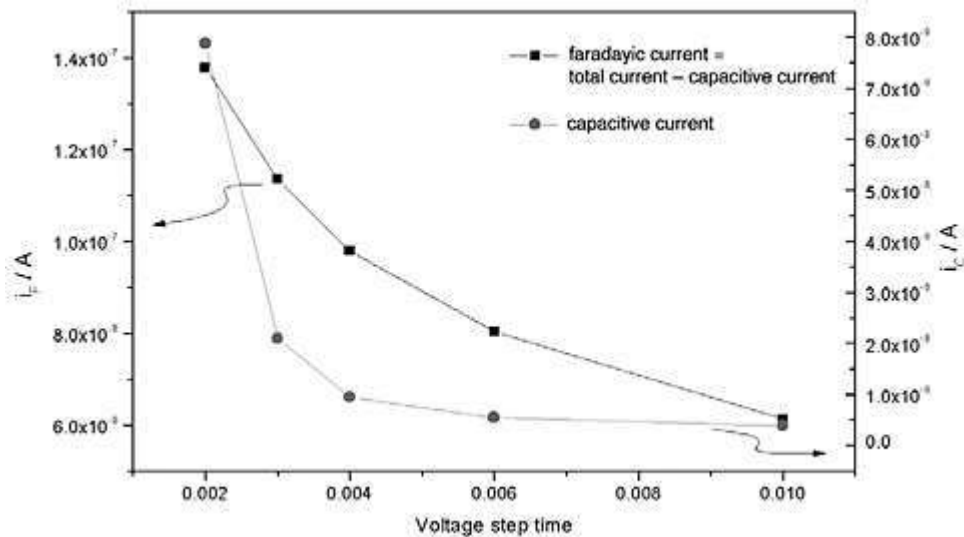
شكل ٢: إعدادات الجهاز.

التمارين (Exercises)

- كيف يعتمد التيار الفارادي (i_F) على زمن خطوة الجهد (Voltage step time)؟
- ما هي النتائج التي يمكن استخلاصها من هذه النتائج لإجراء التجارب الفولتامترية أو الاستقطابية عند قطب الزئبق؟

نتائج التجربة (Results of Experiment)

تقييم منحنيات التيار (Evaluation of the current curves)



شكل ٣: التيار السعوي والتيار الفارادي عند أزمنة مختلفة لخطوة الجهد. لاحظ اختلاف مقاييس التيار. (اليسار: التيار الفارادي i_F ، قياسات من التجربة ٢. اليمين: التيار السعوي i_C ، قياسات من التجربة ١)

١. الإلكتروليت الداعم (التيار السعوي (ic):

$$i \sim e^{-At}$$

(with $A = 6.7 \cdot 10^{-4}$)

تحليل: التيار السعوي يضمحل أسياً (Exponentially) مع الزمن.

٢. الإلكتروليت الداعم + مُزيل الاستقطاب (التيار الفارادي (iF):

$$i \sim t^{-0.501}$$

$$\text{i.e. } i \sim t^{-1/2}$$

تحليل: التيار الفارادي يضمحل وفقاً لـ $t^{-1/2}$ ، وهي العلاقة المعروفة في معادلة كوتريل (Cottrell Equation) التي تحكم تيار الانتشار.

(لحساب التيار الفارادي، تُطرح قيمة تيار الإلكتروليت الداعم من قيمة تيار مخطط الاستقطابية مع إضافة مُزيل الاستقطاب).

الإجابة على التمارين (النتائج المستخلصة):

- اعتماد التيار الفارادي على الزمن: يعتمد التيار الفارادي على الزمن وفقاً للمعادلة $iF \sim t^{-1/2}$ ، أي أنه يضمحل ببطء نسبياً.
- النتائج المترتبة على القياسات: بما أن التيار السعوي (ic) يضمحل بسرعة أكبر بكثير من التيار الفارادي (iF) (الاضمحلال الأسّي أسرع من $t^{-1/2}$)، فإن هذا يشير إلى أن زيادة حساسية القياس يمكن تحقيقها عن طريق قياس التيار في نهاية خطوة الجهد، أي بعد انقضاء أغلب التيار السعوي. هذا المبدأ هو الأساس الذي تقوم عليه تقنية الاستقطابية بالنبضة التفاضلية (DP) وتقنيات النبضات الأخرى.

المراجع References

1. Bock, R. (1984). *Methoden der Analytischen Chemie* (Vol. 2). Weinheim: Verlag Chemie.
2. Geißler, M. (1981). *Polarographische Analyse*. Weinheim: Verlag Chemie.
3. Henze, G., & Neeb, R. (1986). *Elektrochemische Analytik*. Berlin: Springer-Verlag.
4. Kalvoda, R. (1987). *Electroanalytical Methods in Chemical and Environmental Analysis*. New York: Plenum Press.

الملاحظات:



٢٣.٣ تجارب تقييم مخطط استقطابية عند تراكيز مختلفة لمُزيل الاستقطاب (دراسة الحساسية وحد الكشف)

Evaluation of a polarization scheme at different concentrations of a depolarizer (study of sensitivity and limit of detection)

الهدف العام للنشاط المخبري

يهدف هذا النشاط العملي إلى تقييم كفاءة وحساسية طريقتين رئيسيتين من طرق الاستقطابية هما: الاستقطابية بالتيار المستمر (DC) والاستقطابية بالنبضة التفاضلية (DPP)، وذلك في بيانات تحليلية صعبة تتميز بوجود تراكيز متفاوتة وفروقات كبيرة بين تركيز المكونات. هذا الفهم ضروري لتطبيق الطرق الكهروكيميائية في تحليل العينات المعقدة مثل السبائك والمصفوفات البيئية.

طبيعة المهمة (Nature of the task) والأهداف التعليمية

لا يمكن قياس قيمة طريقة القياس التحليلية بناءً على حد الكشف (Detection Limit) لعينة واحدة فقط، بل يجب أن تتميز الطريقة بقدرتها على التحديد الكمي لعدة عينات موجودة في نفس الوقت بتراكيز مختلفة (خاصة عند وجود فائض كبير من أحد المكونات).

والهدف هو دراسة أداء الاستقطابية بالتيار المستمر (DC Polarography) والاستقطابية بالنبضة التفاضلية (DPP - Differential Pulse Polarography) فيما يتعلق بالتحديد الكمي للمعادن عند تراكيز مختلفة لأيونات المعادن الموجودة، وذلك باستخدام التحديد الاستقطابي لتركيز عناصر النحاس والرصاص والزنك في محلول عينة. سيتم أيضاً توضيح تأثير معاملات مثل سعة النبضة (Pulse Amplitude) وزمن النبضة (Pulse Time) على مخطط الاستقطابية بالنبضة التفاضلية.

الأهداف العملية الرئيسية

١. المقارنة الكمية (DC vs. DPP): مقارنة حدود الكشف (σ^3) لكل من الرصاص والزنك بين تقنيتي DC

و DPP.

٢. التداخل والتحمل: دراسة قدرة التقنيتين على تحديد Pb^{2+} و Zn^{2+} بدقة في وجود فائض كبير من Cu^{2+} ، والذي يعد مادة متداخلة قوية.

٣. تحسين المعاملات: توضيح تأثير معاملات التشغيل الأساسية في DPP مثل سعة النبضة (Pulse Amplitude) وزمن النبضة (Pulse Time) على ارتفاع قمة الإشارة، بهدف تحديد أفضل شروط القياس.

التجارب الفرعية التي سيتم تنفيذها

- ▶ تحديد حد الكشف σ^3 لأيونات Pb^{2+} و Zn^{2+} في غياب المتداخلات.
- ▶ تحديد حد الكشف σ^3 لأيونات Pb^{2+} و Zn^{2+} في وجود فائض من أيونات Cu^{2+} .
- ▶ اعتماد ارتفاع الذروة على سعة النبضة وزمنها في الاستقطابية بالنبضة التفاضلية.

التمارين والتحليل

سيتم توجيه الطالب للإجابة على التساؤلات الحاسمة التالية:

- ▶ اطلع على المبادئ الأساسية للاستقطابية بالنبضة التفاضلية!
- ▶ اشرح شكل إشارة منحني القياس الاستقطابي!
- ▶ ما هو الاعتماد المتوقع لارتفاع القمة (Peak Height) على سعة النبضة وزمن النبضة؟
- ▶ كيف يمكن تحديد حد الكشف 3σ لطريقة تحليلية؟
- ▶ ما هي المبادئ التي تجعل DPP أكثر حساسية من DC؟

الكواشف (Reagents)

الكاشف (Reagent)	الصيغة الكيميائية (Chemical Formula)	التركيز المولي (c)	التركيز الكتلي (b)
محلول نترات البوتاسيوم	KNO_3	$c(\text{KNO}_3)=0.1 \text{ mol/L}$	-
محلول قياسي للنحاس	Cu^{2+}	$c(\text{Cu}^{2+})=1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$	$b(\text{Cu}^{2+})=63.6 \text{ mg/L}$
محلول قياسي للرصاص	Pb^{2+}	$c(\text{Pb}^{2+})=1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$	$b(\text{Pb}^{2+})=20.7 \text{ mg/L}$
محلول قياسي للزنك	Zn^{2+}	$c(\text{Zn}^{2+})=1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$	$b(\text{Zn}^{2+})=6.5 \text{ mg/L}$
حمض النيتريك المركز	HNO_3	-	$w(\text{HNO}_3)=65\%$

ملاحظة التحضير: عند تحضير المحاليل القياسية (على سبيل المثال في دوارق حجمية سعة ٥٠ mL أو ١٠٠ mL)، يجب إضافة حوالي ١ mL/L من حمض النيتريك المركز $w(\text{HNO}_3)=65\%$ إلى المحلول القياسي لتحقيق ثباته.

الإجراء (Procedure)

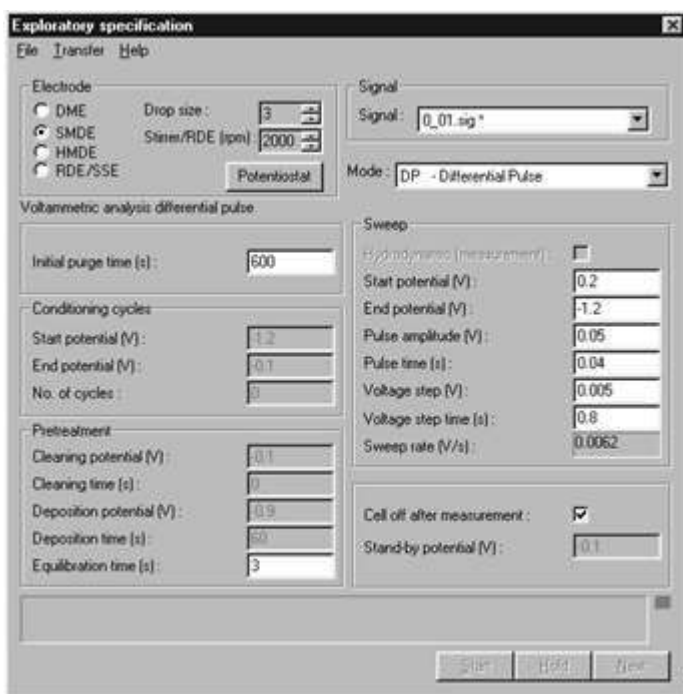
تُجرى جميع التجارب في هذا التمرين في وضع الاستكشاف (Exploratory mode) لجهاز

Computrace VA ٧٥٧. يجب استخدام معاملات القياس التالية للإعدادات الأساسية لـ:

- الاستقطابية بالتيار المستمر (DC Polarography) (شكل ١).
- الاستقطابية بالنبضة التفاضلية (Differential Pulse Polarography) (شكل ٢).



شكل ١: إعدادات الجهاز للقياس في وضع التيار المستمر (DC mode).



شكل ٢: إعدادات الجهاز للقياس في وضع النبضة التفاضلية (DP mode).

٣.٣.١ تجربة تحديد حد الكشف 3σ لـ Pb^{2+} و Zn^{2+} باستخدام الاستقطابية بالتيار المستمر والاستقطابية بالنبضة التفاضلية

سجل مخططات الاستقطاب في نطاق تركيز من 10^{-7} إلى 10^{-5} مول/لتر Pb^{2+} و Zn^{2+} بنسبة تركيز ٢:١ ($Pb^{2+}:Zn^{2+}$).

طريقة العمل: ابدأ بأدنى تركيز لأيون المعدن، ثم أضف تراكيز أعلى إلى الإلكتروليت خطوة بخطوة؛ وسجل مخطط الاستقطابية بعد كل إضافة.

محلول القياس (Measuring solution)

▶ 10mL من محلول نترات البوتاسيوم $[c(KNO_3)=0.1 \text{ mol/L}]$

▶ 20 μL من محلول الرصاص القياسي $[c(Pb^{2+})=1\cdot 10^{-4} \text{ mol/L}]$

▶ 10 μL من محلول الزنك القياسي $[c(Zn^{2+})=1\cdot 10^{-4} \text{ mol/L}]$

أضف محلول الرصاص والزنك القياسي خطوة بخطوة حتى يصبح الحجم الكلي للمحلول القياسي المضاف 1mL في كل حالة.

تقييم حد الكشف 3σ

يتم تقييم تيار الانتشار الحدي (Limiting diffusion current) باستخدام الأوامر:

• **Wave evaluation** (لتقييم مخططات الاستقطابية بالتيار المستمر).

• **Peak search** (لتقييم مخططات الاستقطابية بالنبضة التفاضلية) تحت قائمة **Signal** في نافذة منحنيات الاستكشاف.

حد الكشف 3σ (Detection Limit): هو أصغر تركيز يمكن كشفه بدرجة معينة من الاحتمالية بواسطة إجراء محدد، أو بعبارة أخرى، هو أصغر تركيز يكون أكبر من قيمة الخلفية (Blank Value) بدرجة يقين تصل إلى ٩٩.٨٦٥%.

تُحسب قيمة القياس لحد الكشف Y_D من قيمة الخلفية أو الإشارة الأساسية Y_B والانحراف المعياري لها S_B :

$$Y_D = Y_B + 3S_B$$

لتحديد حد الكشف، سجل عشرة مخططات استقطابية لمحلول الإلكتروليت الداعم بالتتابع. احسب القيمة المتوسطة لإشارة الخلفية وانحرافها المعياري؛ واستخدم هذه القيم لتحديد قيمة القياس لحد الكشف. للحصول على أصغر تركيز أو كتلة x_D ، يجب تحديد ميل منحنى المعايرة (Calibration Curve) q والحساب وفقاً لذلك:

$$X_D = \frac{Y_D - Y_B}{q} = \frac{3S_B}{q}$$

التمارين (Exercises)

- ارسم بيانياً يوضح قيم التيار التي تم الحصول عليها من تقييم القمم أو الموجات الاستقطابية كدالة لتركيز أيونات الزنك والرصاص!
- حدد أدنى تركيز (Minimum concentration) يمكن عنده تحديد عنصري الرصاص والزنك بموثوقية إحصائية مقبولة!

٣.٣.٣ تجربة تحديد حد الكشف لـ Pb^{2+} و Zn^{2+} في الإلكتروليتات باستخدام الاستقطابية بالتيار المستمر والاستقطابية بالنبضة التفاضلية بوجود فائض من Cu^{2+} .

كرر التجربة السابقة مرتين، ولكن مع إضافة تركيز ثابت إضافي من Cu^{2+} قدره $1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ و $4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ على التوالي. تظهر معاملات القياس في شكل ١ وشكل ٢. التقييم مماثل للتجربة ١.

محلول القياس ١ ($c(Cu^{2+}) \approx 1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$)

- ١٠ mL من محلول نترات البوتاسيوم ($c(KNO_3) = 0.1 \text{ mol/L}$)
 - ١٠ μL من محلول النحاس القياسي ($c(Cu^{2+}) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)
 - ٢٠ μL من محلول الرصاص القياسي ($c(Pb^{2+}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)
 - ١٠ μL من محلول الزنك القياسي ($c(Zn^{2+}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)
- أضف محلول الرصاص والزنك القياسي خطوة بخطوة حتى يصبح الحجم الكلي للمحلول القياسي المضاف ١ mL في كل حالة.

محلول القياس ٢ ($c(Cu^{2+}) \approx 4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)

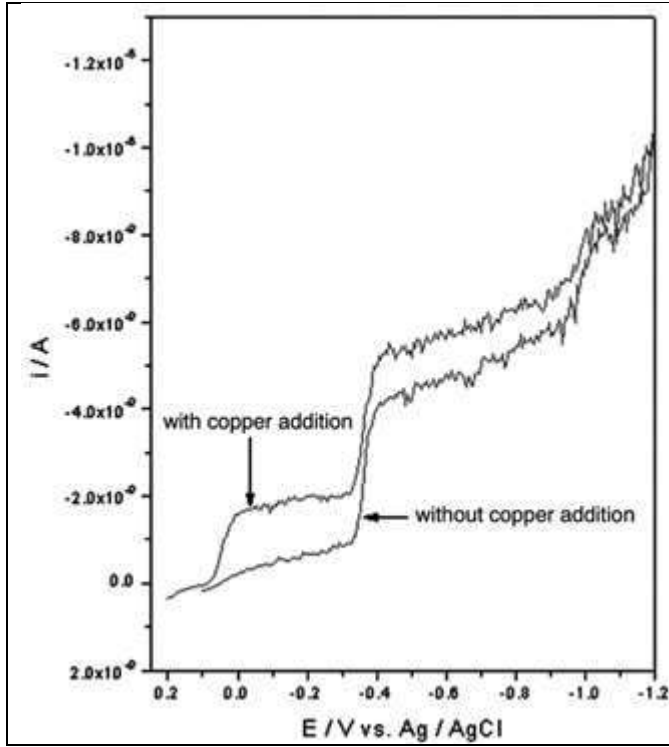
- ١٠ mL من محلول نترات البوتاسيوم ($c(KNO_3) = 0.1 \text{ mol/L}$)
 - ٤٠٠ μL من محلول النحاس القياسي ($c(Cu^{2+}) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)
 - ٢٠ μL من محلول الرصاص القياسي ($c(Pb^{2+}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)
 - ١٠ μL من محلول الزنك القياسي ($c(Zn^{2+}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)
- أضف محلول الرصاص والزنك القياسي خطوة بخطوة حتى يصبح الحجم الكلي للمحلول القياسي المضاف ١ mL في كل حالة.

التمارين (Exercises)

- قارن نتائج قياسات الاستقطابية بالتيار المستمر (DC) والنبضة التفاضلية (DPP) في حالة غياب وجود فائض من أيونات النحاس.
- ما هي النتائج التي يمكن استخلاصها من مقارنة الاستقطابية بالتيار المستمر والاستقطابية بالنبضة التفاضلية؟

نتائج التجربتين السابقتين

- تحديد حد الكشف 3σ لـ Pb^{2+} و Zn^{2+} باستخدام الاستقطابية بالتيار المستمر والاستقطابية بالنبضة التفاضلية
- تيارات القمة (Peak currents) لاختزال الرصاص، المستخلصة من مخططات الاستقطابية بالنبضة التفاضلية، لا تظهر اعتماداً واضحاً على تركيز النحاس في الإلكتروليت.
- في كلتا الحالتين (سواء بدون Cu^{2+} أو مع $4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ من Cu^{2+})، تم تحديد حد الكشف بقيمة $3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$.



شكل ٣:

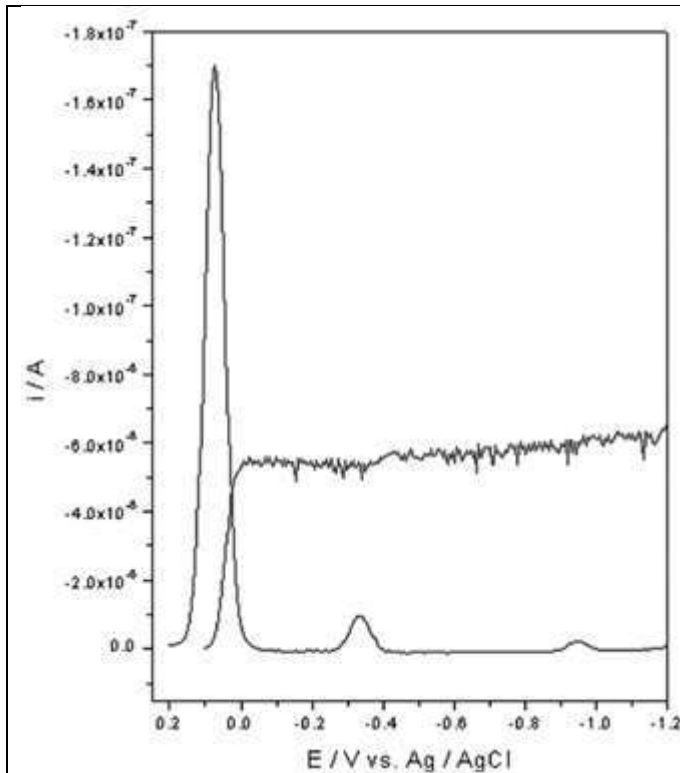
مخططات استقطابية لمحاليل إلكتروليت بالتركيب التالي:

(أ) حوالي $10^{-6} \text{ mol/L Pb}^{2+}$, $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L Zn}^{2+}$ بدون نحاس مضاف، في $c(\text{KNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$.

(ب) حوالي $10^{-6} \text{ mol/L Pb}^{2+}$, $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L Zn}^{2+}$, $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L Cu}^{2+}$ في $c(\text{KNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$.

ملاحظة:

إذا كان النحاس موجوداً بتركيز مماثل للرصاص والزنك، فيمكن تحديد الرصاص والزنك بوجود النحاس باستخدام الاستقطابية بالتيار المستمر (DC Polarography).



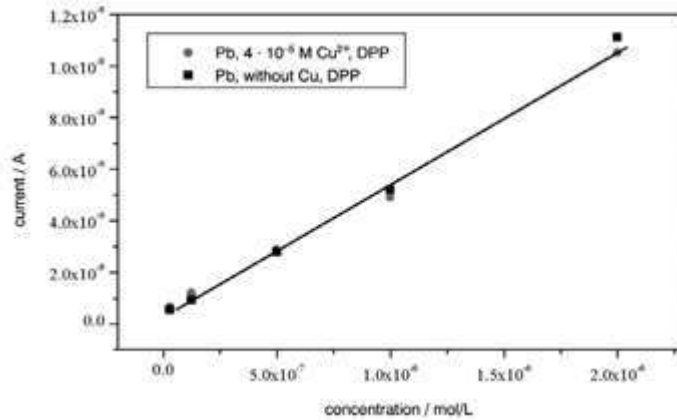
شكل ٤: مخطط استقطابية بالتيار المستمر ومخطط استقطابية بالنبضة التفاضلية لمحلول بالتركيب التالي:

- حوالي $10^{-6} \text{ mol/L Pb}^{2+}$, $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L Zn}^{2+}$ مع فائض من Cu^{2+} ($c(\text{Cu}^{2+}) = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) في $c(\text{KNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$.

ملاحظات:

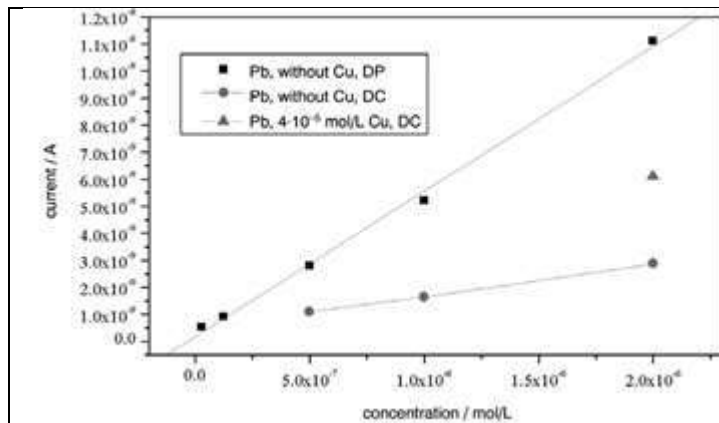
- يوضح هذا قيود الاستقطابية بالتيار المستمر (DC Polarography).
- تحت هذه الظروف (وجود فائض كبير من مكون سهل الاختزال مثل Cu^{2+})، تكون الاستقطابية بالنبضة التفاضلية (DP Polarography) متفوقة إلى حد بعيد على الاستقطابية بالتيار المستمر.

الاعتماد على التركيز والمقارنة بين DC و DP



شكل ٥:

اعتماد ارتفاع القمة على تركيز الرصاص في وضع النبضة التفاضلية (DP mode).
- في المقابل، باستخدام الاستقطابية بالتيار المستمر (DC polarography)، يكون تحديد Pb^{2+} ممكنًا فقط حتى تركيز $5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ (بدون فائض Cu^{2+}) أو $1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ (بوجود $4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ من Cu^{2+}).



شكل ٦:

اعتماد ارتفاع القمة على تركيز الرصاص في وضعي التيار المستمر (DC) والنبضة التفاضلية (DP mode).

٣٣.٣.٣ تجربة اعتماد ارتفاع القمة على سعة النبضة وزمن النبضة

في مخطط الاستقطابية بالنبضة التفاضلية، يعتمد ارتفاع القمة لمُزيل الاستقطاب عند تركيز معين بشكل أساسي على سعة النبضة (Pulse Amplitude) وزمن النبضة (Pulse Time). سيتم توضيح هذا الاعتماد باستخدام قمة الرصاص كمثال.

سجل مخططات استقطابية لتركيز الرصاص $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ في الإلكتروليت الداعم عند ساعات نبضة في النطاق

من ٠.١ V إلى ٠.١ V. تظهر معاملات القياس الأخرى في شكل ٢.

كرر التجربة بسعة نبضة قدرها ٠.٥ V وأزمنة نبضة في النطاق من ٠.١ s إلى ٠.١ s.

محلول القياس (Measuring solution)

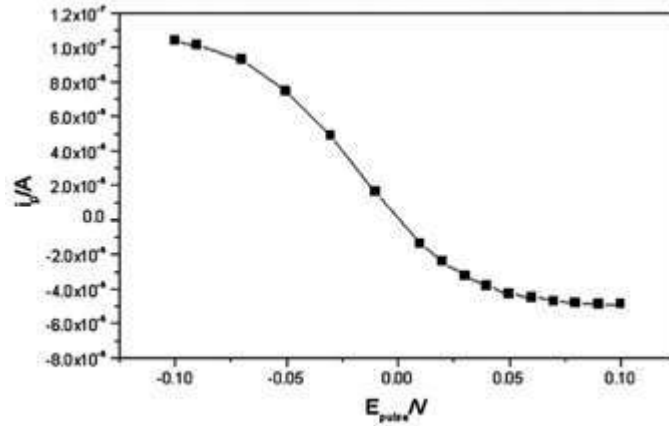
- ١٠ mL من محلول نترات البوتاسيوم ($c(\text{KNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$)

- ١ mL من محلول الرصاص القياسي ($c(\text{Pb}^{2+}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

التمارين (Exercises)

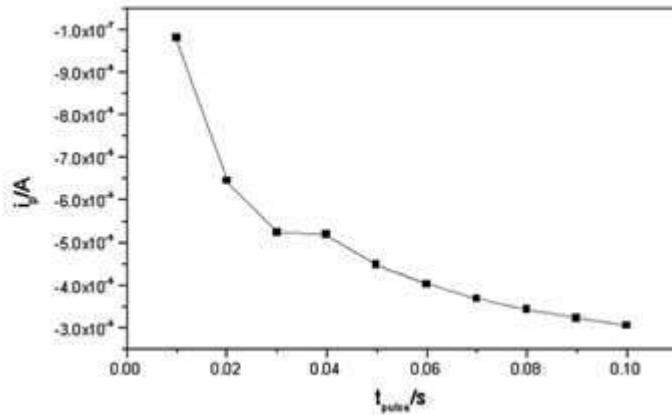
• ناقش الاعتمادات الملاحظة فيما يتعلق بأي تحسين (Optimization) لمعاملات القياس التي قد تشير إليها.

النتائج: اعتماد ارتفاع القمة على سعة النبضة وزمن النبضة



شكل ٧:

اعتماد ارتفاع قمة اختزال الرصاص في تجربة DP على سعة النبضة (Pulse Amplitude)



شكل ٨:

اعتماد ارتفاع قمة اختزال الرصاص على زمن النبضة (Pulse Time) في تجربة DP.

المراجع References

1. Geißler, M. (1981). *Polarographische Analyse*. Weinheim: Verlag Chemie.
2. Bock, R. (1984). *Methoden der Analytischen Chemie* (Vol. 2). Weinheim: Verlag Chemie.
3. Henze, G., & Neeb, R. (1986). *Elektrochemische Analytik*. Berlin: Springer-Verlag.
4. Mocak, J., Bond, A. M., Mitchell, S., & Scollary, G. (1997). *Pure and Applied Chemistry*, 69, 297–328.
5. Skoog, D. A., & Leary, J. J. (1996). *Instrumentelle Analytik*. Berlin: Springer-Verlag.

الملاحظات:



٢٣.٤ تجارب التحديد الاستقطابي لحمض الأسكوربيك (فيتامين C)

POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF ASCORBIC ACID

الهدف العام للنشاط المخبري

تهدف هذه التجربة إلى توسيع نطاق تطبيق الاستقطابية من التحليل غير العضوي إلى التحليل العضوي والحيوي (Bio-organic Analysis). سيتم التركيز على فهم كيفية ارتباط الخصائص الكيميائية (المجموعات الوظيفية) بخصائص الأكسدة والاختزال الكهروكيميائية للمركب العضوي، وتطبيق ذلك عملياً لتحديد كمية فيتامين C (حمض الأسكوربيك) في عينات طبيعية.

طبيعة المهمة والأهداف التعليمية

الاستقطابية هي أداة متعددة الاستخدامات تناسب التحديد الكمي للمواد غير العضوية والعضوية على حد سواء. إن إمكانية تحديد مادة عضوية تعتمد بشكل حاسم على المجموعات الوظيفية (Functional Groups) التي تميز خصائص الأكسدة والاختزال للمادة. هذه المجموعات تحدد:

١. ما إذا كان تفاعل أكسدة أو اختزال ممكناً ضمن نافذة الجهد لقطب الزئبق.

٢. ما إذا كان التحديد الكمي سيعتمد على اختزال المركب (موجة مهبطية) أو أكسدته (موجة مصعدية).

الهدف من التجربة: هو تحديد تركيز فيتامين C (حمض الأسكوربيك) في عصائر الفاكهة المختارة باستخدام الاستقطابية.

التمرين التحليلي

• المجموعات الوظيفية الكهروكيميائية: ما هي المجموعات الوظيفية للمركبات العضوية التي يمكن أكسدتها

وما هي المجموعات التي يمكن اختزالها؟

التجارب الفرعية التي سيتم تنفيذها

١-المبادئ الأساسية للتحديد (وضع الاستكشاف):

أ- دراسة الموجة المصعدية الناتجة عن أكسدة حمض الأسكوربيك.

ب- تحديد الشروط التجريبية المثلى (مثل درجة pH).

ج- وضع إجراء القياس الأساسي (تسجيل المنحنى الأساسي).

٢-التحديد الاستقطابي لفيتامين C (وضع التحديد):

أ- اختيار طريقة المعايرة المناسبة (مثل الإضافة القياسية).

ب- تحليل كمي لفيتامين C في عصائر الفاكهة كعينات مجهولة.

الكواشف (Reagents)

الكاشف (Reagent)	الصيغة الكيميائية (Chemical Formula)	التركيز (Concentration)
محلول حمض الأسكوربيك القياسي	$C_6H_8O_6$	يُحضّر طازجاً (1 g/L (الأسكوربيك حمض) b (يومياً)
محلول منظم خلات (أسيتات pH 4.6)	CH_3COOH و CH_3COONa	$c(\text{الخليك حمض}) = 0.1 \text{ mol/L}$ $c(\text{الصوديوم خلات}) = 0.1 \text{ mol/L}$

١-المبادئ الأساسية للتحديد (Basic principles of the determination)

الإجراء (Procedure)

الجزء الفرعي من التجربة (Part-experiment): تُجرى التجربة في وضع الاستكشاف (Exploratory mode). استخدم معاملات القياس التالية (شكل ١) لتسجيل منحنى الاستقطابية الأساسي لمحلول منظم الخلات. محلول القياس (Measuring solution)

20 mL من محلول منظم الخلات Ph4.6 ►



شكل ١: إعدادات الجهاز للقياس في وضع التيار المستمر (DC mode).

الإجراء :

أضف 200µL من محلول حمض الأسكوربيك القياسي إلى الإلكتروليت وكرر التجربة.

التمارين (Exercises)

- ما هي الصيغة التركيبية (Structural formula) لحمض الأسكوربيك، وما هي المجموعات الوظيفية الحاسمة فيه؟
- ما هو التفاعل الذي تعتمد عليه الموجة المصعدية (Anodic wave)؟
- لماذا من الضروري تنظيم الأس الهيدروجيني (pH) للمحلول (pH Buffering)؟

الجزء الفرعي من التجربة (Part-experiment - DPP Mode)

تُستخدم الاستقطابية بالنبضة التفاضلية (DPP) للتحديد الكمي لحمض الأسكوربيك. كرر التجربة الأخيرة في وضع النبضة التفاضلية (DP mode) باستخدام المعاملات التالية (شكل ٢). سيشكل هذا الإجراء الأساس للعمل في وضع التحديد (Determination mode).

حدد جهد أقصى القمة (Peak maximum potential) (يدوياً أو آلياً). ستكون هذه القيمة مطلوبة في وضع التحديد للتحليل الآلي للقلم.

محلول القياس (Measuring solution)

► 20 mL من منظم الخلات pH4.6

► 200µL من محلول حمض الأسكوربيك القياسي



شكل ٢: إعدادات الجهاز للقياس في وضع النبضة التفاضلية (DP mode).

٢ - التحديد الاستقطابي لفيتامين C في عصائر الفاكهة

الإجراء (Procedure)

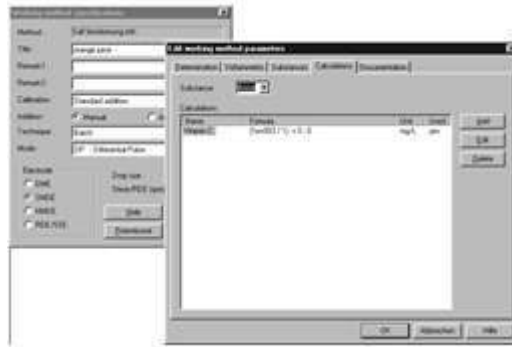
تُجرى هذه التجربة في وضع التحديد (Determination mode). يوفر جهاز Computrace VA ٧٥٧ خوارزميات مريحة للتحليل الكمي، بدءاً من المعايرة (منحنى المعايرة، طريقة الإضافة القياسية) وصولاً إلى إعداد النتيجة.

يمكن نقل معاملات إجراء القياس من وضع الاستكشاف (Exploratory mode) إلى وضع التحديد (Determination mode).



شكل ٣: نقل البيانات.

في وضع التحديد، يتم إدخال قيم مثل حجم الخلية (Cell volume)، وحجم العينة (Sample volume)، وزمن التطهير التلقائي بعد الإضافات القياسية الفردية، وما إلى ذلك، تحت خيار **Edit parameters** (تحرير المعاملات). يجب أن تكون المعاملات الفولتامترية من وضع الاستكشاف موجودة هنا إذا تم النقل بشكل صحيح. تُخزَّن معاملات التحليل الآلي للقيمة تحت خيار **Substances** (المواد). عند ضبط معاملات التقييم، يجب الانتباه إلى أن يتم تحويلها بشكل صحيح إلى تنسيق الإخراج الصحيح (وحدة التركيز).



شكل ٤: إعداد تنسيق الإخراج ووحدة التركيز.

يتم تقييم القمة وفقاً لـ ارتفاع تيار القمة (Peak current height).

محلول القياس

▶ ٢٠ مل من محلول أسيتات منظم عند درجة حموضة ٤.٦

▶ + ٢٠٠ ميكرو لتر من العينة

بعد تسجيل منحنى قياس العينة، تُضاف جزآن من المحلول القياسي بحجم ١٠٠ ميكرو لتر. مع ذلك، تُعدّ هذه القيم تقريبية فقط، وقد يلزم تصحيحها في حال اختلاف الظروف اختلافاً كبيراً (تركيزات منخفضة جداً أو عالية جداً). يجب أن تكون كمية المحلول القياسي المضافة كافية للحصول على تركيز حمض الأسكوربيك المتوقع. الإضافات الصغيرة جداً أو الكبيرة جداً تزيد من خطأ القياس.

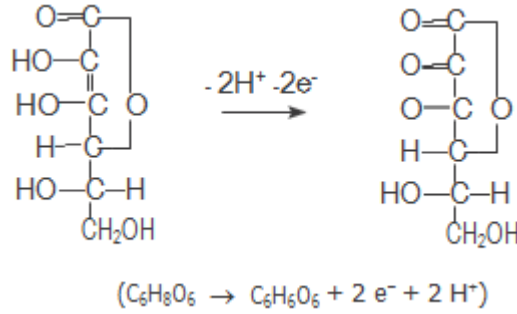
تمارين

تعرّف على مزايا و عيوب استخدام منحنيات المعايرة! لماذا تُستخدم طريقة الإضافة القياسية في هذه الحالة؟

نتائج التجربة :

١- المبادئ الأساسية للقياس

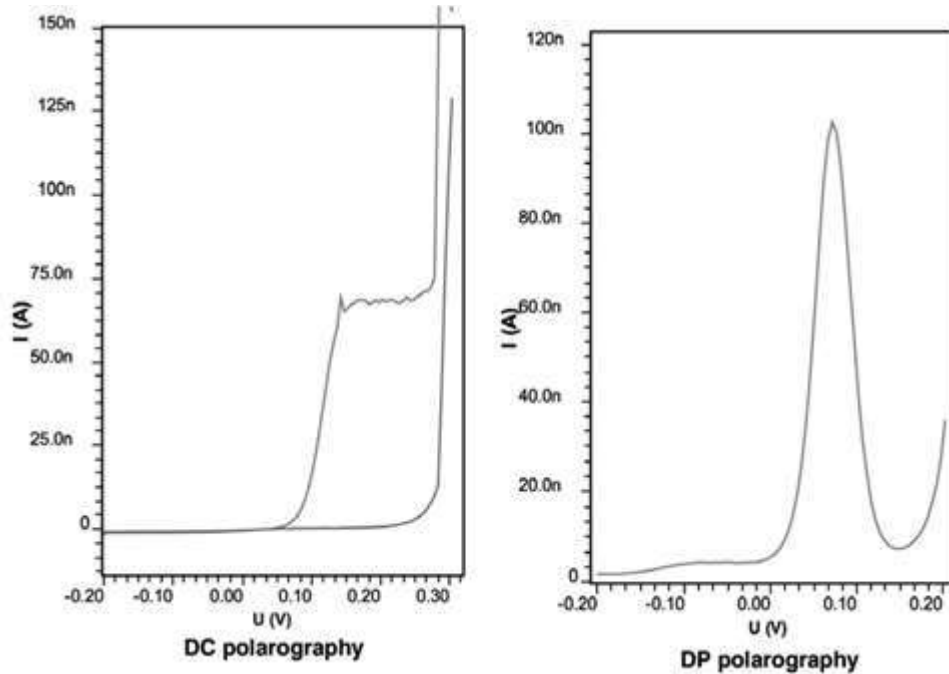
يعتمد القياس على أكسدة حمض الأسكوربيك إلى حمض ديهيدروأسكوربيك.



في هذا التفاعل، يعتمد جهد الأكسدة والاختزال على الرقم الهيدروجيني (pH):

$$E_{1/2} = \frac{0.059}{2} \log C_{\text{H}_2\text{O}}^2$$

في حال عدم كفاية التخزين المؤقت، قد يتغير الرقم الهيدروجيني على سطح القطب نتيجة تفاعل أكسدة حمض الأسكوربيك، مما يؤدي إلى اتساع الذروة. ويمكن التغلب على هذا الخطر بإضافة محلول أسيتات منظم.



الشكل ٥. الموجة الأنودية في قياس الاستقطاب بالتيار المستمر وإشارة قياس الاستقطاب بالنبضة التفاضلية من حمض الأسكوربيك بتركيز 1×10^{-4} مول/لتر في محلول أسيتات منظم

٢- التقدير البولاروغرافي لفيتامين ج في عصائر الفاكهة:

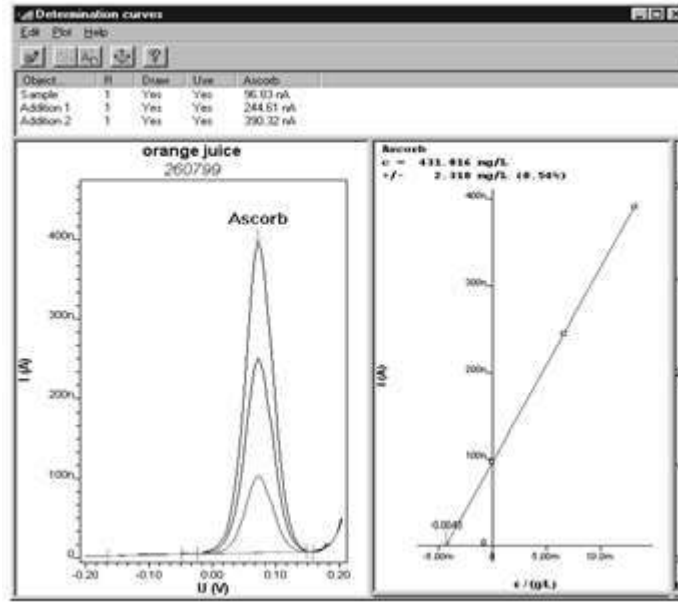
Polarographic determination of vitamin C in fruit juices

نتيجة تحليل عينة من عصير برتقال متوفر تجاريًا

التركيز المُعطى لفيتامين ج: ٣٨ ملغم/١٠٠ مل

التركيز المُقاس: ٤٣ ملغم/١٠٠ مل

ملاحظة! يُمثل تركيز فيتامين ج المذكور على عبوة العصائر الحد الأدنى الذي يضمنه المُصنَّع (يختلف باختلاف نوع الفاكهة، ومصدرها، ووقت حصادها، إلخ). لذا، ليس من المستغرب أن نجد عادةً قيمة أعلى.



الشكل ٦. تحديد حمض الأسكوربيك في وضع التحديد

المراجع References

1. Heyrovský, J., & Zuman, P. (1959). *Einführung in die praktische Polarographie*. Berlin: VEB Verlag Technik.
2. Brezina, M., & Zuman, B. (1956). *Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie*. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG.
3. Schwabe, K. (1957). *Polarographie und chemische Konstitution organischer Verbindungen*. Berlin: Akademie-Verlag.
4. Bock, R. (1984). *Methoden der Analytischen Chemie* (Vol. 2). Weinheim: Verlag Chemie.
5. Metrohm. (n.d.). *Application Bulletin 98*. Herisau: Metrohm AG.

٢٣.٥ تجارب التحديد التنسامتري لـ n-بنتانول (دراسة الامتزاز السطحي

والفصل الانتقائي للطور)

TENSAMMETRIC DETERMINATION OF N-PENTANOL

الهدف العام للنشاط المخبري

يهدف هذا النشاط العملي إلى تعريف الطالب بتقنية التنسامتريّة (Tensammetry)، وهي تطبيق متخصص للاستقطابية بالتيار المتردد (Polarography AC). تركز التجربة على كيفية استخدام قياس التغيرات في سعة الطبقة الثنائية الكهروكيميائية (Electrochemical Double Layer) لتحديد تركيز المواد النشطة سطحياً (Surfactants)، وكيف يمكن لتقنية التحليل الانتقائي الطور (Phase-Selective Analysis) أن تفصل التيارات السعوية (Capacitive) عن التيارات الفارادية (Faradaic) لتعظيم الحساسية التحليلية. فالمعلوم أنه تُثري المواد النشطة سطحياً (Surface-active substances) بالامتزاز (Adsorption) عند الحد الفاصل بين القطب/الإلكتروليت. هذا الامتزاز يعتمد على الجهد. يمكن استخدام قياس التغير في سعة الطبقة الثنائية الكهروكيميائية المرتبطة بهذا الامتزاز لتحديد المواد النشطة سطحياً. وفي هذه الحالة، تُستخدم بشكل أساسي الاستقطابية بالتيار المتردد (Alternating Current Polarography). يتم الحصول على مخطط الاستقطابية بالتيار المتردد عن طريق رسم سعة التيار المتردد (Alternating current amplitude) مقابل جهد التيار المستمر (DC) عند القطب. نظراً لأن مكونات التيار المتردد الفارادية والسعوية لها إزاحات طور (Phase shifts) مختلفة، فإن هذا يعني أنه يمكن تحسين علاقتهما، وبالتالي تحسين الحساسية التحليلية، بشكل كبير عن طريق تقويم انتقائي الطور (Phase-selective rectification).

طبيعة المهمة والأهداف التعليمية

تعتمد هذه التجربة على خاصية امتزاز (Adsorption) المواد العضوية النشطة سطحياً (مثل n-بنتانول) على سطح قطب الزئبق، حيث يؤثر هذا الامتزاز على التركيب الجزيئي والخصائص الكهربائية للطبقة الثنائية. هذا التأثير يقود إلى تغيرات في السعة الكهربائية (Capacitance) للطبقة المزدوجة، والتي يتم قياسها بواسطة تيار متردد.

- التيار المتردد الفارادي والسعوي: أثناء قياس التيار المتردد، يكون للتيار السعوي والتيار الفارادي إزاحات

طور مختلفة (التيار السعوي يكون بزاوية ٩٠° بالنسبة لجهد الإثارة المتردد). يهدف النشاط إلى استغلال

هذا الاختلاف عبر التقويم الانتقائي الطور (Phase-selective rectification).

- زيادة الحساسية: من خلال ضبط طور القياس، يمكننا إما:

١. إلغاء المكون السعوي (عند طور ٩٠°) للحصول على القياسات الفارادية الصرفة (كما في حالة

الرصاص والزنك).

٢. عزل المكون السعوي (عند طور ٥٠°) لدراسة الامتزاز السطحي والتغيرات في السعة

(التنسامتريّة).

التجارب الفرعية التي سيتم تنفيذها

١. تسجيل التيار الانتقائي الطور (Phase-selective current recording) – إمكانية إلغاء التيار السعوي

: دراسة سلوك التيارات الفارادية في الاستقطابية بالتيار المتردد وتأثير تغيير زاوية الطور على الإشارة.

٢. تسجيل التيار الانتقائي الطور – إمكانية عزل التيار السعوي : قياس منحنيات التنسامتريّة لـ n-بنتانول، وتحليل قمم الامتزاز والارتباط بين ارتفاع القمة وتركيز المادة النشطة سطحياً وفقاً لمنحنيات الامتزاز.

الكواشف (Reagents)

الكاشف (Reagent)	الصيغة الكيميائية (Chemical Formula)	التركيز (Concentration)
إلكتروليت داعم نترات البوتاسيوم ١	KNO ₃	c(KNO ₃)=0.1 mol/L
إلكتروليت داعم نترات البوتاسيوم ٢	KNO ₃	c(KNO ₃)=1 mol/L
محلول قياسي للرصاص/الزنك	Pb ²⁺ + Zn ²⁺	c(Pb ²⁺)=1·10 ⁻³ mol/L+c(Zn ²⁺)=1·10 ⁻³ mol/L
محلول n-بنتانول القياسي	C ₅ H ₁₂ O	c(n-pentanol)=0.1 mol/L ماء 10:90 في ميثانول

ملاحظة: لإذابة n-بنتانول بشكل أفضل في الماء، من الضروري إضافة حوالي ١٠ % من الميثانول.

الإجراء (Procedure)

تُجرى جميع الأجزاء الفرعية في هذه التجربة في وضع الاستكشاف (Exploratory mode) لجهاز Computrace VA ٧٥٧.

٢٣.٥.١ تجربة تسجيل التيار الانتقائي الطور – إمكانية إلغاء مكون التيار السعوي Phase-selective current recording – possibility of eliminating the capacitive current fraction

هدف التجربة:

إظهار المبادئ الأساسية للاستقطابية بالتيار المتردد وقياس التيار الانتقائي الطور.

التمرين (Exercise)

- قارن تشكّل الإشارة في الاستقطابية بالنبضة التفاضلية (DPP) مع تشكّل الإشارة في الاستقطابية بالتيار المتردد!

الإجراء (Procedure)

محلول القياس:

- ١٠ mL من إلكتروليت داعم نترات البوتاسيوم (c(KNO₃) = 0.1 mol/L)

- ١٠٠ µL من محلول الرصاص/الزنك القياسي

خطوات القياس:

- سجّل مخطط الاستقطابية بالتيار المتردد للمحلول باستخدام معاملات قياس مختلفة (شكل ١).

- يجب أن يكون القياس الأول غير حساس للطور (non-phase-sensitive).

- بعد ذلك، غيّر حساسية الطور بين ٠° و ٣٦٠° على فترات ٤٥°.



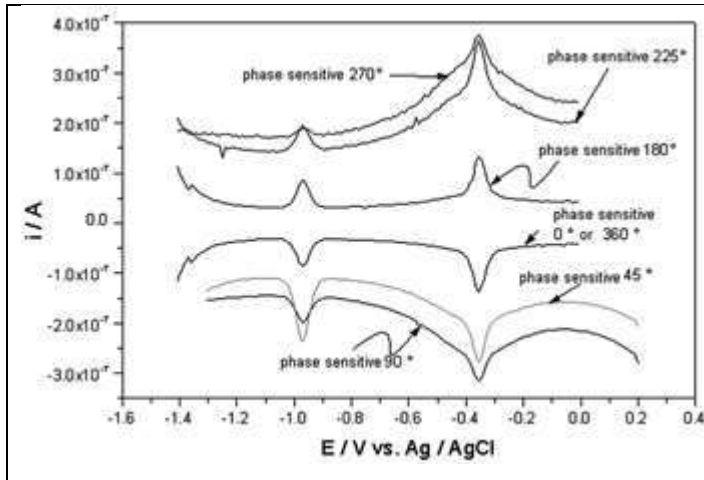
شكل ١ : إعدادات الجهاز.

التمارين (Exercises)

- قارن نتائج القياسات!
- اطلع على توافق التيارات السعوية والفارادية في دوائر التيار المتردد!
- ما هي النتيجة المترتبة على طريقة الاستقطابية بالتيار المتردد، والتي تعتمد على الاستفادة من التيارات الفارادية؟

نتائج (Results of Experiment)

تسجيل التيار الانتقائي الطور – إمكانية إلغاء مكون التيار السعوي



شكل ٢:

مخططات استقطابية بالتيار المتردد لمحلول إلكتروليت بالتركيب التالي:

$$c(\text{Zn}^{2+}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L} -$$

$$c(\text{Pb}^{2+}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L} -$$

$$c(\text{KNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L} \text{ في} -$$

الوصف:

يتم الحصول على مخطط الاستقطابية بالتيار المتردد عن طريق رسم سعة التيار المتردد مقابل جهد التيار المستمر عند القطب.

- يؤدي الشحن والتفريغ الدوريان إلى سعة الطبقة الثنائية (Double layer capacity)، مما ينتج تيار شحن (سعوي) يزاح طوره بمقدار 90° مقارنة بالجهد المطبق.
- نظرًا لأن مكونات التيار المتردد الفارادية لها إزاحة طور قدرها 45° أو أقل، فإن ذلك يتيح تحسين العلاقة بين التيار الفارادي والتيار غير الفارادي (السعوي).
- يمكن تحسين الحساسية بشكل كبير من خلال التقويم الانتقائي الطور (Phase-selective rectification).

الملاحظات:

.....



٢٣.٥.٢ تجربة تسجيل التيار الانتقائي الطور – إمكانية عزل مكون التيار السعوي Phase-selective current recording – possibility of isolating the capacitive current fraction

الجزء الفرعي من التجربة (Part-experiment):

■ كرر التجربة السابقة، ولكن باستخدام محلول بالتركيب التالي:

■ $c(\text{KNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$

■ $c(\text{n-pentanol}) = 2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

محلول القياس (Measuring solution):

➤ ٧ mL ماء

➤ ١ mL إلكتروليت داعم نترات البوتاسيوم ($c(\text{KNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$)

➤ ٢ mL محلول n-بنتانول القياسي ($c(\text{n-pentanol}) = 0.1 \text{ mol/L}$)

- في هذه الحالة، يجب أن يكون القياس الأول غير حساس للطور أيضاً.
- بعد ذلك، غيّر حساسية الطور مرة أخرى بين 0° و 360° على فترات 45° .

الجزء الفرعي من التجربة (Part-experiment):

- سجّل منحنيات التنسامتريّة (Tensammetric curves) (قياس انتقائي الطور عند 90°) لسلسلة تراكيز من n-بنتانول في محلول $c(\text{KNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$.

محاليل القياس (Measuring solutions):

- تراكيز n-Pentanol: 0.001 mol/L، 0.01 mol/L، 0.015 mol/L، 0.02 mol/L، 0.05 mol/L، 0.09 mol/L

التمارين (Exercises):

- فسّر الأقسام المختلفة لمنحنى التنسامتريّة!
- ما هي أصول (Origins) القمتين (Peaks) الظاهرتين؟
- كيف يمكنك تفسير إزاحة قمة الامتزاز (Adsorption peak shift)؟
- ارسم بيانياً يوضح ارتفاع القمة (Peak height) لقمة الامتزاز الأكثر حساسية مقابل تركيز كحول الأميل (n-pentanol)! فسّر شكل المنحنى الناتج!
- حدد جهد أقصى قمم الامتزاز (Adsorption peak maximums) (يدوياً أو آلياً).

النتائج

تسجيل التيار الانتقائي الطور – عزل مكون التيار السعوي

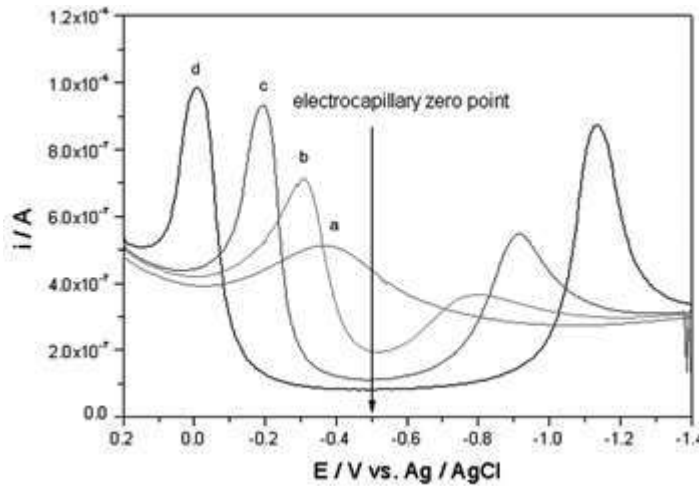
- ملاحظة:

عند امتزاز مواد نشطة سطحياً على سطح الزئبق، يحدث تغير كبير في الطبقة الثنائية، مما يسبب قفزة مفاجئة في التيار السعوي.

- تتشكل عادةً قممًا تنسامتريّة (Tensammetric peaks) عند الجهود التي تقوم عندها المواد النشطة سطحياً بإزاحة الأيونات غير العضوية للإلكترونات الداعم في الطبقة الثنائية.

- بالنسبة للمواد النشطة سطحياً المتعادلة، تقع هذه القمم بشكل متناظر حول نقطة الصفر الكهربائية الشعرية (Electrocapillary zero point).

- يعتمد ارتفاع القمم ومواقع جهودها على تركيز المادة النشطة سطحياً، ويمكن استخدامها لتحديد تركيزها.



شكل ٣: مخططات استقطابية بالتيار المتردد في محاليل بالتركيبات التالية:

أ - $c(\text{KNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$

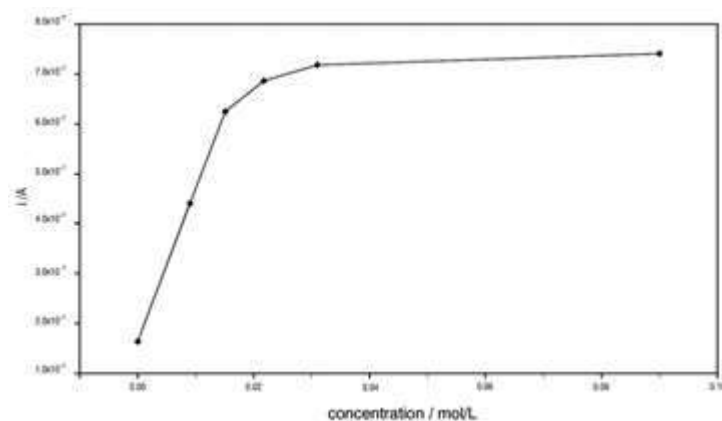
ب - $c(\text{KNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L} + c(\text{n-pentanol}) = 0.01 \text{ mol/L}$

ج - $c(\text{KNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L} + c(\text{n-pentanol}) = 0.02 \text{ mol/L}$

د - $c(\text{KNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L} + c(\text{n-pentanol}) = 0.03 \text{ mol/L}$

ملحوظة:

يتبع اعتماد قمة الامتزاز منحنى امتزاز نمطياً (Typical adsorption isotherm).



شكل ٤: يعتمد قمة الامتزاز على تركيز n-بنناتول، ويظهر كيف يتغير ارتفاع القمة مع زيادة التركيز.

المراجع References

1. Meites, L. (1965). *Polarographic Techniques*. New York: Interscience Publishers.
2. Breyer, B., & Bauer, H. H. (1963). *Alternating Current Polarography and Tensammetry*. New York: Interscience Publishers.
3. Jehring, H. (1974). *Elektrosorptionsanalyse mit der Wechselstrompolarographie*. Berlin: Akademie-Verlag.
4. Henze, G., & Neeb, R. (1986). *Elektrochemische Analytik*. Berlin: Springer-Verlag.

٢٣.٦ تجارب التحليل الفولتامترية بالانتزاع الكهروكيميائي – الفولتامترية بالانتزاع المصعدي

ELECTROCHEMICAL STRIPPING ANALYSIS – ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY

المقدمة

تُعد الفولتامترية بالانتزاع الكهروكيميائي إحدى أقوى الطرق التحليلية، وهي بالتأكيد أكثر الطرق الكهروكيميائية حساسية لتحديد المعادن الثقيلة (Heavy metals). تتحقق قدرة الكشف العالية هذه من خلال استخدام خطوة إثراء (Enrichment step) قبل عملية التحديد الكهروكيميائي نفسها. يمكن إجراء إثراء أيونات المعادن الثقيلة على قطب زئبق ثابت (قطرة أو غشاء) وفقاً لمبادئ مختلفة:

- (أ) الفولتامترية بالانتزاع المصعدي (Anodic Stripping Voltammetry - ASV): عن طريق اختزال أيونات المعدن وتكوين ملغم (Amalgam) – تحدث إعادة الأكسدة في خطوة التحديد (انتزاع مصعدي).
- (ب) الفولتامترية بالانتزاع الامتزازي (Adsorptive Stripping Voltammetry - AdSV): عن طريق امتزاز أيونات المعدن المرتبطة على شكل مترابطات (Complexes) على سطح الزئبق. يمكن أن تحدث الأكسدة أو الاختزال في خطوة التحديد.
- (ج) الفولتامترية بالانتزاع المهبطي (Cathodic Stripping Voltammetry - CSV): عن طريق ترسيب مركب شحيح الذوبان نتيجة تفاعل أكسدة عند القطب. يتم القياس بعد مسح جهد مهبطي.

الهدف:

- التحديد الكهروكيميائي الدقيق للمعادن الثقيلة باستخدام طرق الانتزاع المصعدي، والامتزازي، والمهبطي.
- التركيز على أهمية مصفوفة العينة وتأثير المركبات العضوية على عملية التحليل.

أهمية مصفوفة العينة (Sample Matrix):

- في المياه السطحية:
 - المعادن الثقيلة يجب أن تكون على شكل أيونات في المحلول المائي.
 - تأثير المركبات العضوية:
 - مثل الأحماض الدبالية، التي يمكن أن تُكوّن مترابطات مع الأيونات، مما يصعب تحديدها بشكل كمي.
 - الزئبق لديه ميل لامتزاز المركبات العضوية، مما يتطلب تحضير العينة بشكل مناسب لإزالة أو تقليل هذه التأثيرات.
- لهذا السبب، قد تكون خطوة تحضير العينة (Sample preparation) ضرورية، اعتماداً على مصفوفة العينة (نوع وتركيز المركبات العضوية).

تحضير العينة (Sample preparation)

سيتم وصف ثلاث طرق مهمة للهضم أدناه. اعتماداً على العينات الطبيعية المختارة، قد يلزم إجراء هذا الهضم لإجراء التحاليل في التجريبتين ٦ و ٧. وقد تم اختيار التجارب كأمثلة ذات صلة بيئياً.

وهناك ثلاث طرق رئيسية للهضم:

١. الهضم الحمضي (Acid digestion / Wet digestion):

- تدمير المصفوفة العضوية عبر إضافة أحماض معدنية (HClO_4 ، HNO_3 ، H_2SO_4) والأكسدة عند درجة حرارة عالية.

٢. الهضم المفتوح:

- يتم في وعاء كوارتز مفتوح فوق مصدر حرارة، باستخدام حمض الكبريتيك و peroxides.

٣. الهضم المغلق:

- يتم في أنظمة مغلقة، بضغط ودرجة حرارة مرتفعة، لتحليل العينات بشكل فعال أكثر.

١. الهضم الحمضي (Acid digestion / Wet digestion)

في الهضم الحمضي، يتم تدمير المصفوفة العضوية عن طريق إضافة أحماض معدنية (HNO_3 ، H_2SO_4 ، HClO_4) والأكسدة في درجة حرارة عالية. باستثناء الزئبق، الذي يتميز بتقلب شديد، فإن هذه الطريقة مناسبة للتحضير لتحديد جميع المعادن الثقيلة.

للحفاظ على قيم الخلفية (Blank values) منخفضة قدر الإمكان، يجب أن تكون جميع الكواشف المستخدمة في شكل عالي النقاوة (على سبيل المثال، درجة Merck من suprapur).

في أبسط الحالات، يمكن إجراء الهضم في وعاء كوارتز مفتوح فوق مصدر حرارة (الهضم المفتوح - open digestion). في الهضم في أنظمة مغلقة، يتم معالجة العينة بحمض مركز وهضمها عند ضغط ودرجة حرارة مرتفعين. فيما يلي مثال للهضم الرطب المفتوح ومثال للهضم الرطب المغلق.

١.١. الهضم الرطب في نظام مفتوح باستخدام حمض الكبريتيك وببروكسيد الهيدروجين

الكاشف (Reagent)	الصيغة الكيميائية (Chemical Formula)	التركيز (Concentration)
حمض الكبريتيك	H_2SO_4	$w(\text{H}_2\text{SO}_4)=96\%$
محلول بيروكسيد الهيدروجين	H_2O_2	$w(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$

الإجراء (Procedure)

(١) يُوضع ١٠ mL من العينة أو ٢ g من المادة الصلبة في ورق كيلدال مصنوع من الكوارتز.

(٢) يُضاف ٦ mL من حمض الكبريتيك (H_2SO_4).

(٣) يُترك الحمض يتفاعل مع العينة لبعض الوقت، خاصة للعينات الصلبة، قبل التسخين.

- ٤) يُسخن الدورق باستخدام لوح تسخين أو موقد بنسن (Bunsen).
- ٥) عند ظهور تلون بني أو تصير المادة الصلبة سائلة، يُضاف بيروكسيد الهيدروجين تدريجياً حتى يصبح محلول الهضم صافياً وخالياً من اللون، مع ظهور أبخرة حمض الكبريتيك مرة أخرى.
- ٦) مدة الهضم تتراوح عادة بين ٢٠ و ٤٠ دقيقة، حسب نوع المصفوفة.
- ٧) بعد انتهاء الهضم، يُمكن تكميل المحلول إلى ٥٠ mL في دورق حجمي.

١.٢. الهضم الرطب في نظام مغلق

الكاشف (Reagent)	الصيغة الكيميائية (Chemical Formula)	التركيز (Concentration)
حمض النيتريك	HNO ₃	w(HNO ₃)=65%
محلول بيروكسيد الهيدروجين	H ₂ O ₂	w(H ₂ O ₂)=30%

الإجراء (Procedure)

- ١) يُعالج حوالي ٠.٥ g من العينة باستخدام ٥ mL من حمض النيتريك المركز و ٢ mL من بيروكسيد الهيدروجين.
- ٢) يُغلق وعاء الهضم بإحكام، ويُدخل في جهاز الهضم بالموجات الميكروية (مثل أجهزة CEM).
- ٣) يُشغل الجهاز ببرنامج حراري يتم التحكم فيه بالضغط، للسماح بعملية هضم فعالة تحت الضغط.
- ٤) بعد الانتهاء، يُكمل المحلول إلى ٥٠ mL في دورق حجمي.
- مساوي هضم الضغط: يتمثل العيب في أن المصفوفة العضوية عادة لا يتم تدميرها بالكامل، وقد تتطلب معالجة لاحقة، مثل الهضم بالأشعة فوق البنفسجية (UV-digestion).

١.٣. الهضم بالأشعة فوق البنفسجية (UV-digestion)

يوصى بهذا الهضم فقط للعينات الخفيفة التلوث وكخطوة معالجة لاحقة لمحاليل الهضم الرطب. وهو مناسب بشكل خاص لهضم عينات المياه (لا تتطلب مياه الصنبور عادة الهضم، ولكن يمكن تحليلها كهروكيميائياً مباشرة).

الأجهزة (Instruments)	الكواشف (Reagents)
جهاز هضم بالأشعة فوق البنفسجية، مثل 705 UV Digester (Metrohm Ltd.)	- حمض الهيدروكلوريك (HCl)، w(HCl) = 30%
-	- بيروكسيد الهيدروجين (H ₂ O ₂)، w(H ₂ O ₂) = 30%

الإجراء (Procedure)

- ١) يُملأ ١٠ mL من عينة الماء في أنبوب تفاعل من الكوارتز المخصص للجهاز.
- ٢) يُضاف ١٠٠ µL من بيروكسيد الهيدروجين لتدمير المركبات العضوية بشكل فعال.

٣) يُشغل الجهاز لمدة حوالي ساعتين، مع مراقبة الأداء، أو يُقلّل الزمن بإضافة ١٠ μL من حمض الهيدروكلوريك المركز (٣٠%) لزيادة كفاءة التدمير.

الملاحظات:

.....

.....



٢٣.٧ تجارب استخدام الفولتامترية بالانتزاع المصعدي لتحديد المعادن الثقيلة في مياه الشرب وعينات الخشب

EXPERIMENT USING ANODE STRIPPING VOLTAMMETRY TO DETERMINE HEAVY METALS IN DRINKING WATER AND WOOD SAMPLES

طبيعة المهمة (Nature of the task)

- تحديد اعتماد ارتفاع القمة على زمن الترسيب (Deposition Time) وجهد الترسيب (Deposition Potential) لمُزيل استقطاب معين. استخدام الفولتامترية بالانتزاع لتحديد تركيز المعادن الثقيلة (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) في عينة مياه شرب وعينات خشب بعد إجراء هضم مناسب.
- دراسة تأثير زمن الترسيب وجهد الترسيب على ارتفاع القمة في القياس الكهروكيميائي.

المبادئ الأساسية

- أ- تعتمد على ترسيب الأيونات المعدنية على قطب مصعد (أنود) عبر تطبيق جهد معين، ثم قياس ارتفاع القمة (Peak Height) بعد فترة ترسيب محددة.
- ب- يُستخدم تأثير زمن الترسيب (Deposition Time) لتجميع الأيونات، وتأثير جهد الترسيب (Deposition Potential) للتحكم في عملية الترسيب.
- ج- يُعد ارتفاع القمة مؤشراً على تركيز المعدن في العينة.

خطوات التجربة (نظرة عامة)

١. تأثير زمن الترسيب (Deposition Time)
 - دراسة العلاقة بين ارتفاع القمة وزمن الترسيب عند جهد معين.
 - زيادة الزمن تؤدي إلى زيادة تراكم الأيونات، مما يرفع من ارتفاع القمة حتى تصل إلى حالة التشبع أو التوازن.
٢. تأثير جهد الترسيب (Deposition Potential)
 - تحديد الجهد الأمثل لترسيب الأيونات بشكل فعال.
 - جهد غير كافٍ يقلل من الترسيب، وارتفاع أكثر من اللازم قد يسبب ترسيبات غير مرغوب فيها أو تداخل.
٣. تحديد تركيز المعادن في مياه الشرب
 - قياس ارتفاع القمة في ظروف محددة، ومقارنتها مع منحنيات قياسية لتحديد التركيز.
٤. تحديد تركيز المعادن في عينات الخشب
 - بعد الهضم المناسب، يتم قياس القيم بنفس الطريقة، وتفسير النتائج.

الكواشف (Reagents)

الكاشف (Reagent)	التركيب (Composition)
محلول منظم خلات pH 4.6	يتكون من حمض الخليك وخلات الصوديوم (كل منهما ٠.١ mol/L).
إلكتروليت داعم (مترابك)	- يتكون من NaCl، وخلات الصوديوم، وحمض الخليك، بكميات محددة لضمان استقرار البيئة الكهروكيميائية

المحاليل القياسية (Standard solutions)	التركيز الأصلي (Original concentration)	تخفيف 1/100	تخفيف 1/1000
من المعادن الثقيلة (Cu^{+2} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+})	1 g/L=1000 ppm	10 mg/L=10 ppm	1 mg/L=1 ppm

ملاحظات هامة للتحضير والتشغيل

- عند التخفيف، يُضاف ٠.١ mL من حمض النيتريك المركز ($w(\text{HNO}_3)=65\%$) ثم يُملأ إلى ١٠٠ mL بالماء المقطر.
- بعد الاستخدام، يُنظف جميع الأواني الزجاجية باستخدام حمض نيتريك مخفف (١٠%) لإزالة أيونات المعادن من جدران الوعاء.
- يُنظف خلية الفولتامترية بشكل دوري لضمان دقة القياسات.

٢٣.٧.١ تجربة تأثير زمن الترسيب (Deposition Time)

الهدف:

- فهم كيف يؤثر زمن الترسيب على التيار الأقصى (Peak Current) في قياس المعادن الثقيلة.
- توضيح أهمية الإثراء (Enrichment) لزيادة الحساسية في التحليل الكهروكيميائي.

الإعداد:

- يُستخدم محلول قياس مكون من ٢٠ mL منظم خلات + ٢٠ µL من محلول رصاص قياسي بتركيز ١ g/L (أي ١٠٠٠ ppm).
- يُغير زمن الترسيب (Deposition time) بين ٣٠ ثانية و ٢٤٠٠ ثانية (٤٠ دقيقة).
- يُسجل التيارات القمة (Peak Currents) لكل زمن ترسيب.
- ارسم بيانا لتيارات القمة (Peak currents) التي تم الحصول عليها كدالة لـ زمن الترسيب.



الشكل ١. إعدادات الجهاز

التمرين (Exercise)

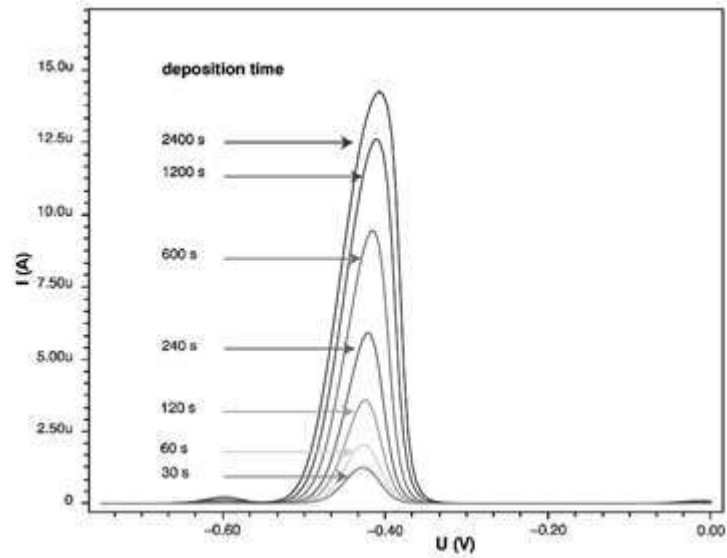
- ما هو التأثير الملاحظ؟
- **الجواب المحتمل:** مع زيادة زمن الترسيب، تزداد التيارات القمة بشكل ملحوظ، مما يعكس تراكم كمية أكبر من الأيونات على القطب، وبالتالي زيادة الحساسية.

نتائج التجربة

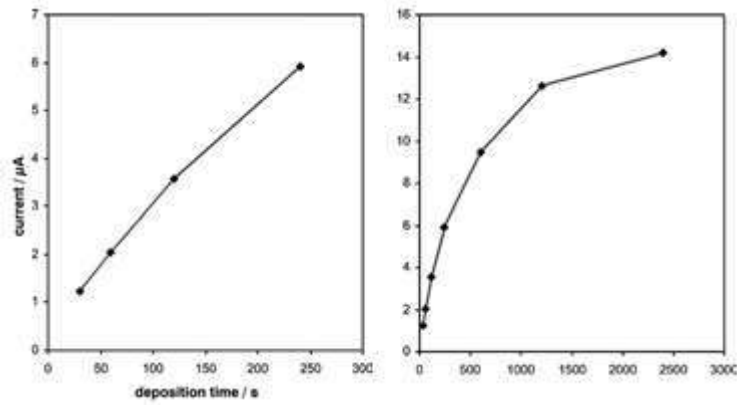
تأثير زمن الترسيب على ارتفاع القمة في الفولتامترية بالانتزاع المصعدي (DPASV)

- **مبدأ:**
- يعتمد ارتفاع القمة على زمن الترسيب. وعند أزمنة ترسيب قصيرة، يكون الارتفاع خطياً مع الزمن، مما يعكس تراكم المعدن على القطب.
- عند أزمنة أطول، يتشكل ملغم (amalgam) داخل الزئبق، مما يقلل من زيادة التراكم ويحد من ارتفاع القمة.

اعتماد ارتفاع القمة على زمن الترسيب:



شكل 2: الفصل المصعدي للرصاص بعد أزمنة ترسيب مختلفة في تقنية DPASV.



شكل 3: اعتماد ارتفاع القمة على زمن الترسيب.

مع أزمنة الترسيب القصيرة والتراكيز المنخفضة للمعدن، يظهر ارتفاع القمة اعتماداً خطياً على زمن الترسيب (المنحنى الأيسر). مع أزمنة الترسيب الأطول والتراكيز العالية للمعادن، فإن المحتوى المتزايد من الملغم (amalgam) داخل الزئبق يعمل على مقاومة المزيد من الإثراء.

- النتيجة:

- زيادة زمن الترسيب تؤدي إلى زيادة حساسية الكشف حتى نقطة التشبع، حيث يبدأ التداخل في الحد من التراكم.

الملاحظات:



٢٣.٧.٢ تجربة تأثير جهد الترسيب (Deposition Potential)

الهدف:

- دراسة كيف يؤثر جهد الترسيب على ارتفاع القمة في قياس المعادن، مع تثبيت زمن الترسيب عند ١٨٠ ثانية.
- تحديد الشروط المثلى للتحليل الكمي.

الإعداد:

- يُغير جهد الترسيب بين القيم: -٠.٢، -٠.٣٥، -٠.٤، -٠.٤٢٥، -٠.٤٣٧، -٠.٤٥، -٠.٤٦٢، -٠.٤٧٥، -٠.٥، -٠.٥٥، -٠.٦، -٠.٧ فولت. و يُستخدم زمن ترسيب ثابت قدره ١٨٠ ثانية، مع خطوة جهد زمنها ٠.٥ ثانية.

التمرين:

- ارسم علاقة بين ارتفاعات القمة (Peak Heights) و جهد الترسيب.

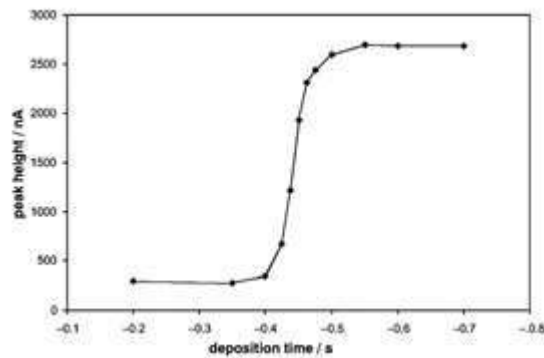
- الأسئلة:

-كيف تفسر النتيجة؟

- **تفسير محتمل:** عند جهد معين، يكون الترسيب أكثر كفاءة، مما يؤدي إلى ارتفاع القمة. جهد أكثر سلبية قد يزيد من ترسيب الأيونات حتى نقطة معينة، بعدها قد تتداخل العمليات الأخرى أو يختل التوازن، مما يقلل من التيار.
- ما هو الاستنتاج المهم لتحليل كميات المعادن؟
- تحديد جهد الترسيب الأمثل الذي يحقق أعلى التيارات دون تدخل، لضمان دقة وموثوقية النتائج في التحليل الكمي.

نتائج التجربة : تأثير جهد الترسيب على قمة أكسدة الرصاص (Pb)

- **مبدأ:** يتغير ارتفاع قمة أكسدة الرصاص مع تغير جهد الترسيب، وتُعرف القيم المثلى عند جهد معين (حوالي -١٠٠ mV).



شكل ٤: اعتماد ارتفاع القمة في أكسدة الرصاص على جهد الترسيب (مخطط استقطابي كاذب -

(Pseudopolarogram).

يُعرف الاعتماد الموضح هنا باسم **المنحنى الاستقطابي الكاذب (pseudopolarographic curve)**. يُميّز الحد الأقصى للزيادة في ارتفاع القمة **الجهد الشكلي (potential formal)** لنظام الأكسدة والاختزال Pb^{2+}/Pb في الإلكتروليت المستخدم. ومن الواضح أن ارتفاعات القمة عند -100 mV (جهد أكثر سلبية) من جهد القمة تفترض قيمة لا تنمو أكثر. لن تؤدي أي إزاحة أخرى في جهد الترسيب إلى تحسين حساسية تحديد الرصاص.

- النتيجة:

- عند جهد -100 mV ، تصل القمة إلى أقصى ارتفاع، وهو الجهد الأمثل للكشف عن الرصاص.
- أي تغييرات بعد ذلك لن تحسن الحساسية، وتجنب الإزاحات الزائدة يعزز الدقة.

٣٣.٧.٣ تجربة تحديد تركيز الزنك والكاديوم والرصاص والنحاس في عينات مياه الشرب

الهدف:

- قياس تراكيز المعادن الثقيلة (Cu^{+2} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) في عينات مياه الشرب، خاصة تلك التي تتعرض للتلوث من الأنابيب القديمة أو بعد فترات طويلة من الثبات.
- استخدام طرق المعايرة الدقيقة لتحديد التركيزات بشكل موثوق.

خطوات التجربة:

١. تحضير العينة:

- ترشيح العينات، ثم الهضم بالأشعة فوق البنفسجية (UV digestion) لتحطيم المركبات العضوية وإطلاق الأيونات المعدنية.

٢. إعداد محلول القياس:

- يُخلط 10 mL من العينة مع 10 mL من محلول منظم خلات، ثم يُزال الغازات من المحلول لمدة 300 ثانية لضمان استقرار الحالة.

٣. التسجيل الفولتامترية:

- تسجيل مخطط فولتامetri للمحلول باستخدام إعدادات الجهاز (شكل ٥).

٤. الإضافات القياسية:

- إضافة $50\text{ }\mu\text{L}$ من محاليل قياسية تحتوي على معادن محددة بتركيز معروف (مثل 10 mg/L للزنك، 1 mg/L للرصاص والكاديوم، 1 mg/L للنحاس).
- تسجيل مخططات فولتامترية بعد كل إضافة، واستخدام التيارات القمة لتقدير التركيزات.

٥. تحديد جهود القمة (Peak potentials):

- تحديد الجهود التي تظهر فيها القمم للمعادن الأربعة، والتي تُستخدم لاحقاً في التحليل الآلي.



شكل (٥): اعدادات الجهاز

التمرين:

لماذا يتم استخدام طريقة الإضافة القياسية (Standard Addition Method) بدلاً من منحنى المعايرة؟

الجواب:

- التعقيد في عينات المياه:

- مياه الشرب قد تحتوي على ملوثات وأيونات أخرى تؤثر على القياس، مما يسبب تداخلات في استجابة الجهاز.

- تداخل العوامل البيئية والكيميائية:

- مكونات العينة يمكن أن تتفاعل بطريقة تؤثر على تشكيل الترسبات أو على التوصيل الكهربائي، مما يغير

استجابة التحليل الكهروكيميائي.

- حساسية ودقة أعلى:

- طريقة الإضافة القياسية تتيح تصحيح تأثير أي تداخلات أو تغيرات غير معروفة في العينة، حيث تُستخدم

القياسات داخل العينة نفسها لتحديد التركيز بدلاً من الاعتماد على منحنى معايرة خارجي.

- التحكم في ظروف العينة:

- تقلل من أثر التباين بين عينات مختلفة، حيث يتم حساب التركيز بناءً على التغير في التيارات القمية بعد الإضافات

القياسية.

باختصار:

- طريقة الإضافة القياسية تعطي نتائج أدق وأوثق عند تحليل عينات ذات طبيعة معقدة أو غير نقية، حيث تضمن أن

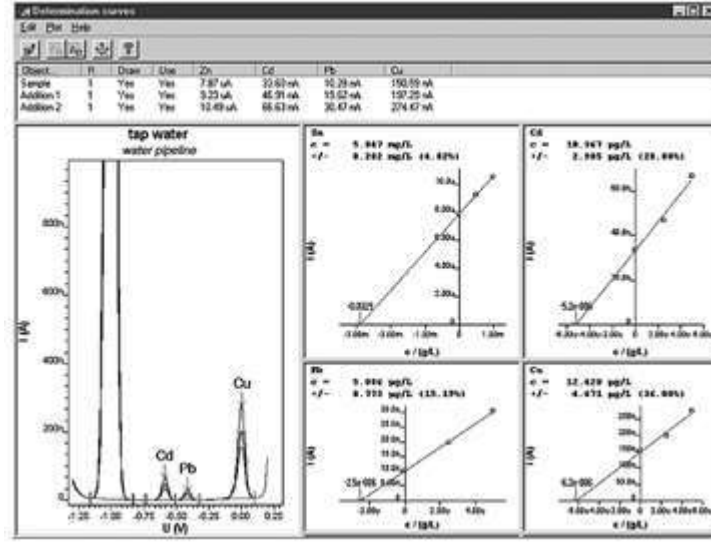
القياس يعكس الظروف الفعلية للعينة بشكل مباشر، مما يقلل من أخطاء التداخلات أو التغيرات غير المتوقعة في

العينة.

نتائج تجربة تحديد تراكيز المعادن في مياه الشرب

- النتائج:

- الزنك: ٦ mg/L (يتجاوز الحد المسموح به في لوائح مياه الشرب الألمانية، وهو 5 mg/L).
- الكاديوم: ١٠ µg/L (مقارب لحد التوجيه 5 µg/L، مما يدل على تلوث محتمل).
- الرصاص: 5 µg/L (أقل من الحد الأقصى المسموح به، 40 µg/L).
- النحاس: 12 µg/L، وهو أعلى من مستوى التوجيه ٣ mg/L، لكن يُلاحظ أن مستوى التوجيه أعلى بكثير من القياس (مقارنة بين µg و mg).



شكل ٦: تحديد الرصاص والنحاس والكاديوم والزنك في عينة ماء.

تم أخذ عينة الماء التي تم فحصها من خط أنابيب بحد أدنى من التدفق.

- ملاحظات:

- النتائج تُقارن مع لوائح مياه الشرب، وتُظهر أن بعض المعادن تتجاوز الحدود المسموح بها، مما يشير إلى ضرورة اتخاذ إجراءات تصحيحية.

خلاصة المبادئ الأساسية المستفادة:

- التحليل الكهروكيميائي بالانتزاع المصعدي (DPASV):
- يعتمد على ترسيب المعادن على القطب ثم قياسها كهربائياً.
- حساس جداً ويُستخدم لتحديد تراكيز المعادن بكميات صغيرة جداً (حتى في نطاق µg/L).
- تأثير زمن الترسيب: زيادة زمن الترسيب يزيد من التراكم، لكن مع حد معين حيث يصبح التداخل ملحوظاً.
- تأثير جهد الترسيب: تحديد الجهد المثالي يُحسن الحساسية ويقلل من التداخلات غير المرغوب فيها.

٢٣.٧.٤ تجربة تحديد تركيز الكاديوم والرصاص والنحاس في عينات الخشب

يمكن استخدام تركيز المعادن الثقيلة في أنظمة التحقيق البيولوجي للكشف عن التلوث البيئي. يصبح هذا الكشف صعباً إذا كان يجب تقييم التلوث البيئي بأثر رجعي. يتطلب مثل هذا التحليل عينات مناسبة تكون طويلة الأجل قدر الإمكان، وتحتوي على مناطق نمو سنوية أو موسمية، وترتبط بموقع محدد.

في الماضي، أُجريت دراسات لتأريخ الأشجار (dendrochronological studies) حول تراكيز المعادن الثقيلة الموجودة في الأشجار، حيث أن الأشجار التي تنمو في هذه خطوط العرض لديها مناطق نمو سنوية (حلقات سنوية) يمكن التعرف عليها بوضوح. ومع ذلك، تم تقييم النتائج التي تم الحصول عليها حتى الآن بطرق مختلفة جداً من قبل المؤلفين الأفراد.

السؤال الرئيسي هو: هل جميع أنواع الأشجار مناسبة بالقدر نفسه لاستخدامها كأجهزة رصد للتحليل بأثر رجعي، أم أنه يمكن استخدام أنواع معينة فقط من الأشجار؟ إذا كانت جميع أنواع الأشجار مناسبة بالقدر نفسه، فيجب أن تكون أنماط توزيع المعادن الثقيلة في حلقاتها السنوية متشابهة عند فحص الأشجار من موقع واحد.

بعد خطوة تحضير عينة مناسبة، يمكن تحديد تراكيز الكاديوم، والرصاص، والنحاس عن طريق الفولتامترية بالانتزاع المصعدي. يتم الحصول على نمط التوزيع عن طريق رسم التراكيز (التي تُنسب إلى المادة الجافة - dry substance) مقابل الزمن.

تحضير العينة (Sample preparation)

عادةً ما يتم أخذ مقاطع عرضية كاملة من الأشجار الساقطة، وتُستخدم مثاقب النمو (growth drills) لأخذ عينات من شجرة حية. يمكن تحديد عمر الأشجار عن طريق عد الحلقات السنوية.

حيثما أمكن، يتم فصل الحلقات السنوية الفردية باستخدام إزميل من الكروم-فاناديوم. إذا كانت الحلقات السنوية رقيقة جداً، يتم دمج عدة حلقات (بعد أقصى خمس حلقات) لتعطي عينة واحدة. يتم تقطيع الحلقات بشكل خشن ثم طحنها في مطحنة للحصول على مسحوق ناعم.

نوصي بإخضاع عينات الخشب للهضم الرطب (wet digestion) في جهاز هضم بالموجات الميكروية كما هو موضح أعلاه، باستخدام مزيج من حمض النيتريك وبيروكسيد الهيدروجين؛ ويتبع ذلك التحليل الضوئي بالأشعة فوق البنفسجية (UV-photolysis).

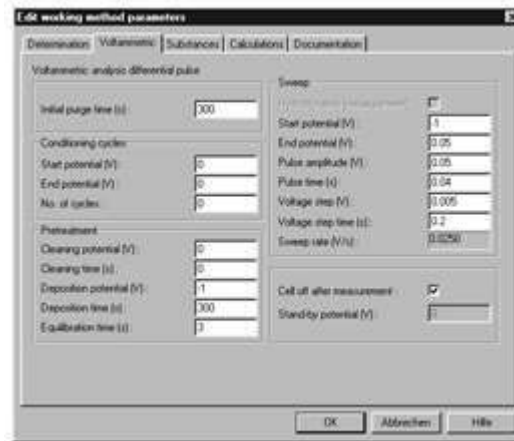
الإجراء (Procedure)

نظراً لأن تراكيز المعادن الثقيلة المذكورة أعلاه في عينات الأشجار تكون عادةً في نطاق أجزاء في المليون (ppm)، ولأن مواقع جهود القمة معروفة مسبقاً، فإنه ليس من الضروري عادةً إجراء تحقيق أولي في وضع الاستكشاف

(Exploratory mode).

ضع محلول القياس في وعاء الفولتامترية واستخدم المعاملات التالية (شكل ٧):

محلول القياس (Measuring solution) ٩ mL محلول الهضم + ٩ mL إلكتروليت داعم



شكل ٧: إعدادات الجهاز.

خطوات التحضير والتحليل:

١. جمع العينات:

- مقاطع عرضية من الأشجار الميتة أو الحية، مع تحديد عمرها عن طريق عد الحلقات السنوية.

٢. تحضير العينات:

- فصل الحلقات السنوية باستخدام أدوات خاصة (مثل إزميل من الكروم-فاناديوم).
- إذا كانت الحلقات رقيقة جدًا، يتم دمج عدة حلقات (حتى خمس حلقات) لضمان توفر كمية كافية للتحليل.
- طحن العينات وتحويلها إلى مسحوق ناعم.

٣. الهضم والتحليل:

- إجراء هضم رطب باستخدام مزيج من حمض النيتريك وبيروكسيد الهيدروجين، باستخدام جهاز هضم بالموجات الميكروية.
- يتبع ذلك التحليل الضوئي بالأشعة فوق البنفسجية (UV-photolysis) لزيادة الدقة.

تحليل المعادن:

- قياس تراكيز الكاديوم، الرصاص، والنحاس باستخدام الفولتامترية بالانتزاع المصعدي.
- رسم توزيع التراكيز مقابل الزمن (أي عمر الشجرة) لتحديد الأنماط التاريخية للتلوث.

السؤال الرئيسي:

هل جميع أنواع الأشجار مناسبة كمؤشرات أثر رجعي للتلوث؟

- الإجابة المحتملة:

- ليست كل الأنواع مناسبة بنفس القدر، إذ تختلف معدلات تراكم المعادن والتفاعلات الكيميائية بين الأنواع والأشجار.
- يجب أن تكون الأنماط في توزيع المعادن في حلقاتها السنوية متشابهة عند فحص الأشجار من الموقع نفسه، لضمان موثوقية النتائج.
- لذلك، يفضل استخدام أنواع معينة من الأشجار ذات الحلقات الواضحة والتراكم الثابت لضمان نتائج موثوقة.

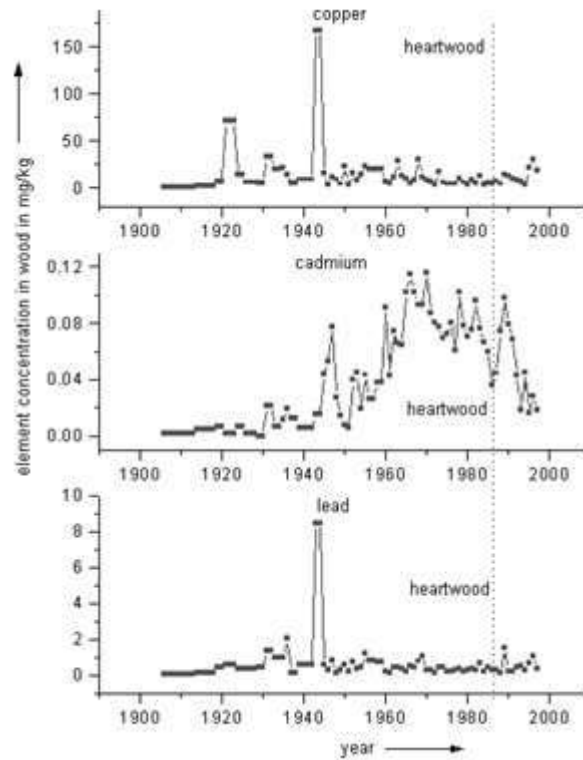
- تقييم نتائج التحليل:

- المقارنة مع اللوائح المحلية والدولية ضرورية لتحديد مدى التلوث، واتخاذ الإجراءات المناسبة.

نمط التوزيع الشعاعي (Radial distribution pattern) للكاديوم، الرصاص، والنحاس في شجرة بلوط (عمرها ٩٢ عاماً)

تحليل نتائج عينة الخشب (الخلاصة)

يوضح هذا المخطط (شكل ٦.٨) تطبيق الفولتامترية بالانتزاع المصعدي في التحليل بأثر رجعي (retrospective analysis). يتم تمثيل تركيز المعدن (عادةً بوحدة mg/kg من المادة الجافة) على المحور الرأسي، مقابل تاريخ تكوّن حلقة النمو (الزمن أو العمر) على المحور الأفقي.



شكل ٨: مثال على نمط التوزيع الشعاعي للكاديوم، الرصاص، والنحاس في شجرة بلوط (عمرها ٩٢ عاماً)

(^a2 years' old) (A. Widmann, thesis, Ernst Moritz Arndt University, Greifswald, 2000)

ملاحظات تفسيرية (لتفسير الشكل):

- الرصاص (Pb - Lead): غالباً ما يظهر تركيزه ارتفاعاً ملحوظاً في الحلقات الحديثة (سنوات النمو الأخيرة)، وهو ما يعكس التلوث البيئي الحديث الناتج عن مصادر مثل عوادم السيارات (التي كانت تحتوي على الرصاص) أو الانبعاثات الصناعية.
- النحاس (Cu - Copper): يميل إلى إظهار تباين أقل أو نمط مختلف، حيث يمكن أن يتأثر بخصائص التربة أكثر من التلوث الجوي المباشر، أو قد يكون نقله داخل الشجرة أكثر تعقيداً.
- الكاديوم (Cd - Cadmium): يظهر أنماطاً تتأثر غالباً بالامتصاص من التربة أو تراكمه على المدى الطويل.

يتم استخدام مثل هذه المنحنيات لتقييم تاريخ التلوث البيئي للمنطقة التي نمت فيها الشجرة.

المراجع References

1. Neeb, R. (1969). *Inverse Polarographie und Voltammetrie*. Berlin: Akademie-Verlag.
2. Tout, R. E., & Gilboy, W. B. (1977). In J. Fletcher (Ed.), *Dendrochronologie in Europe, Symposium, Greenwich, July 1977* (pp. 343–350).
3. Bock, R. (1984). *Methoden der Analytischen Chemie* (Vol. 2). Weinheim: Verlag Chemie.
4. Budna, K. W., & Knapp, G. (1979). *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, 294, 122.
5. Würfels, M., Jackwerth, E., & Stoeppler, M. (1984). *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, 317, 458–461.
6. Neubert, B., Schäfer, J., & Weichbrodt, G. (1988). *Labor Praxis*, 12, 956–970.
7. Markert, B. (1993). *Plants as Biomonitors*. Weinheim: Verlag Chemie.
8. Bargagli, R. (1998). *Trace Elements in Terrestrial Plants*. Berlin: Springer-Verlag.
9. Würfels, M., & Jackwerth, E. (1985). *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, 322, 354–358.
10. Kotz, L., Kaiser, G., Tschöpel, P., & Tölg, G. (1972). *Zeitschrift für Analytische Chemie*, 260, 207–209.
11. Knapp, G., Sadjadi, B., & Spitzzy, H. (1975). *Zeitschrift für Analytische Chemie*, 271, 275–278.
12. Knapp, G. (1991). *Mikrochimica Acta (Vienna)*, II, 445–455.

الملاحظات:



٢٣.٨ تحليل المعادن في المياه باستخدام تقنية قياس الجهد الكهربائي للتجريد الأنودي (ASV)

Anodic Stripping Voltammetry (ASV)

3130 METALS BY ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY

المرجع : الطريقة القياسية رقم (3130)

1. المقدمة (Introduction)

تقنية **Anodic Stripping Voltammetry (ASV)** تُعد واحدة من أكثر تقنيات تحليل المعادن حساسية، حيث تفوق **Electrothermal Atomic Absorption Spectroscopy** بمقدار ١٠ إلى ١٠٠ مرة لبعض المعادن، مما يسمح بالكشف عن المعادن بتركيزات تصل إلى **nanogram-per-liter**.

مزايا التقنية

- لا تتطلب استخراج أو تركيز العينة مسبقاً. وغير مدمرة للعينات.
- تسمح بالتحليل المتزامن لعدة معادن باستخدام أجهزة منخفضة التكلفة.

عيوب التقنية

- تقتصر على المعادن القادرة على تكوين ملغم مع **Mercury Electrode**.
- تستغرق وقتاً أطول من الطرق الطيفية.
- يمكن أن تؤثر التداخلات والحساسية العالية على دقة النتائج.
- تتطلب خبرة متقدمة لتجنب الأخطاء الناتجة عن التداخلات والتلوث الخلفي.

٢٣.٨.١ تحديد الرصاص، الكاديوم، والزنك (Determination of Lead, Cadmium, and Zinc)

3130 B. Determination of Lead, Cadmium, and Zinc

المرجع : الطريقة القياسية رقم (3130 B)

1. المقدمة (Introduction)

أ. المبدأ (Principle)

تعتمد تقنية **ASV** على خطوتين رئيسيتين:

١. التركيز المسبق: **(Preconcentration Step)** يتم اختزال أيونات المعادن عند **Negative**

Potential وتركيزها داخل **Mercury Electrode**، مما يزيد من تركيزها بمقدار 100 إلى ١٠٠٠ مرة مقارنة بتركيزها في المحلول الأصلي.

٢. **خطوة التجريد: (Stripping Step)** يتم تطبيق **Positive Potential Scan**، مما يؤدي إلى أكسدة المعادن بسرعة، حيث تكون شدة التيار المتولدة متناسبة مع تركيز المعدن.

ب. حدود الكشف والنطاق العملي (Detection Limits and Working Range)

تعتمد حدود الكشف (**Detection Limit**) على عدة عوامل مثل:

- نوع المعدن - زمن الترسيب (**Deposition Time**) - معدل التحريك (**Stirring Rate**).
- درجة الحموضة (**Solution pH**).
- نوع **Working Electrode** المستخدم، سواء **Hanging Mercury Drop Electrode** أو **Thin Mercury Film Electrode (TMFE)**.

خصائص بعض المعادن:

- يتم تركيز **Cadmium, Lead, Zinc** بكفاءة نظرًا لقابليتها العالية للذوبان في **Mercury Electrode**، مما يجعل حدود كشفها منخفضة جدًا ($<1 \mu\text{g/L}$).
- زيادة **Deposition Time** ومعدل التحريك تؤدي إلى تركيز أعلى وخفض حدود الكشف.
- الحفاظ على **Ionic Strength** ثابت بإضافة **Electrolyte** عالي التركيز.
- ضبط **pH** بإضافة **Buffer** مناسب.

اختيار القطب العامل: (**Working Electrode**)

- **HMDE**: مناسب لتحليل تراكيزات $1 \mu\text{g/L}$ (إلى 10mg/L)
- **TMFE**: الأفضل عند تراكيزات أقل من $1 \mu\text{g/L}$

ج. التداخلات (Interferences)

تشمل التداخلات الشائعة:

١. تكوين مركبات بين-فلزية: (**Intermetallic Compound Formation**)

تشكل عند وجود تراكيز عالية من معادن معينة معًا، مثل:

▪ **Zinc** مع **Cobalt, Nickel**

▪ **Cadmium, Zinc** مع **Copper, Silver, Gold**

- يؤدي ذلك إلى تقليل أو تغيير مواضع **Stripping Peaks** أو ظهور قمم إضافية.
- الحلول الممكنة:

- استخدام **HMDE** بدلاً من **TMFE** عند تراكيز أعلى من $1 \mu\text{g/L}$.
- تطبيق **Preconcentration Potential** يكفي لاختزال المعدن المطلوب فقط دون المعادن المتداخلة. وتقليل زمن **Preconcentration** وزيادة **Pulse**

Modulation (50 mV) في مرحلة **Stripping**.

٢. تداخل القمم التحليلية: (**Overlapping Stripping Peaks**)

- يمكن فصل القمم المتداخلة عن طريق اختيار **Buffer** و **Electrolyte** مناسبين.
- إذا كان الاهتمام بأحد المعادن فقط، يمكن إلغاء التداخل باستخدام **Selective Complexation** مع **EDTA**.

- استخدام **Preconcentration Potential** يمكن أن يضمن ترسيب المعدن المطلوب دون المعدن المتداخل.
- طريقة **Medium Exchange** يتم **Preconcentration** في المحلول الأصلي، ولكن **Stripping** يتم في محلول مختلف لتغيير مواضع القيم المتداخلة.
- ٣. تداخل المواد العضوية (**Adsorption of Organics**) والتعقيد الكيميائي: (**Complexation**)
 - حل هذه التداخلات يتطلب إزالة المواد العضوية عبر تحليل العينة بـ **High-Purity Acids** وفق **Section 3030**.
 - استخدام إضافات معيارية (**Standard Additions**) للكشف عن تأثير التداخلات.
 - تحليل محلول خالٍ من المعادن ذو **Matrix** مماثل للعينة قبل وبعد إضافة قياسات معيارية.
 - إذا اختلفت **Stripping Current Slopes** بين العينة والمحلول المرجعي، يجب إعادة تحليل العينة بتقنيات إضافية.
- ٤. اختيار نوع الموجة في تقنية التجريد: (**Stripping Waveform Selection**)
 - يتم استخدام **Square-Wave Stripping** بدلاً من **Differential-Pulse Stripping** لتقليل تأثيرات **Adsorption Currents**.

2. الأجهزة والمعدات (Apparatus)

أ. محلل كهروكيميائي (Electrochemical Analyzer)

Anodic Stripping Voltammetry (ASV) يستخدم في
على **Three-Electrode Potentiostat**، والذي يتحكم بدقة في الجهد المطبق على **Working Electrode**
بالنسبة إلى **Reference Electrode**، بالإضافة إلى جهاز حساس لقياس التيار.

خصائص المحلل الكهروكيميائي:

- يوفر **Potential Pulses** بمدى واسع من السعات والترددات.
- يدعم عدة **Scan Rates** ونطاقات قياس التيار.
- الأجهزة المتقدمة توفر **توقيت آلي، تطهير بالغاز، وتحريك تلقائي للعينة.**
- مزايا معالجة البيانات:
 - (تنقية المنحنيات) Curve Smoothing. و (تصحيح خط الأساس) Baseline Correction.
 - (إزالة الخلفية) Background Subtraction.

أنواع موجات التجريد: (Stripping Waveforms)

Differential Pulse ASV (DPASV):

- تتكون من سلسلة نبضات فوق منحدر جهد خطي.
٢. **Square Wave ASV (SWASV):**
- تتكون من سلسلة نبضات فوق شكل **Staircase Potential**.
 - أسرع بعشر مرات وأكثر حساسية مقارنة بـ **DPASV**.
 - معظم الأجهزة التجارية تدعم كلا النوعين من موجات التجريد.

ب. الأقطاب والخلايا الكهروكيميائية (Electrodes and Cell)

تتكون الدائرة الكهروكيميائية من:

• Working Electrode القطب العامل:

- Thin Mercury Film أو Hanging Mercury Drop Electrode (HMDE) Electrode (TMFE)

- يجب أن يكون HMDE قادرًا على تكوين قطرات زئبق بأحجام مضبوطة بدقة.
- يتم التحكم في القطرات باستخدام:

▪ Static Mercury Drop Electrode

▪ Controlled Growth Mercury Drop Electrode

▪ Kemula-Type Electrode

- يجب استخدام Drop Kocker لإزالة القطرة القديمة قبل تكوين أخرى جديدة.
- عند الحاجة إلى أدنى حدود كشف، يفضل استخدام TMFE، حيث يتم طلاء قرص Glassy

Carbon بطبقة زئبق أثناء Preconcentration.

• Reference Electrode القطب المرجعي:

- Silver/Silver Chloride أو Saturated Calomel Electrode (SCE)

Electrode (Ag/AgCl).

• Auxiliary Electrode القطب المساعد:

- سلك من Platinum.

• خلية التحليل: (Electrochemical Cell)

- يفضل أن تكون مصنوعة من Fused Silica أو TFE لتقليل Adsorption والتفاعلات غير المرغوبة.
- مزودة بغطاء يضمن التثبيت الدقيق للأقطاب وأنابيب تطهير الغاز.
- يحتوي الغطاء على فتحة إضافية لإضافة المعايير القياسية.
- معظم HMDE التجارية تأتي مع Electrolytic Cell وأقطاب مرجعية ومساعدة، بالإضافة إلى أنابيب تطهير الغاز.

• آلية التحريك: (Stirring Mechanism)

- يجب أن يكون ثابت السرعة لضمان نقل كتلي متساوٍ للعينة والمعايير القياسية.
- يفضل وضع الخلية في بيئة ذات درجة حرارة ثابتة أو استخدام Constant-Temperature

.Water Bath

ج. جهاز إزالة الأكسجين (Oxygen-Removal Apparatus)

لماذا؟ الأكسجين يسبب تداخلات في التحليل الكهروكيميائي.

كيفية الإزالة؟ يتم طرده من المحلول عن طريق تطهيره بغاز Nitrogen (N₂) أو Argon (Ar).

مكونات جهاز إزالة الأكسجين:

- أنبوبان لإدخال الغاز عبر غطاء الخلية:
- ١. أنبوب يمتد داخل المحلول لإزالة الأكسجين الذائب.
- ٢. أنبوب يطرد الأكسجين من الفراغ فوق سطح المحلول.
- فتحة في الغطاء لخروج الأكسجين والغاز الزائد.

د. جهاز التسجيل (Recording Device)

- إذا لم يكن المحلل مزودًا بنظام رقمي لاكتساب البيانات، يمكن استخدام **XY Plotter** لتسجيل

Stripping Voltammograms.

هـ. المؤقت (Timer)

- إذا لم يكن توقيت **Preconcentration** و **Equilibration Periods** مضبوطًا تلقائيًا بواسطة الجهاز، يجب استخدام **Timing Device** دقيق لضبط الفترات الزمنية المطلوبة بدقة.

و. عجلة التلميع (Polishing Wheel)

- للحصول على سطح أملس جدًا لقطب **Glassy Carbon Disk Electrode**، يجب استخدام

Motorized Polishing Wheel.

٣. الكواشف (Reagents)

تحذير: يجب اتباع ممارسات آمنة للتخلص من المحاليل التي تحتوي على **Mercury**، نظرًا لسميتها العالية.

أ. الماء الخالي من المعادن (Metal-Free Water)

- استخدم **Deionized Water** لتحضير **Standards**، **Electrolytes**، وغيرها.
- يجب أن يكون للماء **Resistivity** لا تقل عن **18 megohm-cm** راجع **Section 1080**

ب. حمض النيتريك (HNO_3 , Nitric Acid)

١. حمض النيتريك المركز عالي النقاوة.
٢. محاليل مخففة:

○ 6N HNO_3

○ $1.6\text{N (10\%)} \text{HNO}_3$

○ 0.01N HNO_3

ج. غاز التطهير (Purging Gas)

- استخدم **Nitrogen (N_2)** أو **Argon (Ar)** عالي النقاوة لإزالة الأكسجين من المحلول قبل مرحلة

Preconcentration.

- إزالة الأكسجين من الغاز:
- مرر الغاز عبر أعمدة **Scrubbing** متسلسلة تحتوي على:

١. **Vanadous Chloride** العمود الأول

٢. **Deionized Water** العمود الثاني

٣. **Buffer** أو **Electrolyte Solution** العمود الثالث

د. المحاليل القياسية للمعادن (Metal Standards)

- تحضير محاليل Stock Solutions تحتوي على 1 mg metal/mL في زجاجات Polyethylene
- يمكن شراؤها تجاريًا أو تحضيرها وفق Section 3111.
- يوميًا، قم بتخفيف Stock Standards بمحلول مماثل للمصفوفة (Matrix) الخاصة بالعينات لضمان دقة القياسات.

هـ. الإلكتروليتات والمحاليل المنظمة (Electrolyte/Buffer Solutions)

اختر أحد المحاليل التالية بناءً على pH المطلوب:

١. Acetate Buffer, pH 4.5:

- قم بإذابة 16.4 g Sodium Acetate ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) في 800 mL Water
- اضبط pH = 4.5 بإضافة Glacial Acetic Acid عالي النقاوة.
- أضف الماء للوصول إلى 1 L.

٢. Citrate Buffer, pH 3:

- قم بإذابة 42.5 g Citric Acid (Monohydrate) في 700 mL Water
- اضبط pH = 3 بإضافة NH_4OH عالي النقاوة. وأضف الماء للوصول إلى 1 L.

٣. Phosphate Buffer, pH 6.8:

- قم بإذابة 24 g NaH_2PO_4 في 500 mL Water
- اضبط pH = 6.8 بإضافة 1N NaOH وأضف الماء للوصول إلى 1 L.

و. الزئبق (Mercury)

- استخدم Triply Distilled Metallic Mercury المتاح تجاريًا لـ Hanging Mercury Drop Electrode (HMDE).

تحذير: أبخرة الزئبق سامة جدًا، استخدمه فقط في منطقة جيدة التهوية.

ز. محلول نترات الزئبق ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) (Mercuric Nitrate Solution)

- لتحضير Thin Mercury Film Electrode (TMFE):

- قم بإذابة 0.325 g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ في 100 mL من 0.01 N HNO_3

ح. محلول القطب المرجعي (Reference Electrode Filling Solution)

- متاح تجاريًا من الشركة المصنعة للأقطاب.

ط. الزنك الملتغم (Amalgamated Zinc)

١. قم بإذابة 2 g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ في 25 mL من HNO_3 المركز، ثم أضف الماء للوصول إلى 250 mL
٢. في وعاء منفصل، قم بتنظيف 50 g Mossy Zinc عن طريق أكسدة سطحه بلطف بـ 10% HNO_3 ، ثم اشطفه بالماء. وأضف محلول $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ إلى الزنك المنظف وحركه باستخدام قضيب زجاجي.
٣. إذا لم تظهر فقاعات صغيرة، أضف كمية صغيرة من 6N HNO_3 .
٤. عندما يصبح الزنك لامعًا وبراقًا، قم بت decant المحلول الفائض وخزن الزنك لاستخدامه لاحقًا في Amalgamation.

٥. اشطف Amalgamated Zinc بالماء جيّدًا وانقله إلى Gas Scrubbing Column.

ي. حمض الهيدروكلوريك (Hydrochloric Acid, HCl)

• استخدم HCl المركز عند الحاجة.

ك. كلوريد الفانادوس (Vanadous Chloride, NH_4VO_3)

١. أضف 2 g Ammonium Metavanadate (NH_4VO_3) إلى 25 mL HCl مركز وسخنه حتى الغليان.

٢. يجب أن يتحول اللون إلى أزرق-أخضر.

٣. أضف الماء للوصول إلى 250 mL.

٤. صب المحلول في Gas Scrubbing Column مع Amalgamated Zinc وقم بتمرير Purging

Gas عبره حتى يصبح المحلول بنفسجيًا شفافًا.

٥. عند تحويل اللون إلى أزرق أو أخضر أو بني، أعد تجديد Vanadous Chloride بإضافة HCl.

ل. محلول السيلكون (Siliconizing Solution)

• يفضل استخدام محاليل تجارية محكمة الإغلاق لـ Siliconizing الأنابيب الشعرية

المستخدمة في Hanging Mercury Drops.

تحذير: تحتوي معظم محاليل السيلكون على CCl_4 ، وهو مادة سامة ومشتبه في تسببها بالسرطان. يجب التعامل معه بحذر، وارتداء القفازات، وتجنب استنشاق الأبخرة.

م. معلقات الألومينا (Alumina Suspensions)

• استخدم معلقات Alumina متاحة تجاريًا بحجم $1\ \mu\text{m}$ ، $0.3\ \mu\text{m}$ ، و $0.1\ \mu\text{m}$.

• يمكن تحضير المعلق بإضافة كمية صغيرة من الماء إلى Alumina Powder.

ن. حمض الهيدروفلوريك (Hydrofluoric Acid, HF, 5%)

• قم بتخفيف 5 mL HF مركز في 100 mL Water بحذر شديد.

س. الميثانول (Methanol)

• يستخدم عند الحاجة ككاشف عضوي.

ع. هيدروكسيد الصوديوم (Sodium Hydroxide, NaOH, 1N)

• استخدم 1N NaOH عند الحاجة لضبط pH في المحاليل المختلفة.

4. الإجراءات (Procedure)

أ. تحضير وتخزين العينات (Sample Preparation and Storage)

• اجمع العينات في زجاجات Polyethylene أو TFE مسبقًا نظيفة ومنقوعة في الحمض.

• أضف 2 mL HNO_3 مركز لكل 1 لتر عينة، وامزج جيّدًا.

• أغلق الزجاجات بإحكام وخرّنها في الثلاجة أو الفريزر حتى وقت التحليل.

ب. تحضير الخلية الكهروكيميائية (Cell Preparation)

• انقع الخلية النظيفة في 6N HNO_3 طوال الليل.

- اشطفها جيدًا بالماء قبل الاستخدام.

ج. تحضير الأقطاب (Electrode Preparation)

١. Hanging Mercury Drop Electrode (HMDE):

- اتبع تعليمات الشركة المصنعة لتنظيف Capillary.
- إذا لم تتوفر تعليمات، استخدم الإجراء التالي:

١. أزل جميع الزئبق من Capillary

٢. قم بسحب المحاليل التالية من خلال Capillary بالترتيب التالي:



Air

٣. جفف Capillary عند 100°C لمدة ساعة واحدة.

٤. قم بـ Siliconizing باستخدام Siliconizing Solution بعد أن يبرد.

٥. بين الاستخدامات، املاً Capillary بـ Mercury نظيف واغمر Tip في

Mercury نظيف.

٦. إذا لم يتمكن Capillary من تعليق قطرة زئبق، أعد التنظيف.

٢. Thin Mercury Film Electrode (TMFE):

- قم بتلميع Glassy Carbon Disks للحصول على لمعان معدني باستخدام Alumina

Suspensions بأحجام $1\ \mu\text{m}$ ، $0.3\ \mu\text{m}$ ، و $0.05\ \mu\text{m}$ تدريجيًا.

- استخدم Motorized Polishing Wheel للحصول على أفضل النتائج.

○ اشطف القرص جيدًا بالماء لإزالة جميع آثار Alumina.

- تحقق من وجود Etching أو Pitting على السطح، وأعد التلميع حسب الحاجة لضمان

ترسيب متكرر ومتجانس لـ Mercury Film.

د. ضبط ظروف الجهاز (Instrumental Conditions)

المتغير (Variable)	القيمة (Value)
Initial Potential	-1.00 V (Pb, Cd); -1.20 V (Zn)
Final Potential	0.00 V
Equilibration Potential	-1.00 V (Pb, Cd); -1.20 V (Zn)
HMDE Drop Size	متوسط (Medium)
TMFE Rotation Rate	2000 rpm
DPASV:	
Pulse Amplitude	25 mV
Pulse Period	0.5 s
Pulse Width	50 ms
Sample Width	17 ms
Scan Rate	5 mV/s
SWASV:	
SW Amplitude	25 mV

المتغير (Variable)	القيمة (Value)
Step Potential	4 mV
Frequency	100 Hz

هـ. إزالة الأكسجين (Deoxygenation)

١. انقل 2 mL من العينة و 3 mL من محلول الإلكتروليت/المحلول المنظم إلى الخلية.
٢. إذا كنت تستخدم TMFE، أضف 10 µL من محلول $Hg(NO_3)_2$.
٣. ضع الأقطاب داخل الخلية وأغلق الغطاء بإحكام.
٤. قم بإزالة الأكسجين عن طريق تمرير غاز تطهير نقي Nitrogen أو Argon لمدة 10 دقائق أثناء التحريك. وبعد إزالة الأكسجين من المحلول، قم بتطهير الفراغ فوق المحلول بـ غاز التطهير النقي واستمر في ذلك طوال مدة التحليل.

و. التركيز المسبق (Preconcentration)

١. إذا كنت تستخدم HMDE، قم بتكوين قطرة زئبق جديدة.
٢. ابدأ مرحلة Preconcentration مع بدء التحريك وضبط التوقيت بدقة.
٣. تأكد من أن زمن Preconcentration ومعدل التحريك ثابتان لكل من العينات والمعايير القياسية.
٤. القيم النموذجية:
 - 120 ثانية لـ TMFE.
 - 2000 rpm لـ TMFE Rotation Rate
٥. بعد تركيز المعدن في Amalgam، أوقف التحريك أو دوران TMFE لمدة 30 ثانية لضمان التوازن.

ز. تقنية التجريد الأنودي (Anodic Stripping)

١. بعد فترة التوازن، ابدأ Anodic Stripping بدون تحريك.
٢. اجعل الجهد المطبق على Working Electrode أكثر إيجابية تدريجيًا مع مرور الوقت.
٣. راقب Stripping Current وقم برسمه مقابل Applied Potential لإنشاء Stripping Voltammograms
٤. استخدم Stripping Peak Current لحساب تركيز المعدن، و Peak Potential لتحديد نوع المعدن.

ح. إضافة المعايير وإعادة التحليل (Standard Addition & Reanalysis)

١. أضف 5 إلى 50 µL من المحلول القياسي وأعد التحليل بدءًا من إزالة الأكسجين.
٢. اضبط حجم المحلول القياسي المضاف بحيث يؤدي إلى زيادة 30-70% في Stripping Peak
٣. إذا لم تكن إضافة 50 µL كافية، استخدم محلول قياسي بتركيز معدني أعلى.
٤. بعد التطهير الأولي للغاز، يمكن تقليل وقت إزالة الأكسجين إلى 1 دقيقة.

٥. الحسابات (Calculations)

احسب تركيز المعدن في العينة الأصلية باستخدام المعادلة التالية:

$$C_o = \frac{C_s \times V_s}{V_o} \times \frac{i_o}{(i_s - i_o)}$$

حيث:

- C_o = تركيز المعدن في العينة (mg/L)
- C_s = تركيز المعدن في المحلول القياسي (mg/L)
- i_o = ارتفاع Stripping Peak في العينة الأصلية.
- i_s = ارتفاع Stripping Peak بعد إضافة المحلول.
- V_o = حجم العينة (mL).
- V_s = حجم المحلول القياسي المضاف (mL).

6. ضبط الجودة (Quality Control)

- اتبع إرشادات Section 3020 فيما يتعلق بـ إضافة المعايير، تحليل العينات المكررة، والفراغات (Blanks) لضمان أفضل النتائج.
- استخدام Blanks ضروري نظراً للحساسية العالية لهذه التقنية.

7. الدقة والتحيز (Precision and Bias)

- يقدم الجدول التالي بيانات الدقة لتحليل عينات ذات مصفوفات مختلفة (Various Matrices).

الجدول (١): دقة تحليل الكاديوم والرصاص والزنك بواسطة ASV

TABLE . PRECISION OF CADMIUM, LEAD, AND ZINC ANALYSIS BY ASV

RSD (%)	Metal Concentration (µg/L)	ASV Mode	Electrode
Pb	Cd		
0.57	0.068	SW	HMDE
2.50	-	SW	HMDE
0.0086	0.0121	DP	TFME
0.032	0.032	DP	TFME
11.8	189	SW	HMDE
11.9	186	DP	HMDE
0.79	0.13	SW	HMDE
74	-	DP	HMDE
47	-	DP	HMDE
46	-	DP	HMDE
60	5.2	SW	TFME

خلاصة

- تقنية ASV توفر تحليلاً دقيقاً وحساساً للمعادن الثقيلة مثل Lead, Cadmium, Zinc، لكنها تتطلب خبرة متقدمة بسبب التداخلات الكيميائية وتأثيرات Background Contamination يمكن تحسين

حساسية التحليل وضبط حد الكشف عبر اختيار القطب المناسب، ضبط pH، وإضافة Buffer

و Electrolyte ملانمين.

- يتطلب تنفيذ تقنية ASV أجهزة متخصصة تشمل محلل كهروكيميائي متقدم، أقطاب كهروكيميائية عالية الدقة، خلايا مقاومة للتداخلات، آلية تحريك دقيقة، وأجهزة لإزالة الأكسجين. هذه المعدات تضمن تحقيق حدود كشف منخفضة وتحليل دقيق للمعادن الثقيلة مثل الرصاص، الكاديوم، والزنك.
- تتطلب تقنية ASV استخدام مجموعة واسعة من الكواشف، بدءاً من Electrolytes و Buffers لضبط بيئة التحليل، وصولاً إلى Gas Purging Agents لإزالة التداخلات. يجب التعامل بحذر مع الكواشف السامة والخطرة مثل Mercury، HF، و CCl₄ لضمان السلامة في المختبر.

المراجع (References)

WANG, J. 1985. *Stripping Analysis: Principles, Instrumentation, and Applications*. VCH Publishers, Inc., Deerfield Beach, Fla.
BRAININA, K.H. & E. NEYMAN. 1993. *Electroanalytical Stripping Methods*. John Wiley & Sons, New York, N.Y.

٢٣.٩ تجارب الفولتامترية الدورية (Cyclic Voltammetry)

مقدمة عامة (مقدمة عن الفولتامترية الدورية)

في السنوات الأخيرة، الفولتامترية الدورية (Cyclic Voltammetry) أصبح واحدًا من أكثر الطرق المستخدمة في القياسات الكهربائية الديناميكية في الكيمياء التحليلية. يُستخدم هذا الأسلوب في دراسة العمليات الأكسدة والاختزال (Redox processes) على مستوى الإلكترون، ويشمل تطبيقاته مجالات متعددة، من الكيمياء العضوية وغير العضوية إلى الكيمياء الحيوية والكيمياء الجزيئية الكبيرة (Macromolecular Chemistry).

المبادئ الأساسية (Basic Principles)

الفولتامترية الدورية تعتمد على قياس التيار الكهربائي الناتج عند تغيير جهد (الجهد الكهربائي المطبق على القطب الكهربائي) بشكل دوري ومنتظم، بحيث يُحرك الجهد من قيمة معينة إلى أخرى ثم يعود إلى الحالة الأصلية بشكل متكرر.

- الهدف الرئيسي هو دراسة تفاعل الأكسدة والاختزال، وتحديد الآليات الحركية (Kinetic mechanisms) وخصائص الحالة الترموديناميكية (Thermodynamic parameters) للعمليات الكهربائية والكيميائية المرتبطة بها.

الأهمية العلمية (Significance of Cyclic Voltammetry)

- يُستخدم في تحديد عمليات نقل الإلكترون (Electron transfer steps) سواء كانت تفاعلات عكسية (Reversible) أو غير عكسية.
- يمكن من خلاله تحليل التفاعلات الكيميائية المصاحبة وتحديد السرعة الحركية (Kinetic parameters).
- يساعد في محاكاة العمليات المعقدة التي تحدث على سطح القطب الكهربائي، وتطوير نماذج رياضية لها.

الخصائص الأساسية (Main Features)

- يُمكن من خلاله تحديد المعلمات الديناميكية مثل: الانتقال الإلكتروني (Electron transfer)، والذوبانية (Diffusion coefficients)، وعدد الإلكترونات المنقولة (Number of electrons transferred, n)، والطاقة الحرة (Free energy changes).

شرح المفاهيم الأساسية (Fundamental Concepts)

عكسية (Reversible)

تفاعل عكسي (Reversible) هو التفاعل الذي يحدث بسرعة كافية بحيث يمكن عكسه بسهولة عند تغيير الجهد المطبق، ويكون الانتقال الإلكتروني (Electron transfer) متوازنًا، ويظهر في المنحنى قمتين متقابلتين، قمة للأكسدة وأخرى للاختزال، تكونان متقاربتين في الجهود.

- الخصائص:

- الذروتان متقاربتان ويظهران بشكل متماثل، مع فارق جهود ($n\Delta E$) قريب من القيمة النظرية، عادة حوالي ٥٩ mV لنقل إلكترون واحد عند درجة حرارة 25°C .
- السرعة الحركية عالية، ويحدث التفاعل بسرعة كبيرة.

نصف عكسية (Quasi-reversible)

- تفاعل نصف عكسي هو تفاعل يحدث بسرعة متوسطة، بحيث تظهر قمم الأكسدة والاختزال، لكن الفارق بين إمكاناتهما أكبر من القيمة النظرية، ويكون التفاعل محدود السرعة.
- الخصائص:

- فارق الجهود أكبر من ٥٩ mV، ويعتمد على سرعة التفاعل.
- يمكن أن يتغير شكل القمم مع تغير سرعة تسجيل القياس.

غير عكسية (Irreversible)

- تفاعل غير عكسي يحدث ببطء شديد أو لا يمكن عكسه عملياً، حيث يظهر قمة واحدة فقط، أو يكون الفارق بين قمم الأكسدة والاختزال كبيراً جداً.
- الخصائص:

- قمة واحدة فقط، غالباً لقمة الأكسدة أو الاختزال.
- الفارق في الجهود كبير، ويعتمد على المعلمات الحركية.

أسباب الاختلافات في المنحنيات (Causes of Differences in Voltammograms)

- السرعة الحركية (Kinetic Rate):

سرعة التفاعل تؤثر على ما إذا كان التفاعل عكسياً أو شبه عكسي أو غير عكسي.

- الانتشار (Diffusion):

محدودية جزيئات المادة تؤثر على سرعة التفاعل، خصوصاً في التفاعلات غير العكسية.

- الطاقة الحرة (Free Energy):

التفاعل غير العكسي يكون عادة مرتبطاً بتغيرات كبيرة في الطاقة الحرة، مما يصعب عكسه.

- الظروف التجريبية (Experimental Conditions):

مثل درجة الحرارة، سرعة تغيير الجهد، ونوعية الإلكترود.

أسباب عدم تماثل قمم الأكسدة والاختزال (Causes of Asymmetry between Peaks)

- الانتشار المحدود (Diffusion limitation):

عدم وصول المادة إلى سطح القطب بسرعة كافية.

- العمليات الكيميائية المصاحبة: تفاعلات كيميائية أخرى قد تؤثر على شكل المنحنى.

- السرعة الحركية غير الكافية: عدم استجابة التفاعل بسرعة كافية للجهد المطبق.

تغيرات في التركيز أو الحالة الكيميائية: أثناء القياس، قد تتغير ظروف المادة على سطح القطب.

النوعية (Nature of the task)

يهدف هذا التمرين إلى شرح المبادئ الأساسية للطيف الكهربائي الدوري، مع التركيز على إمكانياته في تحديد آليات التفاعل والمعلومات الحركية.

التجربة ١: المبادئ الأساسية للفولتامترية الدورية (Basic Principles of Cyclic Voltammetry)

- رسم منحنى الجهد المطبق مقابل الزمن أثناء الدورة. و تفسير الخط البياني الناتج من القياس.

التجربة ٢: مدى عكسية التفاعلات الكهربائية على القطب (Reversibility of Electrode Reactions)

- فهم ما إذا كانت التفاعلات عكسية (أي يمكن عكسها بسهولة) أم لا، استنادًا إلى شكل المنحنى وخصائصه.

التجربة ٣: البيانات الحركية عن عمليات الأكسدة والاختزال (Kinetic Statements about Redox reactions)

- دراسة مدى سرعة التفاعلات، ومعرفة كيف تؤثر على شكل المنحنى.

المواد الكيميائية (Reagents & Solutions)

- محلول نترات البوتاسيوم $c(\text{KNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$ Potassium nitrate)
- محلول الكاديوم القياسي $\beta(\text{Cd}^{2+}) = 1 \text{ g/L}$ Cadmium standard solution)
- محلول الزنك القياسي $\beta(\text{Zn}^{2+}) = 1 \text{ g/L}$ Zinc standard solution)
- حمض الأسكوربيك β (Ascorbic acid solution): $\beta = 1 \text{ g/L}$ (أسكوربيك أسيد)
- محلول أسيتات الصوديوم $c(\text{NaOAc}) = 0.5 \text{ mol/L}$ Sodium acetate)**
- محلول كلوريد الصوديوم $c(\text{KCl}) = 1.5 \text{ mol/L}$ KCl)

٢٣.٩.١ تجربة : المبادئ الأساسية للفولتامترية الدورية (Basic Principles of Cyclic Voltammetry)

الإجراء

أضف ٢٠ مل من محلول نترات البوتاسيوم (KNO_3) إلى وعاء الفولتامترية. أضف ٢٠٠ ميكرو لتر من محلول الكاديوم القياسي (Cd^{+2})، واستخدم المعايير الموضحة في الشكل ١ لتسجيل مخطط الفولتامترية الدورية.

محلول القياس

- ٢٠ مل من محلول نترات البوتاسيوم
- ٠.٢ مل من محلول الكاديوم القياسي

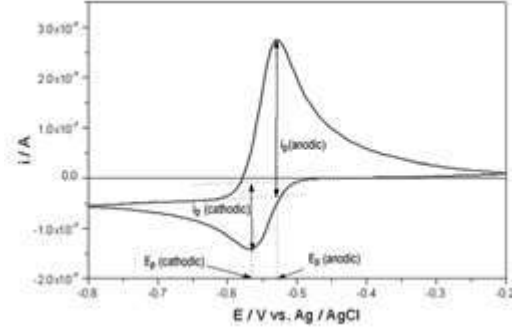


الشكل (١): إعدادات الجهاز لقياس الكاديوم

الأسئلة (Exercises & Clarifications)

١. رسم منحنى الجهد المطبق مقابل الزمن في وضعية CV:
 - الجهد المطبق يبدأ من قيمة معينة، ثم يتزايد بشكل خطي إلى قيمة معينة أعلى، ثم ينخفض مرة أخرى إلى القيمة الابتدائية، مكوناً شكل موجة دائرية أو موجة مربعة بشكل عام.
 - يُظهر هذا الشكل دورة، ويُعرف باسم المنحنى الدائري (Cyclic Voltammogram)، وهو يستخدم لتحليل عمليات النقل الإلكتروني.
٢. شرح المنحنى النموذجي لعملية عكسية (Reversible Electron Transfer):
 - يكون المنحنى متناظراً، ويحتوي على قمتين (Peak) واحدة للأكسدة والأخرى للاختزال، وتكون المسافة بين القمم ثابتة، وقيمة التيار عند القمم تعتمد على عدد الإلكترونات المنقولة.
٣. ما هي الخصائص التي يمكن استنتاجها من المنحنى الدائري (Characteristic Quantities)?
 - عدد الإلكترونات المنقولة (n)
 - قيمة الجهود التحفيزية عند نقطة الذروة (ΔE)
 - الشدة (السعة) التيار عند القمم (I_p)
 - مدى عكسية التفاعل (Reversibility)
 - السرعة الحركية للتفاعل
٤. كيف يتم تحديد عدد الإلكترونات المنقولة (n) في الأنظمة العكسية?
 - يُحسب من خلال علاقة الطاقة والتيار، باستخدام معادلة Nernst أو العلاقات التجريبية، حيث يُعتمد على قيمة التيار عند الذروة (I_p)، وخصائص المنحنى، ومعرفة المعلمات الأخرى مثل الثابت التفاضلي (Diffusion coefficient).

نتائج التجربة ١: المبادئ الأساسية للفولتامترية الدورية



الشكل (٢): الكميات المميزة للفولتاموجرام الدوري

أهم القيم التي يمكن الحصول عليها من الفولتاموجرام الدوري هي: E_{pa} = جهد الذروة (الأنودي)

E_{pc} = جهد الذروة (الكاثودي)

E_{pa} = ارتفاع الذروة (الأنودي)

$i_{p,c}$ = ارتفاع الذروة (الكاثودي)

ΔE_p = فرق جهد الذروة

$E_p/2$ = الجهد الذي عنده $i = i_p/2$

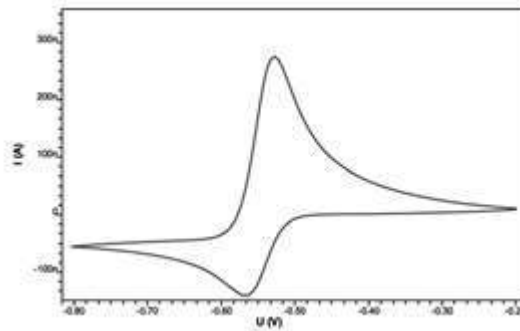
E_f = الجهد الرسمي

بالنسبة للأنظمة العكوسة وشبه العكوسة، ينطبق ما يلي:

$$E_f = \frac{E_{p,a} - E_{p,c}}{2}$$

يمكن تحديد عدد الإلكترونات المنتقلة للأنظمة العكوسة كما يلي:

$\Delta E_p = 57 \text{ mV/n}$ (عند ٢٥ درجة مئوية)



الشكل (٣): مخطط الفولتامترية الدورية لمحللول قياسي من الكاديوم

٢٣.٩.٢ تجربة : بيانات حول عكسية تفاعلات القطب الكهربائي (Reversibility of Electrode Reactions)

مقدمة عامة (Introduction)

هذه التجربة تهدف إلى توضيح المفاهيم الأساسية لمصطلحات "عكسية" (Reversible)، "نصف عكسية" (Quasi-reversible) و "غير عكسية" (Irreversible) في العمليات الكهروكيميائية على سطح القطب الكهربائي (القطب الكهروكيميائي).

الهدف الرئيسي (Main Objective)

- تسجيل رسم بياني فولتامترية (Voltammetric curve) لنظام محلول إلكتروليتي يحتوي على مكونات مختلفة، ثم تحليل طبيعة التفاعل بناءً على شكل المنحنى وخصائصه.

الاختبارات (Experiments)

التجربة الأولى (First Experiment):

- المحلول المقاس:

٢٠ مل من محلول الأسيتات (Acetate solution) + 200 ميكرو لتر من محلول الزنك القياسي (Zn^{2+}) (standard solution).

- الإعدادات:

يتم ضبط جهاز الفولتامترية (Voltammetry instrument) وفقاً للإعدادات الموضحة في الشكل ٤.

التجربة الثانية (Second Experiment):

- المحلول المقاس:

▶ 20 مل من محلول نترات البوتاسيوم (KNO_3)

▶ 200 ميكرو لتر من محلول حمض الأسكوربيك (Ascorbic acid solution).

- الإعدادات: يتم ضبط الجهاز وفقاً للإعدادات الموضحة في الشكل ٥.



الشكل (٤): إعدادات الجهاز لقياس الزنك

إجراءات العمل (Procedure)

- يتم تسجيل المنحنى الكهربائي (voltammetric curve) لكل من النظامين، مع ملاحظة قمة الأكسدة (oxidation peak) وقمة الاختزال (reduction peak)، وتحديد الجهود (potentials) عند الذروتين.
- تحديد جهود الذروة (Peak potentials) للعمليات الأمامية (التحويل إلى الحالة الأكسدة) والخلفية (التحويل إلى الحالة الاختزالية).

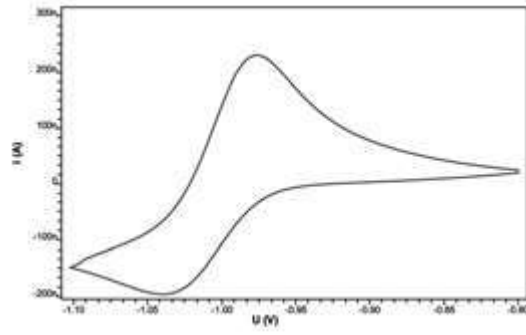
الأسئلة (Exercises & Analysis)

١. ما هي أسباب الاختلافات في المنحنيات الفولتامترية للأنظمة العكسية، شبه العكسية، وغير العكسية؟
٢. ما هي أسباب عدم تماثل قمم الأكسدة والاختزال في المنحنى؟

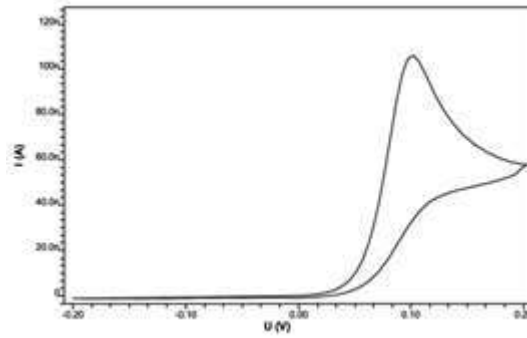


الشكل (٥): إعدادات الجهاز لقياس حمض الأسكوربيك

نتائج التجربة ٢: بيانات حول قابلية انعكاس تفاعلات الأقطاب الكهربية



الشكل (٦): مخطط الفولتامترية الدورية لمحلول قياسي من الزنك



الشكل (٧): مخطط الفولتامترية الدورية لمحلول حمض الأسكوربيك

الحالة العكوسة (مثال: Cd^{+2})

تكون سرعة انتقال الشحنة غير المتجانسة عالية جداً لدرجة أنها تُشكّل توازنًا ديناميكيًا عند حدود الطور ($ks > 10^{-1}$ سم/ث). يُتحكّم في التيار، باعتباره الكمية المقاسة لتدفق الشحنة على سطح القطب، بشكل حصري عن طريق انتقال الكتلة باعتباره الخطوة الأبطأ (التحكم بالانتشار). في ظل هذه الظروف، يكون ΔE_p حوالي ٥٩ ملي فولت/ن.

الحالة شبه العكوسة (مثال: $10^{-5} < ks < 10^{-1}$ سم/ث Zn^{2+})

بالإضافة إلى انتقال الكتلة، يُحدّد انتقال الشحنة أيضًا التيار. لا تتحقق شروط معادلة نرنست إلا بشكل تقريبي. يكون فرق جهد الذروة أكبر من ٥٩ ملي فولت/ن عند معدلات مسح جهد أعلى. بتغيير معدل مسح الجهد، يُمكن إجراء تفاعل القطب تحت سيطرة كل من انتقال الشحنة والانتشار.

الحالة الغير قابلة للانعكاس (مثال: حمض الأسكوربيك)

يكون انتقال الشحنة عند القطب بطيئًا للغاية ($ks < 10^{-5}$ سم/ث). اعتمادًا على الجهد، يكون معدل تفاعل انتقال الشحنة الكاثودي أو الأنودي فقط قابلاً للقياس. في ظل هذه الظروف، لا يمكن استخدام معادلة نرنست.

٣٣.٩.٣ تجربة : بيانات حركية حول تفاعلات الأكسدة والاختزال Kinetic statements about redox reactions

في التجربة السابقة تعرفت على مثال لتفاعل شبه عكسي. السمة المميزة لهذا التفاعل هي أن كلاً من انتقال الكتلة وانتقال الشحنة يحددان التيار. يمكن تغيير النطاق الزمني لتجربة قياس الجهد الدوري (CV) بشكل كبير عن طريق معدل مسح الجهد. هذا يعني أنه يمكن التحكم في تفاعل القطب الكهربائي من خلال كل من تفاعل انتقال الشحنة والانتشار. إذا كان معدل انتقال الشحنة مماثلاً لمعدل مسح الجهد، فسيكون الفرق في جهد الذروة أكبر من ٥٩ ملي فولت/نيوتن. من خلال فصل الذروتين، يمكن تحديد معدل تفاعل القطب الكهربائي باستخدام الدالة المساعدة (ψ) من الصيغة التي طورها نيتشولسون (Nicholson) ^(٤٧٢) وشاين.

$$\psi = \frac{\gamma^{\alpha} k_s (RT)^{1/2}}{(\pi n F S_r D_{ax})^{1/2}}$$

حيث أن :

α = معامل نقل الشحنة، و k = ثابت سرعة التفاعل (سم/ث)، و D_{ax} = معامل انتشار الأنواع المؤكسدة (سم²/ث)
 D_{red} = معامل انتشار الأنواع المختزلة (سم²/ث)، و n = عدد الإلكترونات المنتقلة لكل تحويل صيغة
 S_r = معدل مسح الجهد (فولت/ث)، و F = ثابت فاراداي، و R = ثابت الغازات العام، و T = درجة الحرارة المطلقة (كلفن).

قام نيكلسون وشاين بحساب قيم ψ (انظر الشكل ٤) كدالة لفرق جهد الذروة مضروباً في n بافتراض أن $\alpha = 0.5$. لا تعتمد قيمة ΔE_p بشكل كبير على α ، عندما تقع α تقريباً بين ٠.٣ و ٠.٧ ولا تقل قيمة ψ عن ٠.٥. من خلال الرسم البياني للقيم الواردة في الجدول أدناه لـ ψ كدالة لـ ΔE_p ، يمكن الحصول على قيمة α من فروق جهد الذروة المحددة تجريبياً. لحساب k_s ، يجب استخدام قيم ψ التي تقع بين ٠.٣ و ٠.٨ فقط، حيث تمثل ٠.٥ القيمة المثلى.

سجل منحنيات الفولتامترية الدورية لمحلول إلكتروليتي مكون من ٢٠ مل من نترات البوتاسيوم و ٢٠٠ ميكرو لتر من محلول الزنك القياسي. استخدم الشروط الموضحة في الشكل ٤، وغيّر معدل مسح الجهد من ١٠ إلى ١٠٠ ملي فولت/ثانية بخطوات مقدارها ١٠ ملي فولت/ثانية. حدد جهود الذروة للتفاعل الأمامي والعكسي.

محلول القياس

▶ ٢٠ مل من محلول نترات البوتاسيوم

▶ ٠.٢ مل من محلول الزنك القياسي

⁴⁷² R. S. Nicholson, Anal. Chem. 37, 1351 (1965).

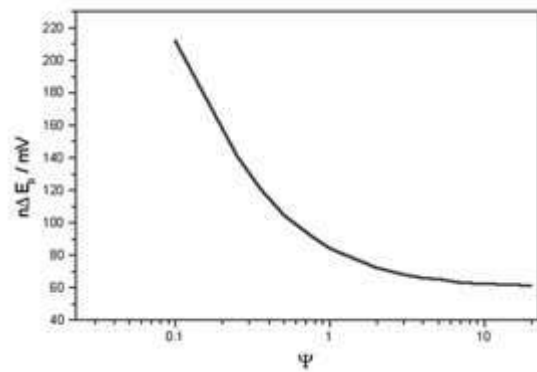
Ψ	$n\Delta E_p / \text{mV}$
20	61
7	63
6	64
5	65
4	66
3	68
2	72
1	84
0.91	86
0.80	89
0.75	92
0.61	96
0.54	104
0.50	105
0.38	117
0.35	121
0.26	140
0.25	141
0.16	176
0.14	188
0.12	200
0.11	204
0.10	212
0.077	240
0.074	244
0.048	290

تمرين : ارسم قيم ε مقابل $n \Delta E_p$!

استخدم القيم المُحددة تجريبياً لـ $n \Delta E_p$ لتحديد قيم ε لمعدلات مسح الجهد الفردية، واستخدمها لحساب ثابت معدل تفاعل القطب الكهربائي.

$$(\alpha = 0.25, D_{Zn^{+2}} = 7.2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}, D_{Zn(Hg)} = 1.57 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s})!$$

نتائج التجربة: بيانات حركية حول تفاعلات الأكسدة والاختزال.



الشكل (٨): دالة Ψ

حساب ثابت سرعة التفاعل للزنك:

$$k_s = 4.628 \cdot 10^{-2} \psi_s^{1/2}$$

سلسلة القياس:

s_r / Vs^{-1}	$s^{1/2} / (\text{Vs}^{-1})^{1/2}$	$n\Delta E_p / \text{mV}$	ψ	$k_s / \text{cm s}^{-1}$
0.04	0.2	104	0.514	$4.76 \cdot 10^{-3}$
0.05	0.224	110	0.435	$4.51 \cdot 10^{-3}$
0.06	0.245	114	0.405	$4.59 \cdot 10^{-3}$
0.07	0.265	120	0.363	$4.45 \cdot 10^{-3}$
0.08	0.283	124	0.330	$4.32 \cdot 10^{-3}$
0.09	0.3	124	0.330	$4.58 \cdot 10^{-3}$

القيمة المتوسطة:

$$\text{Mean value: } k_s = (4.54 \pm 0.15) \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$$

مساعدة عملية

جهود الأقطاب الكهربائية لأقطاب مرجعية مختلفة

الجدول ١: جهود قطب الفضة-كلوريد الفضة عند درجات حرارة وتركيزات مختلفة من كلوريد البوتاسيوم (التركيزات عند ٢٥ درجة مئوية) محسوبة بالنسبة إلى قطب الهيدروجين القياسي

T / °C	E / mV				
	m(KCl)	c(KCl)			
	1 mol/kg	1 mol/L	3 mol/L	3.5 mol/L	saturated
0	236.6	249.3	224.2	222.1	220.5
5	234.1	246.9	220.9	218.7	216.1
10	231.4	244.4	217.4	215.2	211.5
15	228.6	241.8	214.0	211.5	206.8
20	225.6	239.6	210.5	207.6	201.9
25	222.3	236.3	207.0	203.7	197.0
30	219.0	233.4	203.4	199.6	191.9
35	215.7	230.4	199.8	195.4	186.7
40	212.1	227.3	196.1	191.2	181.4
45	208.4	224.1	192.3	186.8	176.1
50	204.5	220.8	188.4	182.4	170.7
55	200.6	217.4	184.4	178.0	165.3
60	196.5	213.9	180.3	173.5	159.8
65		210.4	176.4	169.0	154.3
70	187.8	206.9	172.1	164.5	148.8
75		203.4	167.7	160.0	143.3
80	178.7	199.9	163.1	155.6	137.8
85		196.3	158.3	151.1	132.3
90	169.5	192.7	153.3	146.8	126.9
95	165.1	189.1	148.1	142.5	121.5

الجدول ٢: جهود الأقطاب الكهربية لقطب الكالوميل عند درجات حرارة مختلفة وتركيزات مختلفة من كلوريد البوتاسيوم (تشير التركيزات إلى ٢٥ درجة مئوية) محسوبة بالنسبة لقطب الهيدروجين القياسي

T / °C	E / mV				
	m(KCl)	c(KCl)			
	1 mol/kg	0.1 mol/L	1 mol/L	3.5 mol/L	saturated
0		333.8	285.4		260.2
5	272.90				
10	271.94	334.3	283.9		254.1
15	270.87				250.9
20	269.62	334.0	281.5		247.7
25	268.23	333.7	280.1		244.4
30	266.61	333.2	278.6		241.1
35	264.90				237.7
40	263.06	331.6	275.3	246.6	234.3
45	261.04				
50		329.6	271.6	242.8	227.2
60		322.9	267.3	237.7	219.9
70			262.2	233.1	212.4

المراجع :

References

1. Okinata, Y. (1964). *Talanta*, 11, 203.
2. Nicholson, R. S., & Shain, I. (1964). *Analytical Chemistry*, 36, 706.
3. Nicholson, R. S. (1965). *Analytical Chemistry*, 37, 1351.
4. Heinze, J. (1984). *Angewandte Chemie*, 96, 823–840.
5. Skoog, D. A., & Leary, J. J. (1996). *Instrumentelle Analytik*. Berlin: Springer-Verlag.

الإستنتاج والملاحظات

٣٣.١٠ تقدير ثاني أكسيد الكلور في الماء بالطريقة الأمبيرومترية

Estimation of chlorine dioxide in water by the amperometric method

ثاني أكسيد الكلور ClO_2 الطريقة الأمبيرومترية 1

4500- ClO_2 C. Amperometric Method I

المرجع : الطريقة القياسية (4500- ClO_2 C)

١. مناقشة عامة General Discussion

أ. المبدأ: (Principle)

تُعد المعايير الأمبيرومترية لـ ClO_2 امتدادًا لطريقة الكلور الأمبيرومترية. من خلال إجراء أربع معايير باستخدام أوكسيد الفينيل أرسين (phenylarsine oxide)، يمكن تحديد الكلور الحر (بما في ذلك هيبوكلوريت وحمض الهيبوكلوروس)، والكلورامينات، والكلوريت، و ClO_2 بشكل منفصل.

- **الخطوة الأولى:** يتم تحويل ClO_2 إلى كلوريت وكلورات بإضافة كمية كافية من NaOH لرفع الرقم الهيدروجيني إلى ١٢، ثم يُعاد التعديل إلى $\text{pH} = 7$ ، وتُعاير العينة لقياس الكلور الحر.
- **الخطوة الثانية:** تُضاف KI إلى عينة تمت معالجتها بنفس الطريقة (رفع pH ثم تعديله إلى ٧)، وتُعاير لقياس الكلور الحر والكلورامين الأحادي.
- **الخطوة الثالثة:** تُضاف KI، ويُضبط pH عند ٧، وتُعاير لقياس الكلور الحر، الكلورامين الأحادي، وخُمس ClO_2 المتاح.
- **الخطوة الرابعة:** بإضافة كمية كافية من H_2SO_4 لخفض pH إلى ٢، يتم تحرير كل ClO_2 المتاح والكلوريت، إلى جانب الكلور الحر، بحيث تُحرر جميعها كمية مكافئة من اليود من KI المُضاف، مما يسمح بمعايرتها.

ب. التداخل: (Interference)

تنطبق التداخلات الموضحة في تعيين الكلور الحر أيضًا على تحديد ClO_2 بهذه الطريقة.

جدول: التداخلات المحتملة في تعيين الكلور الحر (Free Chlorine Interferences)

المادة المتداخلة	نوع التدخل / طريقة التفاعل	الأثر على القياس	الإجراء المقترح
ثلاثي كلوريد النيتروجين (NCl ₃)	يُعاير جزئياً ككلور حر وجزئياً كديكلورامين	يعطي نتيجة موجبة زائفة (≈ ٠.١% دقة)	تقليل زمن المعايرة؛ التعرف على مصدر NCl ₃
ثاني أكسيد الكلور (ClO ₂)	يُعاير جزئياً ككلور حر	نتيجة موجبة زائفة للكلور الحر	تجنبه أو فصله إن أمكن
كلورامين العضوي	يُعاير في كل خطوة	تداخل عام؛ يعطي نتائج غير دقيقة	غير مذكور، لكن يمكن استخدام كواشف أكثر انتقائية
أحادي كلورامين	يدخل في جزء الكلور الحر	نتيجة مرتفعة خاطئة	تقليل درجة الحرارة وزمن المعايرة
ثنائي كلورامين	يدخل في جزء أحادي الكلورامين	نتائج مرتفعة خاطئة	نفس ما سبق
هالوجينات أخرى (غير الكلور)	تُعاير ككلور حر	نتيجة موجبة زائفة	التحقق من وجودها أو استخدامها بمعايير خاصة
الكلور المرتبط (Combined Chlorine)	يتفاعل مع KI لينتج اليود	تدخل إذا تلتها معايرة الكلور الحر دون شطف	شطف الخلية جيداً بالماء المقطر بين المعايرتين
النحاس (Cu ²⁺ /Cu ⁰)	يترسب على القطب	تسمم القطب؛ تدخل إلكتروني	تجنب أخذ عينات من أنابيب نحاسية أو بعد معالجة بكبريتات النحاس
الفضة (Ag ⁺)	تسمم مباشر للقطب	يعطل الاستجابة	تجنب وجود الفضة في العينات
المياه الملونة / المحتوية على مواد سطحية	تداخل بصري أو كهروكيميائي	عدم دقة في المعايرة	غير محدد، يُفضل التخفيف أو الفلترة
درجات الحرارة المنخفضة	تبطئ استجابة الخلية	تطويل وقت المعايرة دون التأثير على الدقة	فقط الصبر أو رفع درجة الحرارة قليلاً
pH أعلى من ٧.٥	بطء في التفاعل	انخفاض سرعة التفاعل	تعديل pH إلى ٧.٠ ≤ باستخدام محلول منظم
المنغنيز، النترت، الحديد	لا تدخل ملحوظ	لا تأثير	لا حاجة لإجراءات خاصة
التحريك العنيف	تطابير الكلور	تقليل القيمة المقاسة	تقليل سرعة التحريك
الماء المخفف المحتوي على كلور أو أمونيا	يستهلك الكلور أثناء التخفيف	نتيجة منخفضة خاطئة	استخدام ماء خالٍ من الكلور والأمونيا والطلب الكلوري

٢- الأجهزة/الأدوات Apparatus/Instruments

اسم الجهاز	الوصف / التفاصيل	ملاحظات
جهاز تحديد نقطة النهاية	وحدة خلية متصلة بميكروأميتر، تتضمن قطباً من معدن نبيل، جسر ملحي، وقطباً مرجعياً (Ag/AgCl)	يُفضل تنظيف القطب البلاتيني ميكانيكياً فقط، وتجنب تدفق الإلكتروليت أو تلوث القطب المرجعي
محرك تقليب (Agitator)	يؤمن تحريكاً كافياً عند سطح القطب المعدني النبيل	يُنظف بنقعه في ماء يحوي ١-٢ mg/L كلور حر ثم بإضافة KI، ثم يُشطف جيداً
السحاحة (Buret)	سعة ١ mL مرفقة عادة بالجهاز التجاري أو يدوية	—
الزجاجيات	يتم تعريضها لماء يحتوي على $\leq 10 \text{ mg/L}$ كلور لمدة ٣ ساعات ثم شطفها بماء خالٍ من الطلب على الكلور	لتجنب امتصاص الكلور أو فقدانه أثناء القياس

٣- الكواشف والمواد *Reagents and Material*

أ. محلول أكسيد فينيل أرسين القياسي، *Standard phenylarsine oxide solution, 0.005 64N*: قم بإذابة حوالي ٠.٨ جرام من مسحوق أكسيد فينيل أرسين في ١٥٠ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم ٠.٣N. بعد الترسيب، قم بصب ١١٠ مل في ٨٠٠ مل من الماء المقطر واخلط جيدًا. قم برفع درجة الحموضة إلى ٦ إلى ٧ باستخدام حمض الهيدروكلوريك N٦ وقم بتخفيفه إلى ٩٥٠ مل بالماء المقطر. تحذير: مادة سامة خطيرة، عامل مشتبه به في الإصابة بالسرطان.

ب. محلول منظم من الفوسفات، درجة حموضة ٧: أذب ٢٥.٤ جرام من KH_2PO_4 اللامائي و ٣٤.١ جرام من Na_2HPO_4 اللامائي في ٨٠٠ مل من الماء المقطر. أضف ٢ مل من محلول هيبوكلوريت الصوديوم المحتوي على ١% كلور واخلط جيدًا. احم المحلول من أشعة الشمس لمدة يومين. حدد ما إذا كان الكلور الحر لا يزال موجودًا في المحلول. ثم عُرض المحلول لأشعة الشمس حتى لا يتبقى أي كلور. إذا لزم الأمر، قم بإجراء عملية إزالة الكلور النهائية باستخدام مصباح فوق بنفسجي.

ج. محلول يوديد البوتاسيوم: أذب ٥٠ جرامًا من KI وخفف إلى ١ لتر بالماء المقطر المغلي والمبرد حديثًا. قم بتخزينه في الظلام في زجاجة بنية اللون ذات سدادة زجاجية، ويفضل وضعها في الثلاجة. تخلص منه عندما يتحول لون المحلول إلى الأصفر.

د. محلول منظم من الأسيتات، درجة حموضة ٤.

هـ. هيدروكسيد الصوديوم *Sodium hydroxide, NaOH, 6N (6M)*

و. حامض الكبريتيك *Sulfuric acid, H₂SO₄, 6N (3M), 1 + 5*

اسم الكاشف	طريقة التحضير / التركيز	ملاحظات
محلول فينيل أرسين أوكسايدي القياسي	بإذابة حوالي ٠.٨ جرام من مسحوق أكسيد فينيل أرسين في ١٥٠ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم ٠.٣N. بعد الترسيب، قم بصب ١١٠ مل في ٨٠٠ مل من الماء المقطر	يُستخدم ككاشف معايرة
محلول فوسفات منظم، pH = 7	أذب ٢٥.٤ جرام من KH_2PO_4 اللامائي و ٣٤.١ جرام من Na_2HPO_4 اللامائي في ٨٠٠ مل من الماء المقطر. أضف ٢ مل من محلول هيبوكلوريت الصوديوم المحتوي على ١% كلور واخلط جيدًا. يترك في الظلام يومين ثم في الشمس لإزالة الكلور المتبقي	يُخفف إلى ١ لتر ويُرشح إذا وُجد راسب
محلول يوديد البوتاسيوم (KI)	أذب ٥٠ جرامًا من KI وخفف إلى ١ لتر بالماء المقطر المغلي والمبرد حديثًا	يُخزن في زجاجة بنية في البراد ويُتلف عند اصفراره
محلول منظم أسيتي، pH = 4		يُستخدم لضبط الرقم الهيدروجيني في بعض خطوات التفاعل
هيدروكسيد الصوديوم (NaOH)	6N (6M)	يُستخدم حسب الحاجة في بعض التطبيقات الخاصة
حمض الكبريتيك (H_2SO_4)	6N محضّر بنسبة ١:٥	يُستخدم للتحكم الدقيق في البيئة الحمضية

٤-طريقة العمل Procedure

تقليل تأثيرات الرقم الهيدروجيني والوقت ودرجة حرارة التفاعل عن طريق توحيد جميع الظروف.

١-معايرة الكلور الحر المتاح (حمض هيبوكلوريت وهيبوكلوروز):

Titration of free available chlorine (hypochlorite and hypochlorous acid):

أضف كمية كافية من $6N (6M) NaOH$ لرفع درجة حموضة العينة إلى ١٢. بعد ١٠ دقائق،

أضف $6N (3M) H_2SO_4$ لخفض الرقم الهيدروجيني إلى ٧.

قم بالمعايرة باستخدام محلول أكسيد فينيل أرسين القياسي حتى نقطة النهاية الأمبيرية كما هو موضح سابقا وسجل النتيجة على أنها : أ A.

٢-معايرة الكلور والكلورامين الحر المتاح:

Titration of free available chlorine and chloramine:

أضف $6N (6M) NaOH$ لرفع درجة حموضة العينة إلى ١٢. بعد ١٠ دقائق، أضف $6N (3M) H_2SO_4$

لاختزال الرقم الهيدروجيني إلى ٧. أضف ١ مل من محلول KI. عاير باستخدام محلول أكسيد فينيل أرسين القياسي إلى نقطة النهاية الأمبيرية. سجل النتيجة على أنها B.

٣-معايرة الكلور الحر المتاح، والكلورامين، وخمس القيمة لـ ClO_2 :

Titration of free available chlorine, chloramine, and one-fifth of available ClO_2

اضبط درجة حموضة العينة إلى ٧ باستخدام محلول منظم للفوسفات بدرجة حموضة ٧. أضف ١ مل من محلول KI. عاير باستخدام محلول أكسيد فينيل أرسين القياسي إلى نقطة النهاية الأمبيرية. سجل النتيجة على أنها C.

٤- معايرة الكلور الحر المتاح، الكلورامينات، ClO_2 ، والكلوريت:

Titration of free available chlorine, chloramines, ClO_2 , and chlorite:

أضف ١ مل من محلول KI إلى العينة. أضف كمية كافية من $6N (3M) H_2SO_4$ لاختزال الرقم الهيدروجيني إلى

٢. بعد ١٠ دقائق، أضف كمية كافية من هيدروكسيد الصوديوم $6N (6M) NaOH$ لرفع الرقم الهيدروجيني إلى ٧.

وقم بالمعايرة باستخدام محلول أكسيد فينيل أرسين القياسي إلى نقطة النهاية الأمبيرية. سجل النتيجة على هيئة D.

٥-الحساب Calculation

قم بتحويل المعايير الفردية (A، B، C، و D) إلى تركيز الكلور باستخدام المعادلة التالية:

$$\text{mg Cl as Cl}_2/\text{L} = \frac{E \times 200}{\text{mL sample}}$$

where:

E = mL phenylarsine oxide titration for each individual sample A, B, C, or D.

Calculate ClO_2 and individual chlorine fractions as follows:

$$\text{mg ClO}_2 \text{ as ClO}_2/\text{L} = 1.9 (C - B) \text{ mg ClO}_2 \text{ as Cl}_2/\text{L}$$

$$= 5 (C - B) \text{ mg free available chlorine/L} = A$$

$$\text{mg chloramine/L as chlorine} = B - A$$

$$\text{mg chlorite/L as chlorine} = 4B - 5C + D$$

المراجع References

HALLER, J.F. & S.S. LISTEK. 1948. Determination of chlorine dioxide and other active chlorine compounds in water. *Anal. Chem.* 20:639.

الإستنتاج والملاحظات

٢٣.١١ تقدير ثاني أكسيد الكلور في الماء بالطريقة الأمبيرومترية

Estimation of chlorine dioxide in water by the amperometric method الطريقة الأمبيرومترية الثانية

Amperometric Method II - 4500-ClO₂ E.

المرجع : الطريقة القياسية (4500-ClO₂ E)

المناقشة العامة

أ. المبدأ : على غرار "الطريقة الأمبيرومترية الأولى" تتطلب هذه الطريقة تنفيذ معايير متعاقبة لمجموعات من أنواع الكلور المختلفة، ثم حساب تركيز كل نوع منها بشكل منفصل. يعتمد توازن التفاعل المختزل بين أنواع الكلور ويوديد البوتاسيوم على قيمة الأس الهيدروجيني (pH).

تشمل خطوات تحليل العينة للكشف عن الكلور، ثاني أكسيد الكلور، الكلوريت، والكلورات ما يلي:

- تحديد مجموع الكلور (الحر والمركب) بالإضافة إلى خمس ثاني أكسيد الكلور عند $pH = 7$
- خفض pH العينة إلى ٢ لتحديد الأربعة أخماس المتبقية من ClO₂، وكذلك جميع الكلوريت (الذي يشمل الكلوريت الأصلي وما نتج عن المعايرة الأولى).
- إعداد عينة ثانية يتم فيها طرد ClO₂ باستخدام غاز النيتروجين، ثم يتم التفاعل مع اليوديد عند $pH = 7$ لإزالة أي كلور متبقٍ، يتبع ذلك خفض pH إلى ٢ لتحديد كل الكلوريت المتبقي (الذي يعكس فقط الكلوريت الأصلي في العينة).
- في عينة ثالثة، تُحدد جميع الأنواع المؤكسدة من الكلور—الكلور، ClO₂، الكلوريت، والكلورات—بعد اختزالها باستخدام حمض الهيدروكلوريك.

تُطبق هذه الطريقة على المحاليل المركزة (١٠ إلى ١٠٠ ملغم/لتر) أو المخففة (٠.١ إلى ١٠ ملغم/لتر) باختيار تركيز المادة المعايرة وحجم العينة المناسب.

ب. التداخلات:

عند قيم pH أعلى من ٤، قد يحدث تكوّن كبير لأيون اليودات إذا تكوّن اليود بغياب يوديد البوتاسيوم، مما يؤدي إلى انحياز سلبي في قراءات العينات الأولى والثانية. عند تحميص العينات، يتم اختزال اليودات إلى يود، مما يسبب انحيازًا إيجابيًا. لمنع تكوّن اليودات، يُضاف ١ غرام من حبيبات KI إلى العينة المحركة. في المحاليل الحمضية القوية، يؤدي الأوكسجين الذائب إلى أكسدة اليوديد إلى يود، مما ينتج عنه انحياز إيجابي. للتقليل من هذا التأثير، يُستخدم البروميد كمختزل في معايرة العينة الثالثة، إذ لا يتأكسد بالأوكسجين تحت هذه الظروف. بعد انتهاء التفاعل، يُضاف اليوديد، الذي يتحول إلى يود بواسطة البروم الناتج. يجب الحذر أثناء إضافة اليوديد لتجنب فقدان غاز البروم. يعمل التخفيف السريع للعينة باستخدام فوسفات الصوديوم على تقليل الحموضة، مما يحد من أكسدة اليوديد بالأوكسجين. يجب أن يكون pH المحلول المعايير بين ١.٠ و ٢.٠. ويُوصى بإجراء عينة بيضاء للتحقق من الأكسدة غير المرغوبة لليوديد. ويمكن تقليل التداخل الناتج عن المنغنيز والنحاس والنترات عن طريق تعديل pH العينة ليصبح ≤ 4.3 . ومع ذلك، فإن ظروف الحموضة المنخفضة المطلوبة لتحليل الكلوريت والكلورات في هذه الطريقة تعزز إمكانية التداخل من المنغنيز والنحاس والنتريت.

الأجهزة/الأدوات Apparatus/Instruments

أ. أجهزة المعايرة :انظر طريقة القياس ٤٥٠٠ Cl.D.2a-حتى d. تعتبر أجهزة المعايرة الأمبيرومترية ذات الأقطاب البلاتينية المزدوجة أكثر استقرارًا وتتطلب صيانة أقل. (ملاحظة: قد يتلف ClO_2 المواد اللاصقة المستخدمة في تثبيت صفيحة البلاتين في القطب، مما يؤدي إلى قراءات غير دقيقة).

اسم الجهاز	الوصف / التفاصيل	ملاحظات
جهاز تحديد نقطة النهاية	وحدة خلية متصلة بميكروأميتر، تتضمن قطبًا من معدن نبيل، جسر ملحي، وقطبًا مرجعيًا (Ag/AgCl)	يُفضل تنظيف القطب البلاتيني ميكانيكيًا فقط، وتجنب تدفق الإلكتروليت أو تلوث القطب المرجعي
محرك تقلب (Agitator)	يؤمن تحريكًا كافيًا عند سطح القطب المعدني النبيل	يُنظف بنقعه في ماء يحوي ١-٢ mg/L كلور حر ثم بإضافة KI ، ثم يُشطف جيدًا
السحاحة (Buret)	سعة ١ mL مرفقة عادة بالجهاز التجاري أو يدوية	—
الزجاجيات	يتم تعريضها لماء يحتوي على $\leq 10 \text{ mg/L}$ كلور لمدة ٣ ساعات ثم شطفها بماء خالٍ من الطلب على الكلور	لتجنب امتصاص الكلور أو فقدانه أثناء القياس

في حالة استخدام جهاز معايرة بوتنشيو-مترية، يجب أن يحتوي على قطب بلاتيني حساس وقطب مرجعي من كلوريد الفضة لاكتشاف نقطة النهاية.

ب. الأدوات الزجاجية :تُخزن الأدوات الزجاجية المستخدمة في هذه الطريقة بشكل منفصل ولا يُستخدم لأي غرض آخر، إذ يتفاعل ClO_2 مع الزجاج مكونًا طبقة سطحية طاردة للماء. لتلبية احتياج الزجاج من ClO_2 ، تُغمر الأدوات الزجاجية في محلول قوي من ClO_2 بتركيز ٢٠٠ إلى ٥٠٠ ملغم/لتر- لمدة ٢٤ ساعة قبل الاستخدام الأول، ويُشطف بعدها بالماء فقط بين الاستخدامات.

ج. أخذ العينات :يعد ClO_2 مركبًا متطايرًا، يتبخر بسهولة من المحاليل المائية. عند أخذ عينات من مجرى سائل، يجب تقليل التلامس مع الهواء إلى الحد الأدنى من خلال وضع أنبوب العينة المرن في قاع وعاء العينة، وترك عدة أحجام من الوعاء تتجاوز الحد، ثم إزالة الأنبوب ببطء، وإغلاق الحاوية بأقل قدر من الهواء المحيط. يُحفظ بعيدًا عن أشعة الشمس. يُؤخذ جزء العينة باستخدام ماصة حجمية، توضع نهايتها في قاع الوعاء. تُفرغ الماصة بوضع طرفها أسفل سطح الكاشف أو ماء التخفيف.

الكواشف والمواد Reagents and Material

أ. ثيوسلفات الصوديوم القياسي، $0.100N$ ($0.100M$)

ب. أكسيد الفينيل أرسين القياسي، $0.00564N$ ($0.00564M$) / يُوزن ١.٢٥ غ من أكسيد الفينيل أرسين

ويعاير ليصبح بتركيز $0.00564M$.

ج. محلول منظم فوسفات، $\text{pH} = 7$

- د. يوديد البوتاسيوم (KI) ، على هيئة حبيبات.
- هـ. محلول فوسفات الصوديوم المشبع: يُحضّر بإذابة $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ في ماء منزوع الأيونات ومقطر بارد حتى التشبع.
- و. محلول بروميد البوتاسيوم، تركيز ٥ % تُذاب ٥ غ من KBr ويُخفف الحجم إلى ١٠٠ مل. يُخزّن في زجاجة بنية محكمة السد. يُحضّر أسبوعياً.
- ز. حمض الهيدروكلوريك، مركز.
- ح. حمض الهيدروكلوريك، (2.5N (2.5M) يُضاف ٢٠٠ مل من HCl المركز بحذر مع التحريك إلى الماء المقطر، ويُكمل الحجم إلى ١٠٠٠ مل.
- ط. غاز التطهير: يُستخدم غاز النيتروجين لإزالة ClO_2 من العينات. يجب التأكد من نقاء الغاز، ويمرر عبر محلول تنظيف يحتوي على ٥ % KI . تُستبدل هذه المحاليل عند أول ظهور للون.

طريقة التحليل Analytical Procedure

يمكن استخدام ثيوسلفات الصوديوم أو أكسيد الفينيل أرسين كعامل معايرة. يتم اختيار التركيز بناءً على المدى المتوقع لتركيز المواد المؤكسدة. يجب ألا تتجاوز الكتلة الكلية للأنواع المؤكسدة حوالي ١٥ ملغم. تُخفف العينات حسب الحاجة. الحجم المثالي للمعايرة يتراوح من ٢٠٠ إلى ٣٠٠ مل. ويفضل إجراء التحاليل (بما في ذلك العينات البيضاء) على ثلاث نسخ. ولتقليل تأثيرات pH والوقت ودرجة الحرارة، يجب توحيد جميع ظروف المعايرة بدقة.

أ. معايرة الكلور المتبقي وخمس ClO_2 المتاح:

توضع ١ مل من محلول الفوسفات المنظم (pH = 7) في بيشر، ويُضاف ماء التخفيف إذا لزم الأمر. تُدخل العينة بأقل قدر من التهوية، ثم يُضاف ١ غ من KI مع التحريك. تُعاير حتى الوصول لنقطة النهاية.

سجل القراءة = A مل المادة المعايرة / مل العينة.

ب. معايرة الأربعة أخماس من ClO_2 المتاح والكلوريت: مع نفس العينة، يُضاف ٢ مل من HCl بتركيز ٢.٥ N (2.5M). تُترك في الظلام لمدة ٥ دقائق. تُعاير حتى الوصول لنقطة النهاية.

سجل القراءة = B مل المادة المعايرة / مل العينة.

ج. معايرة الكلور غير المتطاير:

يوضع ١ مل من محلول الفوسفات المنظم (pH = 7) في وعاء التطهير، ويُضاف ماء التخفيف إذا لزم الأمر. تُضاف العينة، ويُطهر المحلول بغاز النيتروجين لمدة ١٥ دقيقة باستخدام أنبوب نشر للغاز لضمان تلامس فعال بين الغاز والسائل. ثم يُضاف ١ غ من KI مع التحريك وتُعاير حتى نقطة النهاية.

سجل القراءة = C مل المادة المعايرة / مل العينة.

د. معايرة الكلوريت:

مع نفس العينة، يُضاف ٢ مل من HCl بتركيز 2.5N. تُترك في الظلام ٥ دقائق، ثم تُعاير حتى نقطة النهاية.

سجل القراءة = D مل المادة المعايرة / مل العينة.

هـ. معايرة الكلور، ClO_2 ، الكلوريت، والكلورات:

ملاحظة: يمكن تعديل حجم العينة (١٥ مل) للحصول على التخفيف المناسب، ولكن يجب الحفاظ على نسبة العينة إلى الحمض.

- (١) يُضاف ١ مل من محلول KBr و ١٠ مل من HCl المركز إلى دورق التفاعل، وتُخلط جيداً. ثم يُضاف ١٥ مل من العينة بحذر وبأقل تهوية، وتُغلق مباشرة. تُترك في الظلام لمدة ٢٠ دقيقة. بعد ذلك يُضاف بسرعة ١ غ من KI وتُرج الزجاجاة بقوة لمدة ٥ ثوانٍ. يُنقل الخليط بسرعة إلى دورق المعايرة الذي يحتوي على ٢٥ مل من محلول Na_2HPO_4 المشبع. تُشطف زجاجة التفاعل جيداً ويُضاف ماء الشطف إلى دورق المعايرة. الحجم النهائي للمعايرة يجب أن يتراوح بين ٢٠٠ إلى ٣٠٠ مل. تُعاير حتى نقطة النهاية.
- (٢) تُكرر هذه الخطوة باستخدام ماء مقطر منزوع الأيونات بدلاً من العينة لتحديد قيمة العينة البيضاء (Blank).
- (٣) سجل القراءة $E = (\text{مل المادة المعايرة للعينة} - \text{مل المادة المعايرة للبيضاء}) / \text{مل العينة}$.
- ملاحظة: يمكن تعديل حجم العينة (١٥ مل) للحصول على التخفيف المناسب، ولكن يجب الحفاظ على نسبة العينة إلى الحمض.

الحسابات

نظراً لأن قدرة التفاعل للمادة المعايرة تعتمد على pH، فإن جميع الحسابات تُبنى على أساس عدد المكافئات من المادة المختزلة اللازمة للتفاعل مع عدد مكافئات المؤكسدات في العينة. يُستخدم الجدول $\text{ClO}_2:\text{I} \pm 500$ لتحديد الأوزان المكافئة المستخدمة في الحسابات.

في المعادلات التالية، N تمثل التركيز النظامي للمادة المعايرة (بالمكافئات لكل لتر)، و A حتى E تمثل القراءات كما تم تعريفها أعلاه:

Chlorite	$(\text{mg ClO}_2^-/\text{L}) = D \times N \times 16863$
Chlorate	$(\text{mg ClO}_3^-/\text{L}) = [E - (A + B)] \times N \times 13909$
Chlorine dioxide	$(\text{mg ClO}_2/\text{L}) = (5/4) \times (B - D) \times N \times 13490$
Chlorine	$(\text{mg Cl}_2/\text{L}) = [A - ((B - D) / 4)] \times N \times 35453$

الجدول 1- ClO_2 . الأوزان المكافئة لحساب التركيزات على أساس الكتلة
TABLE - ClO_2 :I. EQUIVALENT WEIGHTS FOR CALCULATING CONCENTRATIONS ON THE BASIS OF MASS

pH	Species	Molecular Weight mg/mol	Electrons Transferred	Equivalent Weight mg/eq
7	Chlorine dioxide	67 452	1	67 452
2, 0.1	Chlorine dioxide	67 452	5	13 490
7, 2, 0.1	Chlorine	70 906	2	35 453
2, 0.1	Chlorite	67 452	4	16 863
0.1	Chlorate	83 451	6	13 909

المراجع

1. AIETA, E.M., ROBERTS, P.V., & HERNANDEZ, M. (1984). *Determination of chlorine dioxide, chlorine, chlorite, and chlorate in water*. **J. Amer. Water Works Assoc.**, 76:64.
2. WONG, G. (1982). *Factors affecting the amperometric determination of trace quantities of total residual chlorine in seawater*. **Environ. Sci. Technol.**, 16:11.

3. WHITE, G. (1972). *Handbook of Chlorination*. Van Nostrand Reinhold Co., New York.
4. JOLLEY, R. & CARPENTER, J. (1982). *Aqueous Chemistry of Chlorine: Chemistry, Analysis, and Environmental Fate of Reactive Oxidant Species*. ORNL/TM-788, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

الإستنتاج والملاحظات

٢٣.١٢ تحديد السكروز في الحليب المكثف ب طريقة الاستقطاب

Polarimetric Method for Determination of Sucrose in Condensed Milk

تتضمن الطريقة القائمة على انعكاس كليرجيت *Clerget inversion* معالجة الحليب بدون حمض مما يؤدي إلى التحلل المائي الكامل للسكروز ، ولكن لا يوجد تقريبا أي من اللاكتوز أو غيره من السكريات. ويتم الحصول على محتوى السكر من التغيير في قوة الدوران للمحلول. ترشيح واضح للعينة ، كما تم تحضيره عن طريق معالجة المحلول بالأمونيا متبوعا بالتحديد والتوضيح مع إضافة متتالية من أسيتات الزنك ومحلول فيروسيانيد البوتاسيوم. في جزء من المرشح ، ويتم تحليل السكروز بالطريقة المناسبة ومن دوران المرشح ، قبل وبعد الانقلاب ، يتم حساب محتوى السكروز.

الكواشف والمواد *Reagents and Material*

محلول أسيتات الزنك: *Zinc Acetate solution (2 N)*

Dissolve 21.9 g of crystallized Zinc acetate dihydrate (Zn(C2H3O2)2 .2H2O) and 3 ml of acetic acid in distilled water and make up to 100 ml.

محلول فيروسيانيد البوتاسيوم *Potassium Ferrocyanide solution (1N)*

Dissolve 10.6 g of crystallized potassium ferrocyanide [K2Fe(CN)6.3H2O].

محلول حمض الهيدروكلوريك *Hydrochloric acid solution: 6.35 N ± 0.2 N (20- 22%)*

محلول الأمونيا المائي *Aqueous ammonia solution: 2.0 ± 0.2 N (3.5%)*

محلول حمض الخليك *Acetic acid solution: 2.0 ± 0.2 N (12%)*

الأجهزة/الأدوات *Apparatus/Instruments*

١. دورق: ١٠٠ مل. - قوارير حجمية: ٢٠٠ مل و ٥٠ مل. ماصة: ٤٠ مل.
٢. الاسطوانات المتدرجة: ٢٥ مل. إي قياس الماصات: ١٠ مل.
٣. قمع المرشح: قطره من ٨ إلى ١٠ سم ومزود بورق ترشيح مطوي بقطر ١٥ سم.
٤. أنبوب الاستقطاب: الطول ٢٠٠ مم ، بطول معايير بالضبط).
٥. مقياس الاستقطاب أو مقياس السكر :
- أ. مقياس الاستقطاب مع ضوء الصوديوم أو الضوء الأخضر الزئبقي (مصباح بخار الزئبق مع المنشور أو الشاشة الخاصة رقم ٧٧ أ) ، لقراءة ٠.٠٥٠٠ على الأقل بدقة (أساس الزاوي).
- ب. مقياس السكر بمقياس السكر الدولي ، باستخدام الضوء الأبيض الذي يمر عبر مرشح ١٥ مم من محلول ٦ بالمائة من ثنائي كرومات البوتاسيوم ، أو باستخدام ضوء الصوديوم لقياس دقيق على الأقل ٠.١ scale مقياس السكر الدولي.

طريقة العمل Procedure

إعداد العينة Sample preparation

- أ. العينات من المنتجات المصنعة حديثا والتي لا يتوقع فيها فصل ملموس للمكونات: افتح الحاوية ، وانقل جميع المواد الملتصقة بالغطاء إلى الحاوية واخلطها جيدا بحركة لأعلى ولأسفل للمعلقة بحيث يتم خلط الطبقات العليا ومحتويات الزوايا السفلية. ونقل محتويات العلب إلى جرة مع غطاء مناسب.
- ب. العينات من المنتجات القديمة والعينات التي يمكن توقع فصل المكونات فيها: التسخين في حمام مائي عند حوالي ٤٠ درجة مئوية حتى تصل العينة إلى درجة الحرارة هذه تقريبا ، وافتح الحاوية وتابع كما هو موضح في الفقرة أعلاه. عندما يكون المنتج في علبه نقل المحتويات إلى جرة ، وقم بإزالة جميع المواد الملتصقة بالجدران واستمر في الخلط حتى تصبح الكتلة بأكملها متجانسة. وإغلاق الجرة مع غطاء المناسب جيدا والسماح لتبرد.

تقدير التحكم Control Determination

- (١) قم بتشغيل تحديد التحكم كما هو موضح تحت "التحديد" في نسختين في خليط من ١٠٠ جرام من الحليب أو ١١٠ جرام من الحليب الخالي من الدسم والسكرورز النقي (أ) ١٨ جرام لـ ٤٠ جرام من الحليب المكثف (وبالتالي يحتوي على ٤٥ بالمائة من السكرورز).
- (٢) احسب محتويات السكر عن طريق الصيغة المعطاة في نهاية هذا الإجراء باستخدام الصيغة (١) m, F and P على التوالي ، وهي كمية الحليب التي تم وزنها ومحتوى الدهون والبروتين في هذا الحليب ، وفي الصيغة (٢) m ، قيمة ٤٠. يجب ألا يختلف متوسط القيم الموجودة بأكثر من ٠.١ بالمائة عن ٤٥ بالمائة الفعلية.

التقدير Determination

- (١) تزن حوالي ٤٠ غرام من عينة مختلطة جيدا لتضع بدقة ١٠ ملغ ، في كوب زجاجي. وأضف ٥٠ مل من الماء المقطر الساخن (٨٠-٩٠ °م درجة مئوية) واخلط جيدا. ونقل الخليط كميًا إلى قارورة حجمية سعة ٢٠٠ مل ، وشطف الكأس مع تعاقب كميات من الماء المقطر عند ٦٠ م درجة مئوية ، حتى يتراوح الحجم الإجمالي بين ١٢٠-١٥٠ مل. والمزج والتبريد ، ثم إضافة ٥ مل من محلول الأمونيا ، وامزج مرة أخرى ثم السماح للوقوف لمدة ١٥ دقيقة.
- (٢) تحييد الأمونيا عن طريق إضافة كمية مكافئة من حمض الأسيتيك بعد تحديد العدد الدقيق للمليلتر مسبقا عن طريق معايرة محلول الأمونيا باستخدام البروموثيمول الأزرق كمؤشر.
- (٣) امزج وأضف مع خلط لطيف عن طريق تدوير القارورة المائلة ١٢.٥ مل من محلول أسيتات الزنك. وبنفس الطريقة إضافة ١٢.٥ مل من محلول فيروسيانيد البوتاسيوم. وحضر محتويات القارورة إلى ٢٠ م° وأضف الماء حتى علامة ٢٠٠ مل.

ملاحظة: حتى هذه المرحلة ، يتم إجراء جميع الإضافات من الماء أو الكواشف وذلك لتجنب تشكيل فقاعات الهواء ، وينبغي أن يتم كل خلط عن طريق دوران القارورة بدلا من الهز. وإذا تم العثور على فقاعات هواء موجودة قبل تخفيفها إلى ٢٠٠ مل ، فيمكن إزالتها عن طريق توصيل القارورة مؤقتا بمضخة تفريغ وتدوير القارورة ؛ ثم أغلق

القارورة بسدادة جافة واخلطها جيدا عن طريق الدوران. اسمح بالوقوف بضع دقائق والترشيح من خلال ورقة ترشيح جافة ، ورفض أول ٢٥ مل من الترشيح.

الاستقطاب المباشر Direct Polarisation

تحديد الدوران البصري للمرشح عند $20 \pm 2^\circ \text{C}$.
Determine optical rotation of filtrate at $20 \pm 2^\circ \text{C}$.

الانعكاس Inversion

خذ بماصة ٤٠ مل من الترشيح التي تم الحصول عليها أعلاه في قارورة حجمية سعة ٥٠ مل وإضافة ٦.٠ مل من حمض الهيدروكلوريك. وضع القارورة في حمام مائي على حرارة ٦٠ درجة مئوية لمدة ١٥ دقيقة ، بحيث يتم غمر لمبة القارورة بالكامل. المزج الحركي الدوار خلال ٥ دقائق بحلول هذا الوقت يجب أن تكون محتويات القارورة قد وصلت إلى درجة حرارة الحمام. تبرّد حتى 20°C درجة مئوية وقم بتعويض علامة ٥٠ مل بالماء المقطر عند 20°C درجة مئوية ، اسمح بالتوقف لمدة ساعة واحدة عند درجة الحرارة هذه.

عكس الاستقطاب Invert Polarization

تحديد دوران المحلول المخضوب عند $20 \pm 2^\circ \text{C}$. (عندما تختلف درجة حرارة السائل في أنبوب الاستقطاب بأكثر من 0.2°C أثناء القياس ، يتم تطبيق تصحيح درجة الحرارة المشار إليه في الملاحظة ٢).

التعبير عن النتائج Expression of results

الحساب Calculation

حساب محتوى السكروز الصورة ، في المئة من الكتلة ، عن طريق الصيغة التالية.

$$U = \frac{m}{100} (1.08 F + 1.55 P) - \text{Formula 1}$$

$$S = \frac{D - \frac{5}{4}I}{Q} \times \frac{V - U}{V} \times \frac{V}{e \times m} - \text{Formula 2}$$

Where,

U = Correction in ml for the volume of the precipitate formed during the clarification

m = Mass in g of the weighed sample

F = Percentage of fat in the sample

P = Percentage of protein (N x 6.38) in the sample

D = Direct polarimeter reading (polarization before inversion)

I = Polarimeter reading after inversion

Q = Inversion division factor, the values of which are given in Note1

V = Volume in ml to which the sample is diluted before filtration; and

e = Length in mm of the polarimeter tube.

الإستنتاج والملاحظات

٣٣.١٣ تقدير اليودات IO_3^- في الماء Estimation of iodates IO_3^- in water

بطريقة الاستقطاب (Polarographic Method)

المرجع : الطريقة القياسية رقم (B- IO_3^- -4500)

١- المناقشة العامة (General Discussion)

أ-المبدأ Principle:

تحت ظروف قلبية معتدلة، يتم اختزال اليودات إلى يوديد عند قطب الزئبق المتساقط بواسطة مسح جهد كاثودي. يولد هذا التفاعل قمة تيار تقع حول -١.١ فولت بالنسبة للقطب المرجعي الكالوميل المشبع. ارتفاع قمة التيار يتناسب طردياً مع تركيز اليودات، والذي يتم تحديده باستخدام طريقة الإضافات القياسية.

ب. التداخلات: (Interferences)

يتداخل الأوكسجين المذاب والزنك. لإزالة الأوكسجين المذاب، يتم تمرير الغاز الأرجون الخالي من الأوكسجين عبر العينة وتتفاعل الأوكسجين مع الكبريتات الصوديوم المضافة. لإزالة التداخل من الزنك، يتم تشكيل معقد مع EDTA (إيثيلين ثنائي الأمين رباعي الأسيتيك).

٢. الأجهزة (Apparatus)

أ. نظام جهاز الاستقطاب: (Polarographic analyzer system)

يتكون من جهاز استقطاب، قطب الزئبق المتساقط (SMDE)، جهاز تحريك، وجهاز رسم بياني يعمل في وضع الاستقطاب النبضي التفاضلي SMDE- مع إمكانية تعديل الوقت بين القطرات، التدرج الجهد، ارتفاع النبضة، نطاق المسح، وحجم القطيرة. استخدم القطب المرجعي الكالوميل المشبع كقطب مرجعي.

ب. الأواني الزجاجية: (Glassware)

يجب غسل الأواني الزجاجية بحمض الهيدروكلوريك ١٠% (منخفض في اليودات) وغسلها جيداً بالماء المعالج قبل الاستخدام.

٣. المواد الكيميائية: (Reagents)

استخدم المواد الكيميائية المنخفضة في اليودات كلما كانت متوفرة.

أ. الماء الخالي من الأوكسجين: (Oxygen-free water)

ب. محلول البيروجالول القلوي: (Alkaline pyrogallol solution)

ج. غاز الأرجون الخالي من الأوكسجين: (Oxygen-free argon gas)

د. محلول الكبريتات الصوديوم: (Sodium sulfite solution)

هـ. محلول اليودات القياسي ٢٥ ميكرومولار: (Standard iodate solution, 25 μM)

يتم تجفيف عدة غرامات من اليودات البوتاسيوم (KIO_3) في فرن عند ٨٠ °C طوال الليل. يتم إذابة ١.٠٧٠ غ من KIO_3 المجفف في الماء المعالج (انظر قسم ١٠٨٠) وتخفيفه إلى ١٠٠٠ مل. يتم تخفيف ٥ مل من هذا المحلول إلى ١٠٠٠ مل.

و. محلول EDTA الصوديوم ٠.١ M (Na₂EDTA solution, 0.1M)

يتم إذابة ٣.٧٢٢ غ من $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ إيثيلين ثنائي الأمين رباعي الأسيتيك في الماء المعالج وتخفيفه إلى ١٠٠ مل.

ز. إلكتروليت داعم: (Supporting electrolyte)

يتم إذابة ٥٤.٨ غ من كلوريد الصوديوم، ٠.٣٠ غ من بروميد البوتاسيوم، و ١.٠٥ غ من بيكربونات الصوديوم في الماء المعالج لتشكيل حجم نهائي قدره ٢٥٠ مل.

٤. الإجراء (Procedure)

أ. قياس العينة: (Sample measurement)

انقل ٥ مل من العينة و ٠.٥ مل من الإلكتروليت الداعم إلى خلية الاستقطاب التي تحتوي على جهاز تحريك مغناطيسي. تحقق من pH للمحلول لضمان أنه حوالي ٨. (بالنسبة للمياه البحرية ذات الملوحة فوق ١٥، لا حاجة للإلكتروليت الداعم). أزل الأوكسجين المذاب عن طريق تمرير الغاز الأرجون الخالي من الأوكسجين عبر العينة مع التحريك لمدة ٠.٥ دقيقة. أضف ٠.١ مل من محلول الكبريتات الصوديوم M ١ إلى العينة ومررها، مع التحريك، بالغاز الأرجون الخالي من الأوكسجين لمدة دقيقة إضافية. أضف ٠.١ مل من محلول EDTA الصوديوم M ٠.١ ومررها، مع التحريك، بالغاز الأرجون الخالي من الأوكسجين لمدة 0.5 دقيقة أخرى. ضع القطب في وضع SMDE . سجل استقطاباً في وضع الاستقطاب النبضي التفاضلي تحت الشروط التالية: وقت القطيرة، ١ ثانية؛ تدرج الجهد، ٦ ملي فولت؛ ارتفاع النبضة، ٠.٠٦ فولت؛ نطاق المسح، -٠.٦٥ إلى -١.٣٥ فولت. استخدم حجم قطيرة متوسط يسمح بتشكيل قطرات الزئبق وفصلها من القطب الزئبقي المتساقط بمعدل ثابت ومتناسق. قس ارتفاع قمة التيار فوق الخط الأساسي عند جهد تطبيقي حوالي -١.١ فولت بالنسبة للقطب المرجعي الكالوميل المشبع.

ب. إضافات القياسية الداخلية: (Internal standard additions)

أضف ٠.٠٥ مل من محلول اليودات القياسي ٢٥ ميكرومولار إلى الخلية. مرر المحلول، مع التحريك، بالغاز الأرجون الخالي من الأوكسجين لمدة ٠.٥ دقيقة. سجل استقطاباً وفقاً للشروط الموضحة في ٤ a وحدد ارتفاع قمة التيار مرة أخرى. كرر هذه العملية مرتين إضافيتين.

ج. تحديد بلانك (Blank determination)

حدد بلانك طريقة المواد الكيميائية بمعاملة الماء المعالج كعينة.

٥. الحساب (Calculation)

اتبع الحسابات الواردة في قسم ٤٥٠٠ I-D.5 مع استبدال المركبات المناسبة في تعريفات المصطلحات.

٦. الدقة (Precision)

في أحد المختبرات، عند تحليل عينات مياه البحر بتركيز ٦٠ ميكروغرام/لتر من اليودات، كانت الدقة حوالي $\pm 3\%$. اتبع المبادئ العامة للتحكم في الجودة .

المراجع (Bibliography)

HERRING, J.R. & P.S. LISS. 1974. A new method for the determination of iodine species in seawater. Deep-Sea Res. 21:777.

TAKAYANAGI, K. & G.T.F. WONG. 1986. The oxidation of iodide to iodate for the polarographic determination of total iodine in natural waters. Talanta 33:451.

WONG, G.T.F. & L.S. ZHANG. 1992. Chemical removal of oxygen with sulfite for the polarographic or voltammetric determination of iodate or iodide in seawater. Mar. Chem. 38:109.

الإستنتاج والملاحظات



الجهود الكهروكيميائية المتقدمة والتطبيقات المرجعية
في التحليل الكهربائي

**ADVANCED ELECTROCHEMICAL
POTENTIALS AND REFERENCE
APPLICATIONS**

الفصل الرابع والعشرون (24) CHAPTER

الجهود الكهروكيميائية المتقدمة والتطبيقات المرجعية في التحليل الكهربائي

ADVANCED ELECTROCHEMICAL POTENTIALS AND REFERENCE APPLICATIONS

٢٤.١ الأسس النظرية للجهود القطبية (Electrode Potentials)

يركز هذا الفصل على تحديد نطاقات الجهد التشغيلية (Operating Potential Ranges).

- هذه النطاقات تعمل كدليل لتحديد أقصى وأدنى جهد يمكن تطبيقه على نظام معين دون أن يتحلل المذيب أو القطب نفسه.
- يتضمن الفصل جداول لجهود الأقطاب لمجموعات متنوعة: (مركبات عضوية، غير عضوية، حيوية، أدوية، وفيتامينات).
- الفائدة العملية: دمج "جهد المادة المراد قياسها" مع "نطاق تشغيل القطب" لتحديد أفضل توليفة (مذيب/قطب) للمراقبة والتحليل.

٢٤.١.١ جهود الأقطاب القياسية (Standard Potentials)

- يقدم الجدول ١ قائمة بالجهود القياسية في المحاليل المائية.
- المرجع: جميع الجهود مقاسة مقابل قطب الهيدروجين القياسي (NHE) في درجة حرارة الغرفة.
- إذا أردت التعمق في المفاهيم الأساسية لهذه الجهود، يحيلك الكتاب إلى الفصل الأول من المرجع.

٢٤.١.٢ جهود الأقطاب الشكلية في المذيبات اللابروتونية (Aprotic Solvents)

المذيبات اللابروتونية (مثل الأسيتونيتريل) تُستخدم عندما نريد تجنب تفاعلات البروتونات أو عند التعامل مع مواد لا تذوب في الماء.

- تختلف الجهود الشكلية (Formal Potentials) هنا بناءً على نوع المذيب وقوة التأثير بينه وبين الأيونات.

لماذا هذا الفصل مهم لك في المختبر؟

تذكر في التحليلات السابقة (مثل تحليل الحديد عند جهد -٠.٤٨ فولت)، كنا نستخدم قطب الزئبق (DME). لو نظرت إلى "نافذة الجهد" في هذا الفصل، ستفهم لماذا اخترنا الزئبق؛ لأن البلاتين مثلاً سيتسبب في تصاعد غاز الهيدروجين عند هذا الجهد ويخرب القياس، بينما الزئبق يمتلك ما يسمى "فرط جهد الهيدروجين" (Hydrogen Overpotential) الذي يسمح لنا بالوصول لتلك الجهود السالبة بأمان.

الجدول (١): جهود القطب الكهربائي القياسية المختارة (٢٥ درجة مئوية، مقابل NHE)

Reaction	E° (V vs NHE)
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0.799
$\text{Ag}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^+$	+1.980
$\text{AgBr} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0.071
$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.222
$\text{AgI} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.152
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	+0.342
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1.676
$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{AsH}_3$	-0.230
$\text{As}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.240
$\text{AsO}(\text{OH})_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{As}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0.560
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1.830
$\text{Au}^{3+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Au}^+$	+1.360
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba}$	-2.920
$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Be}$	-1.970
$\text{p-Benzoquinone} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hydroquinone}$	+0.699
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1.060
$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1.087
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0.760
$2\text{HOBr} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.600
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1.480
$2\text{BrO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1.850
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.110
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.200
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0.480
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.840
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-2.840
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.403
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{Hg})$	-0.352
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	+1.720
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1.358
$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HOCl} + \text{H}_2\text{O}$	+1.680
$\text{HClO} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1.630
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0.277
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$	+1.920
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.900
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.740
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0.424
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.360
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.520

Reaction	E° (V vs NHE)
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0.159
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.340
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(Hg)}$	+0.345
$\text{CuCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu} + \text{Cl}^-$	+0.120
$\text{Eu}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Eu}^{2+}$	-0.350
$\frac{1}{2}\text{F}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{HF}$	+3.053
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.440
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.040
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.771
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.000
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.828
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	+0.710
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.763
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$	+0.796
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0.268
$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	+0.098
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+0.536
$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{In}$	-0.340
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2.925
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3.045
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.356
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1.180
$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	+1.500
$\text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.230
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2.714
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.257
$\text{Ni(OH)}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0.720
$\text{NiO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	

الجدول (٣): جهود الأقطاب الشكلية للهيدروكربونات في المذيبات (عند ٢٥ °م، مقابل SCE المائي)

E' (V vs. SCE)	Medium (الإلكتروليت)	Solvent (المذيب)	Reaction (التفاعل النصفي)	Compound (المركب)
-1.920	0.1 M TBAI	DMF	$An + e^- \rightarrow An^{\bullet-}$	Anthracene
-1.920	0.1 M TEAI	MeOH	$An + e^- \rightarrow An^{\bullet-}$	
-2.500	0.1 M TBAI	DMF	$AB + e^- \rightarrow AB^{\bullet-}$	Azobenzene
+1.300	0.1 M TBAP	MeCN	$AB + e^- \rightarrow AB^{\bullet-}$	
-1.360	0.1 M TBAP	DMF	$AB + e^- \rightarrow AB^{\bullet-}$	
-2.000	0.1 M TBAP	DMF	$AB^{\bullet-} + e^- \rightarrow AB^{2-}$	
-1.400	0.1 M TEAP	MeCN	$BP + e^- \rightarrow BP^{\bullet-}$	Benzophenone
-1.400	0.1 M TBAP	PC	$BP + e^- \rightarrow BP^{\bullet-}$	
-1.880	0.1 M TBAP	MeCN	$BP + e^- \rightarrow BP^{\bullet-}$	
-2.060	0.1 M TBAP	THF	$BP + e^- \rightarrow BP^{\bullet-}$	
-1.230	0.1 M KI	NH ₃	$BP + e^- \rightarrow BP^{\bullet-}$	
-0.540	0.1 M TEAP	MeCN	$BQ + e^- \rightarrow BQ^{\bullet-}$	1,4-Benzoquinone
-1.400	0.1 M TEAP	MeCN	$BQ^{\bullet-} + e^- \rightarrow BQ^{2-}$	
+1.220	0.1 M TEAP	MeCN	$Ch^{\bullet+} + e^- \rightarrow Ch$	Chrysene
+0.310	0.2 M LiClO ₄	MeCN	$Cp_2Fe^+ + e^- \rightarrow Cp_2Fe$	Ferrocene
-2.600	0.1 M TEAP	MeCN	$N + e^- \rightarrow N^{\bullet-}$	Naphthalene
-1.150	0.1 M TEAP	MeCN	$NB + e^- \rightarrow NB^{\bullet-}$	Nitrobenzene
-1.010	0.1 M NaClO ₄	DMF	$NB + e^- \rightarrow NB^{\bullet-}$	
-0.420	0.1 M KI	NH ₃	$NB + e^- \rightarrow NB^{\bullet-}$	
-0.870	0.2 M TBAP	DMF	$O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\bullet-}$	Oxygen
-0.820	0.2 M TBAP	MeCN	$O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\bullet-}$	
-0.730	0.1 M TBAP	DMSO	$P^{\bullet+} + e^- \rightarrow P$	Perylene
+0.850	0.1 M TEAP	MeCN	$P^{\bullet+} + e^- \rightarrow P$	
+1.280	0.1 M TEAP	MeCN	$Ph^{\bullet+} + e^- \rightarrow Ph$	Phenanthrene
+1.360	0.1 M TEAP	MeCN	$Py^{\bullet+} + e^- \rightarrow Py$	Pyrene
+1.320	0.1 M TBABF ₄	MeCN	$RuL^{3+} + e^- \rightarrow RuL^{2+}$	Ru(bpy) ⁺ (RuL ⁺)
-1.300	0.1 M TBABF ₄	MeCN	$RuL^{2+} + e^- \rightarrow RuL^+$	
-1.490	0.1 M TBABF ₄	MeCN	$RuL^+ + e^- \rightarrow RuL$	
-1.730	0.1 M TBABF ₄	MeCN	$St^{\bullet+} + e^- \rightarrow St$	Stilbene
+1.430	0.1 M NaClO ₄	MeCN	$St^{\bullet+} + e^- \rightarrow St$	
+0.770	0.1 M NaClO ₄	MeCN	$T^{\bullet+} + e^- \rightarrow T$	Tetracene
+0.130	0.1 M LiClO ₄	MeCN	$TCNQ + e^- \rightarrow TCNQ^{\bullet-}$	TCNQ
-0.290	0.1 M LiClO ₄	MeCN	$TCNQ^{\bullet-} + e^- \rightarrow TCNQ^{2-}$	
+0.210	0.1 M TBAP	DMF	$TMPD^{\bullet+} + e^- \rightarrow TMPD$	TMPD (Tetramethyl-p-phenylenediamine)
+0.300	0.1 M TEAP	MeCN	$TTF^{\bullet+} + e^- \rightarrow TTF$	Tetrathiafulvalene (TTF)
+0.660	0.1 M TEAP	MeCN	$TTF^{2+} + e^- \rightarrow TTF^{\bullet+}$	
+1.230	0.1 M TBABF ₄	MeCN	$TH^{\bullet+} + e^- \rightarrow TH$	Thianthrene
+1.740	0.1 M TBABF ₄	MeCN	$TH^{2+} + e^- \rightarrow TH^{\bullet+}$	
+0.300	0.1 M TBAP	SO ₂	$TPTA^{\bullet+} + e^- \rightarrow TPTA$	Tri-N-p-tolylamine
+0.880	0.1 M TBAP	SO ₂	$TH^{2+} + e^- \rightarrow TH^{\bullet+}$	

E' (V vs. SCE)	Medium (الإلكتروليت)	Solvent (المذيب)	Reaction (التفاعل النصفى)	Compound (المركب)
+0.980	0.1 M TBAP	THF	$\text{TH}\cdot^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{TH}$	

الجدول (٣): جهود الأقطاب الشكلية (Formal Electrode Potentials)

(عند ٢٥ °م، مقابل SCE المائي)

هذه القيم إرشادية فقط، وتختلف باختلاف المذيب والإلكتروليت المستخدم.

E' (V vs. aq SCE)	Electrolyte (الإلكتروليت)	Solvent (المذيب)	Redox Species (المزدوج الاختزالي)
+0.765	HCOONH ₄	H ₂ O	Theophylline
+0.700	PBS	H ₂ O	Methyl viologen
-0.280	PBS	2-Propanol	Phenanthrene quinone
+0.600	PBS	H ₂ O	Catechol
+0.035	PBS	H ₂ O	Hydroquinone
-1.640	TBAI (Tetrabutylammonium iodide)	MeCN (Acetonitrile)	Aspirin (acetylsalicylic acid)
-1.540	TBAI	MeCN (Acetonitrile)	Salicylic acid
-2.500	TEAP (Tetraethylammonium perchlorate)	DMSO	L-DOPA
+0.410	MB (Methylene blue)	H ₂ O	Alizarin red S
+0.200	HClO ₄	MeOH (Methanol)	Ferrocenemethanol

٣.١.٤ جهود الأقطاب الرسمية: الوسائط العضوية الشائعة

يُبين الجدول ٤ جهود الأقطاب الرسمية (مقارنةً بقطب الهيدروجين القياسي) للوسائط العضوية الشائعة عند درجة حرارة الغرفة في محلول مائي ذي أس هيدروجيني ٧. تُعد هذه الوسائط العضوية شائعة الاستخدام في أجهزة الاستشعار وأجهزة الاستشعار الحيوية.

الجدول (٤): جهود الأقطاب الشكلية للوسائط العضوية الشائعة

(عند ٢٥ °م، مقابل NHE، في محلول مائي عند pH = 7)

E' (V vs. NHE)	Organic Mediator (الوسيط العضوي)
+0.380	N,N'-Dimethyl-p-phenylenediamine
+0.280	1,4-Benzoquinone
+0.270	N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylenediamine
+0.217	2,6-Dichlorophenol indophenol
+0.217	1,2-Naphthoquinone-4-sulfonic acid
+0.115	Toluylene blue
+0.060	Phenazine methosulfate
+0.080	Rosinduline 2G
+0.055	Phenazine ethosulfate

E' (V vs. NHE)	Organic Mediator (الوسيط العضوي)
+0.047	Cresyl blue
+0.027	Toluidine blue
+0.011	Methylene blue
+0.005	Tetramethyl-p-benzoquinone
-0.125	Indigo-disulfonate
-0.289	Safranine T
-0.325	Neutral red
-0.350	1,1'-Dibenzyl-4,4'-bipyridyl salt
-0.350	1,1'-Ethylene-2,2'-bipyridyl dichloride
-0.408	1,1'-Bis(hydroxyethyl)-4,4'-bipyridyl salt
-0.430	1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridyl dichloride

٢٤.١.٤ جهود الأقطاب: المركبات غير العضوية أحادية الإلكترون

يُبين الجدول ٥ جهود الأقطاب لعمليات أحادية الإلكترون الشائعة. تُستخدم هذه المركبات المؤكسدة والمختزلة أيضًا بشكل متكرر كوسائط لنقل الإلكترون في أجهزة الاستشعار وأجهزة الاستشعار الحيوية.

الجدول (٥): جهود الأقطاب الشكلية والقياسية لمركبات غير عضوية (عمليات إلكترون واحد)

(عند ٢٥ °م، مقابل NHE، في محلول مائي)

E (V vs. NHE)	Inorganic Complex (المركب غير العضوي)
+1.720	Ni(bpy) ³⁺
+1.272	Ru(bpy) ²⁺
+1.220	Ru(phen) ²⁺
+1.107	Fe(phen) ²⁺
+1.074	Fe(bpy) ²⁺
+0.892	IrCl ²⁻
+0.844	Os(bpy) ²⁺
+0.798	Mo(CN) ₄ ⁻
+0.570	Co(oxalate) ³⁻
+0.520	Ru(NH ₃) ₄ (bpy) ²⁺
+0.510	W(CN) ₃ ⁻
+0.490	Ru(NH ₃) ₅ Pz ³⁺ (1 M NaCl)
+0.380	Co(EDTA) ⁻
+0.370	Co(phen) ³⁺
+0.315	Co(bpy) ³⁺
+0.299	Ru(NH ₃) ₅ (py) ²⁺ (1 M CF ₃ SO ₃ H)
+0.278	Fe(dipic) ₂ (pH = 5.15)
+0.270	Co(terpy) ³⁺
+0.184	Ru(en) ³⁺ (0.1 M KPF ₆)

E (V vs. NHE)	Inorganic Complex (المركب غير العضوي)
+0.120	Fe(EDTA) ⁻
+0.115	Toluylyene blue (pH = 7)
+0.056	Thionine (pH = 7)
+0.051	Ru(NH ₃) ³⁺ (0.1 M NaBF ₄)
+0.047	Cresyl blue (pH = 7)
+0.011	Methylene blue (pH = 7)
-0.216	Co(en) ³⁺ (1 M NaClO ₄)
-0.250	Cr(bpy) ³⁺
-0.300	Co(sepalchrate) ³⁺
-0.325	Neutral red (pH = 7)
-0.352	Benzylviologen

٢٤.١.٥ جهود الأقطاب الرسمية: أنواع الأكسدة والاختزال البيولوجية

يُبين الجدول 6 الجهود الرسمية لتفاعلات نقل الإلكترون الشائعة في البروتينات ضمن الأنظمة البيولوجية ذات الصلة. ويُبين الجدول 7 جهود الاختزال القياسية لتفاعلات الاختزال الكيميائية الحيوية.

الجدول (٦): جهود الأقطاب الشكلية للأنظمة الحيوية (Biological Redox Systems)

(عند ٢٥ °م، مقابل SCE، في محلول مائي عند pH = 7)

E' (V vs. SCE)	Redox Couple (المزدوج الاختزالي)
+0.165	Laccase Cu ²⁺ /Cu ⁺
+0.125	Cytochrome f Fe ³⁺ /Fe ²⁺
+0.100	Cytochrome a (mammalian) Fe ³⁺ /Fe ²⁺
+0.055	O ₂ /H ₂ O ₂
+0.020	Cytochrome c (mammalian) Fe ³⁺ /Fe ²⁺
-0.070	Hemoglobin Fe ³⁺ /Fe ²⁺
-0.140	Ubiquinone ox/red
-0.210	Cytochrome b (mammalian) Fe ³⁺ /Fe ²⁺
-0.230	Methylene blue / Leukomethylene blue
-0.236	Myoglobin Fe ³⁺ /Fe ²⁺
-0.240	Cytochrome b ₃ (mammalian) Fe ³⁺ /Fe ²⁺
-0.305	Glucose oxidase ox/red (pH 5.3)
-0.310	Horseradish peroxidase Fe ³⁺ /Fe ²⁺
-0.360	FMN (old yellow enzyme)/FMNH ₃
-0.448	Riboflavin / Dehydroriboflavin
-0.470	Glutathione ox/red
-0.515	Adrenodoxin Fe ³⁺ /Fe ²⁺

E' (V vs. SCE)	Redox Couple (المزدوج الاختزالي)
-0.534	Xanthine oxidase ox/red
-0.550	Flavodoxin ox/red
-0.560	NAD ⁺ /NADH
-0.564	NADP ⁺ /NADPH
-0.660	H ⁺ /½H ₂
-0.668	Ferredoxin (spinach) Fe ³⁺ /Fe ²⁺

الجدول (٧): جهود الأقطاب القياسية لتفاعلات الاختزال الحيوية المختارة
(عند ٢٥ °م، مقابل NHE، في محلول مائي)

E° (V vs. NHE)	Reaction (التفاعل النصف)
	Reduction of carbonyl to aldehyde
-0.286	1,3-Diphosphoglycerate + 2e ⁻ → 3-Phosphoglyceraldehyde + HPO ₂ ⁻
-0.412	Acetyl-CoA + 2H ⁺ + 2e ⁻ → Acetaldehyde + Coenzyme A
-0.462	Oxalate + 3H ⁺ + 2e ⁻ → Ascorbate
-0.470	Gluconate + 3H ⁺ + 2e ⁻ → Glucose
-0.598	Acetate + 3H ⁺ + 2e ⁻ → Acetaldehyde
	Reduction of carbonyl to alcohol
+0.077	Dehydroascorbic acid + H ⁺ + 2e ⁻ → Ascorbate
-0.090	Glyoxylate + 2H ⁺ + 2e ⁻ → Glycolate
-0.158	Hydroxypyruvate + 2H ⁺ + 2e ⁻ → Glycerate
-0.166	Oxaloacetate + 2H ⁺ + 2e ⁻ → Malate
-0.190	Pyruvate + 2H ⁺ + 2e ⁻ → Lactate
-0.197	Acetaldehyde + 2H ⁺ + 2e ⁻ → Ethanol
-0.349	Acetoacetate + 2H ⁺ + 2e ⁻ → β-Hydroxybutyrate
	Carboxylation
-0.330	Pyruvate + CO ₂ + H ⁺ + 2e ⁻ → Malate
-0.363	α-Ketoglutarate + CO ₂ + H ⁺ + 2e ⁻ → Isocitrate
-0.673	Succinate + CO ₂ + H ⁺ + 2e ⁻ → α-Ketoglutarate + H ₂ O
-0.699	Acetate + CO ₂ + H ⁺ + 2e ⁻ → Pyruvate + H ₂ O
	Reduction of carbonyl with amino group
-0.107	Oxaloacetate + NH ₄ ⁺ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → Aspartate + H ₂ O
-0.132	Pyruvate + NH ₄ ⁺ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → Alanine + H ₂ O
-0.133	α-Ketoglutarate + NH ₄ ⁺ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → Glutamate + H ₂ O
	Reduction of C=C double bond
+0.187	Crotonyl-CoA + 2H ⁺ + 2e ⁻ → Butyryl-CoA
+0.031	Fumarate + 2H ⁺ + 2e ⁻ → Succinate
	Reduction of disulfide bonds
-0.340	Cystine + 2H ⁺ + 2e ⁻ → 2 Cysteine
-0.340	Glutathione dimer + 2H ⁺ + 2e ⁻ → 2 Glutathione

E° (V vs. NHE)	Reaction (التفاعل النصفى)
	Others
-0.200	$\text{FAD}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{FADH}$
-0.320	$\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NADH}$

٢٤.١.٦ جهود الأقطاب الرسمية: الفيتامينات والأدوية والمواد الكيميائية العصبية الشائعة
يُبين الجدول ٨ جهود نصف الموجة أو جهود الذروة لبعض الفيتامينات والأدوية والمواد الكيميائية العصبية. وتعتمد هذه الجهود على المذيب ونقائه والإلكتروليت، لذا ينبغي اعتبارها دليلاً إرشادياً فقط.

الجدول (٨): جهود نصف الموجة والقيم للفيتامينات والأدوية والمواد العصبية
(عند درجة حرارة الغرفة، القيم تقريبية وتعتمد على المذيب والإلكتروليت)

Compound (المركب)	Solvent (المذيب)	Electrolyte / Reference	E _{1/2} (or E _p , V)	Ref.
Vitamins				
Vitamin A (Retinol)	DMF	TEAI	-2.400	7
Vitamin B ₂ (Riboflavin)	DMSO	NaClO ₄	-1.020	7
Vitamin B ₃ (Niacin)	H ₂ O	TEAP	-1.440	7
Folate (Folic acid)	H ₂ O	NaOH	+0.560	7
Vitamin B ₁₂ (Cyanocobalamin)	H ₂ O	0.1 M KCN, vs. SCE	-1.120	27
Vitamin C (Ascorbic acid)	H ₂ O	PBS	E _p = +0.020	7
Neurochemicals				
Aspartic acid	DMSO	TEAP	-2.400	7
Glutamic acid	DMSO	TEAP	-2.120	7
Epinephrine (Adrenaline)	H ₂ O	H ₂ SO ₄	E _p = +0.550	7
Progesterone	MeCN	TBAI	-1.850	7
Hydrocortisone	EtOH	PBS	-1.300	7
Catechol	H ₂ O	pH = 0	+0.792	27
Epinephrine	H ₂ O	pH = 0	+0.809	27
Dopamine	H ₂ O	pH = 0, vs. SCE	+0.580	27
Dihydroxyphenylalanine (L-DOPA)	H ₂ O	pH = 0	+0.800	27
Epinine	H ₂ O	pH = 0	+0.788	27
Norhomoepinephrine	H ₂ O	pH = 0	+0.822	27
Adrenalone	H ₂ O	pH = 0	+0.909	27
Protocatechuic acid	H ₂ O	pH = 0	+0.883	27
6-Hydroxydopamine	H ₂ O	pH = 6.87, vs. SCE	-0.159	27
6-Methoxydopamine	H ₂ O	pH = 6.87, vs. SCE	-0.070	27
Drugs				
Sertraline	H ₂ O	pH = 8, vs. Ag/AgCl	-1.750	29
THC (Δ ⁹ -Tetrahydrocannabinol)	H ₂ O	pH = 7.02, vs. Ag	+1.500	30
Caffeine	H ₂ O	HCOONH ₄	+0.850	7
β-Carotene	H ₂ O	vs. Ag wire	+0.600	32
Celecoxib	H ₂ O	pH = 7, vs. Ag/AgCl	-1.540	33

Compound (المركب)	Solvent (المذيب)	Electrolyte / Reference	E½ (or Ep, V)	Ref.
Azithromycin	H ₂ O	pH = 6.0 PBS, vs. Ag/AgNO ₃	+0.800	34
Acetaminophen (Paracetamol)	H ₂ O	Acetate buffer, vs. SCE	+0.500	35
Ciprofloxacin	H ₂ O	pH = 7.3 PBS, vs. SCE	-1.410	31
Enoxacin	H ₂ O	pH = 7.3 PBS, vs. SCE	-1.350	31
Norfloxacin	H ₂ O	pH = 7.3 PBS, vs. SCE	-1.405	31
Ofloxacin	H ₂ O	pH = 7.3 PBS, vs. SCE	-1.403	31
Pefloxacin	H ₂ O	pH = 7.3 PBS, vs. SCE	-1.435	31

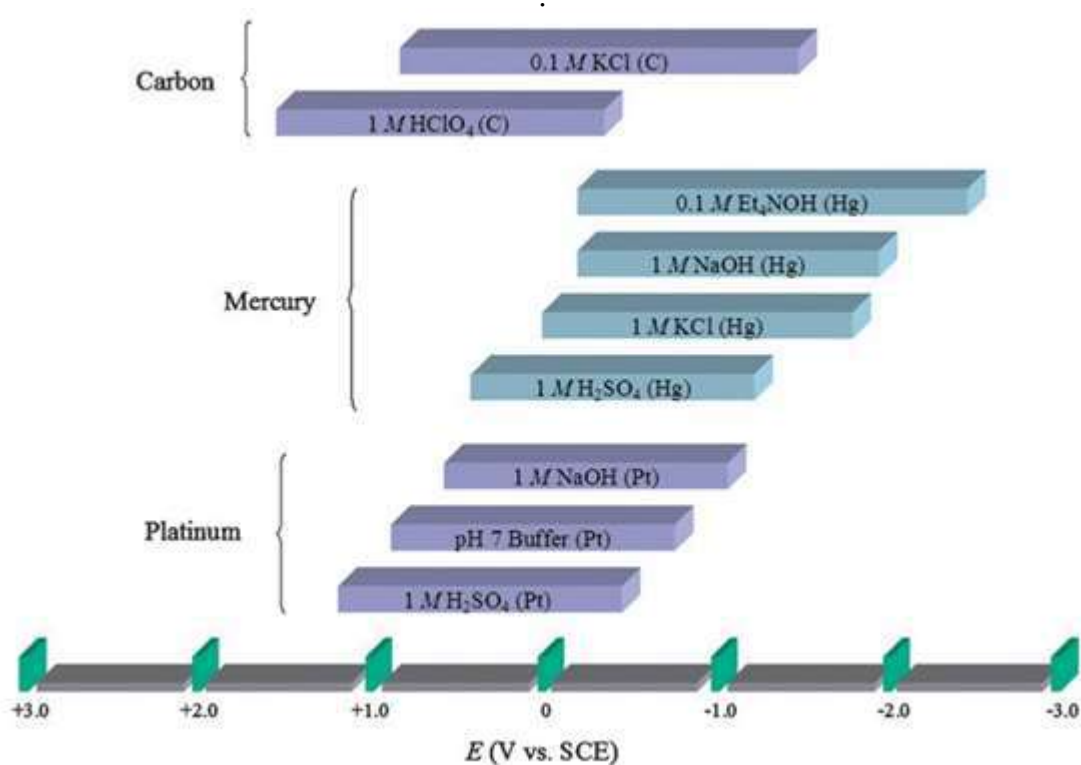
الاختصارات (Abbreviations)

Abbreviation	Full Name
PBS	Phosphate Buffer Solution
TBAI	Tetrabutylammonium Iodide
TBAP	Tetrabutylammonium Perchlorate
TEAP	Tetraethylammonium Perchlorate
TEABF ₄	Tetraethylammonium Tetrafluoroborate
TBAPF ₆	Tetrabutylammonium Hexafluorophosphate
TEAI	Tetraethylammonium Iodide
MeCN	Acetonitrile
DMF	Dimethylformamide
DMSO	Dimethylsulfoxide
THF	Tetrahydrofuran
MeOH	Methanol
PC	Propylene Carbonate
EtOH	Ethanol

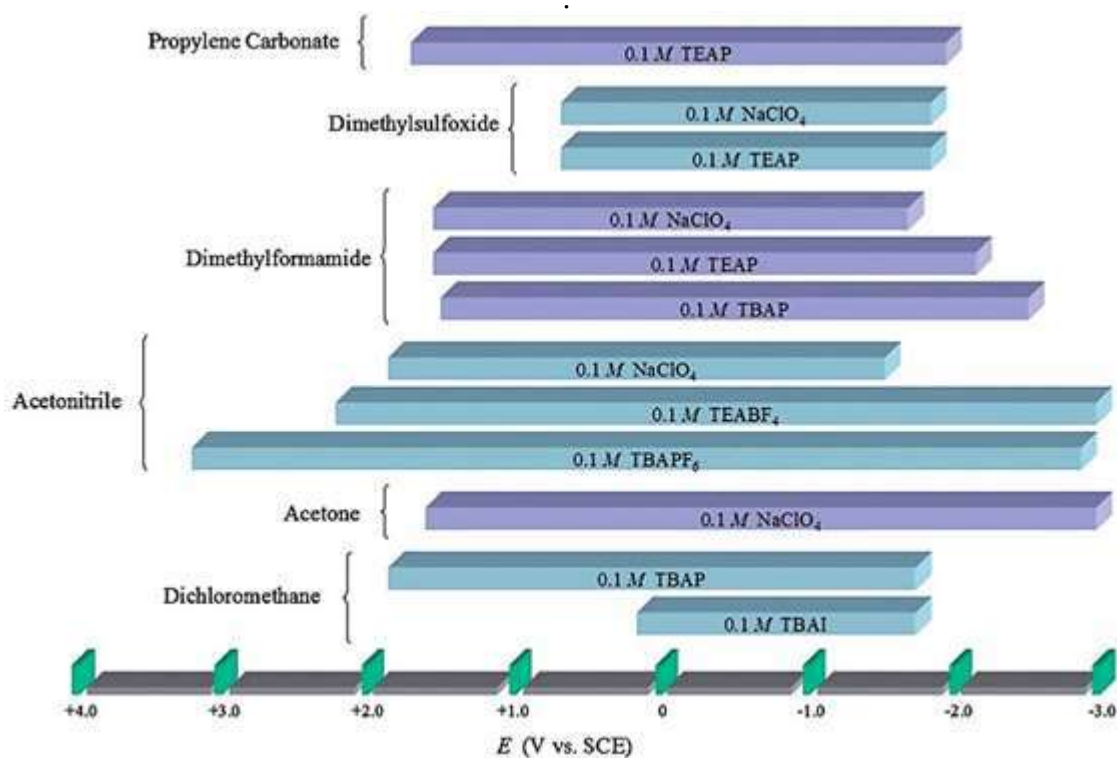
٢٤.٢ نطاقات الجهد التقديرية: المحاليل المائية وغير المائية

يوضح الكتاب من خلال الأشكال البيانية ما نسميه "نوافذ العمل" (Working Windows):

١. المحاليل المائية (الشكل ١): يوضح النطاقات لأقطاب الكربون، البلاتين، والزنابق.
 - ملاحظة: الزنابق يتميز بنطاق واسع جداً في الجهود السالبة (المهبطية) لكنه محدود في الجهود الموجبة (المصعدية) بسبب أكسدة الزنابق نفسه.
٢. المذيبات العضوية (الشكل ٢): يوضح النطاقات عند استخدام قطب البلاتين في مذيبات غير مائية.
 - تنبيه: هذه النطاقات هي مجرد "دليل تقريبي"؛ فهي تتأثر بشدة بمدى نقاء المذيب ونوع الإلكتروليت الداعم المستخدم.



الشكل (١): نطاقات الجهد المقدرة في المحاليل المائية عند ٢٥ درجة مئوية.



الشكل (٢): نطاقات الجهد المقدرة عند أقطاب البلاتين لمحاليل المذيبات/الإلكتروليات غير المائية.

جدول (٩): معاملات الانتشار Diffusion Coefficients لمركبات غير عضوية ومعقدات عضوية فلزية

مختارة

عند ٢٥ °م أو درجة حرارة الغرفة، ($D \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Method	$D \times 10^{-5} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	Solvent System (نظام المذيب)	Compound (المركب)
1	1.55	0.1 M KNO ₃	Ag ⁺
1	0.808	1.0 M KCl	Cd ²⁺
5	1.90	0.5 M KNO ₃	Tl ⁺
5	1.60	0.9 M NaNO ₃	Tl ⁺
1	0.765	0.05 M KCl	Fe(CN) ₆ ³⁻
1	0.763	0.1 M KCl	
1	0.770	0.5 M KCl	
1	0.763	1.0 M KCl	
2,3	0.72	0.5 M KCl, pH 3.0	
1	0.662	0.05 M KCl	Fe(CN) ₆ ⁴⁻
1	0.650	0.1 M KCl	
1	0.639	0.5 M KCl	
1	0.632	1.0 M KCl	
1	0.55	Phosphate buffer, pH 7.0	Ru(NH ₃) ₆ ³⁺
2	0.67	0.1 M NaTFA	
2	1.70	0.5 M TBABF ₄ in CH ₃ CN	Ferrocene (Fc)
2,3	2.20	0.2 M TBAClO ₄ in CH ₃ CN	
4	2.40	0.2 M LiClO ₄ in CH ₃ CN	
6	2.20	0.1 M TBAClO ₄ in CH ₃ CN	
2	2.70	0.1 M TBAClO ₄ in CH ₃ CN (40 °C)	
2	3.00	0.1 M TBAClO ₄ in CH ₃ CN (50 °C)	Fc ⁺
2	3.20	0.1 M TBAClO ₄ in CH ₃ CN (60 °C)	
6	1.60	0.1 M TBAClO ₄ in CH ₃ CN	
4	1.10	0.2 M LiClO ₄ in CH ₃ CN	Fc(CO ₂ H)
2	0.67	0.1 M NaClO ₄ (aqueous)	Fc(CH ₂ COO ⁻)
2	0.51	0.1 M LiClO ₄ (aqueous)	
2	0.66	0.1 M NaClO ₄ (aqueous)	FcTMA ⁺
2	1.40	0.1 M TBAClO ₄	FcMeTMA ⁺
2	0.65	0.1 M NaClO ₄ (aqueous)	Fc(CH ₂ OH) ₂
3	0.63	0.1 M LiClO ₄ (aqueous)	
2	0.78	0.050 M TMAClO ₄ (aqueous)	IrCl ₆ ²⁻
5	0.64	0.5 M K ₂ SO ₄	
4	2.20	0.2 M LiClO ₄ in CH ₃ CN	Osmocene
4	2.20	0.2 M LiClO ₄ in CH ₃ CN	Ruthenocene
7	2.10	0.1 M TEABF ₄ in CH ₃ CN	Ru(bpy) ₃ ²⁺

Method	$D \times 10^{-5} \text{ (cm}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	Solvent System (نظام المذيب)	Compound (المركب)
7	2.10	0.1 M TEABF ₄ in CH ₃ CN	Fe(bpy) ₃ ²⁺
7	2.30	0.1 M TEABF ₄ in CH ₃ CN	Ru(acac) ₃

الجدول (١٠): معاملات الانتشار لمركبات عضوية مختارة

عند ٢٥ °م أو درجة حرارة الغرفة، ($D \times 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)

Method	$D \times 10^{-5} \text{ (cm}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	Solvent System (نظام المذيب)	Compound (المركب العضوي)
1	2.70	0.25 M TEAClO ₄ in CH ₃ CN	p-Benzoquinone
2	0.73	0.1 M H ₂ SO ₄	Hydroquinone
3	2.55	0.1 M TEAClO ₄ in CH ₃ CN	Anthracene
4	1.10	0.1 M TBABF ₄ in DMF	Anthraquinone
4	1.00	0.1 M TBABF ₄ in DMF	Anthraquinone
4	1.00	0.1 M TBABF ₄ in DMF	Benzophenone
3	2.48	0.1 M TEAClO ₄ in CH ₃ CN	Biphenyl
4	0.11	0.5 M TBABr in o-dichlorobenzene	Fullerene (C ₆₀)
4	0.11	—	Fullerene (C ₇₀)
3	2.74	0.1 M TEAClO ₄ in CH ₃ CN	Naphthalene
4	0.84	0.1 M TBABF ₄ in DMF	Perylene
5	2.40	0.1 M TBAClO ₄	TMPD (N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylenediamine)
6	0.53	0.1 M Phosphate buffer, pH 7.4	Ascorbic acid
2	0.66	0.1 M H ₂ SO ₄	Catechol
7	0.66	0.1 M H ₂ SO ₄	(-)-3,4-Dihydroxynorephedrine
7	0.69	0.1 M H ₂ SO ₄	3,4-Dihydroxyhydrocinnamic acid
7	0.55	0.1 M H ₂ SO ₄	L-DOPA
7	0.70	0.1 M H ₂ SO ₄	L-DOPA methyl ester
6	0.59	0.1 M Phosphate buffer, pH 7.4	DOPAC (3,4-Dihydroxyphenylacetic acid)
6	0.60	0.1 M Phosphate buffer, pH 7.4	Dopamine
7	0.67	0.1 M H ₂ SO ₄	Dopamine
6	0.52	0.1 M Phosphate buffer, pH 7.4	Epinephrine

Method	$D \times 10^{-5}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Solvent System (نظام المذيب)	Compound (المركب العضوي)
7	0.61	0.1 M H_2SO_4	Epinephrine
6	0.66	0.1 M Phosphate buffer, pH 7.4	4-Methylcatechol
6	0.55	0.1 M Phosphate buffer, pH 7.4	Norepinephrine
7	0.62	0.1 M H_2SO_4	Norepinephrine
6	0.54	0.1 M Phosphate buffer, pH 7.4	Serotonin (5-Hydroxytryptamine)

ملاحظات على طرق القياس: (Methoda)

- 1: Scanning electrochemical microscopy (SECM)
- 2: Hydrodynamic voltammetry with tubular electrode
- 3: Tracer diffusion from capillaries
- 4: Rotating disk electrode (RDE)
- 5: Steady-state current at disk UME
- 6: Flow injection analysis (non-electrochemical method)
- 7: Chronoamperometry at unshielded planar electrode

جدول (١١): معاملات الانتشار لأنواع أخرى مهمة عند ٢٥ °م أو درجة حرارة الغرفة. ($D \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

Compound (المركب/الأيون)	Solvent System (نظام المذيب)	$D \times 10^{-5}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Method	Reference
H^+	0.1 M KNO_3	7.9	1	35
H^+	1.0 M KCl	7.3	2	36
H^+	0.1 M NaClO_4 in 0.010–0.060 M HClO_4	7.1	1	37
OH^-	0.1 M Na_2SO_4	5.6	3	38
OH^-	1.0 M KNO_3	4.4	3	39
OH^-	0.1 M Na_2SO_4 in 0.2–25 mM OH^-	4.9	1	40
H_2	0.1 M KNO_3	5.0	1	35
O_2	1.0 M KOH	1.6	3	41
O_2	0.025 M H_2SO_4	1.9	3	42
O_2	0.1 M Na_2SO_4	2.5	4	43

ملاحظات على طرق القياس: (Methoda)

- 1: Steady-state current at a disk UME (Ultra-Microelectrode)
- 2: Chronoamperometry at a shielded planar electrode
- 3: Rotating disk electrode (RDE)
- 4: Diaphragm diffusion cell

٢٤.٣ الثوابت الفيزيائية والكيميائية

جدول (١٣): الثوابت الفيزيائية والكيميائية الأساسية في الكيمياء الكهربائية

Table: Fundamental Physical and Chemical Constants in Electrochemistry

الثابت	الرمز	القيمة العددية	الوحدة	الملاحظة / الأهمية الكهروكيميائية
ثابت فاراداي	F	96485	كولوم·مول ⁻¹	الشحنة الكهربائية لمول واحد من الإلكترونات
ثابت الغاز العام	R	8.314	جول·مول ⁻¹ ·كلفن ⁻¹	أساسي في معادلة نيرنست والديناميكا الحرارية
درجة الحرارة القياسية	T	298	كلفن	تعاود ٢٥°C
عدد أفوجادرو	N _a	6.022 × 10 ²³	مول ⁻¹	يربط بين المقياس الذري والمولاري
الشحنة الأولية للإلكترون	e	1.602 × 10 ⁻¹⁹	كولوم	أساس انتقال الشحنة
ثابت بولتزمان	k	1.381 × 10 ⁻²³	جول·كلفن ⁻¹	يربط الطاقة بالحرارة
الكتلة الساكنة للإلكترون	m _e	9.109 × 10 ⁻³¹	كغ	مهمة في النقل الإلكتروني
جهد القطب الهيدروجيني القياسي	E°(SHE)	0.000	فولت	المرجع الأساسي لجهود الأقطاب
كثافة الماء (٢٥°C)	ρ	0.997	غ·سم ⁻³	مؤثرة في الحسابات الحجمية
لزوجة الماء (٢٥°C)	η	0.890 × 10 ⁻³	باسكال·ثانية	تؤثر على انتقال الكتلة
ثابت العزل الكهربائي للماء	ε _r	78.5	—	يؤثر على استقرار الأيونات
سرعة الضوء في الفراغ	c	2.998 × 10 ⁸	م·ث ⁻¹	مرجع في الظواهر الكهرومغناطيسية
الجهد الحراري	RT/F	0.0257	فولت (عند ٢٥°C)	يظهر مباشرة في معادلة نيرنست
2.303RT/F	—	0.0591	فولت (عند ٢٥°C)	للتحويل بين ln و log ₁₀
ثابت التوصيل المولي اللانهائي	Λ°	متغير	سيمنز·سم ² ·مول ⁻¹	خاص بكل إلكتروليت
ثابت الانتشار (عام)	D	~10 ⁻⁵	سم ² ·ث ⁻¹	أساس قوانين فيك ومعادلة كوتريل
ثابت كوتريل	—	يعتمد على D	—	يربط التيار بزمان الانتشار
عدد النقل الأيوني	t ⁺ , t ⁻	< 1	—	يحدد مساهمة كل أيون في التيار
ثابت التوازن	K	متغير	—	يربط الكيمياء الكهربائية بالاتزان
الطاقة الحرة القياسية	ΔG°	-nFE°	جول·مول ⁻¹	العلاقة بين الجهد والطاقة
الإنتالبي القياسية	ΔH°	—	جول·مول ⁻¹	مؤثرة في التفاعلات الحرارية
الإنتروبي القياسية	ΔS°	—	جول·مول ⁻¹ ·كلفن ⁻¹	تحدد اتجاه التفاعل
معامل انتقال الشحنة	A	0.3 – 0.7	—	أساسي في معادلة Butler-Volmer
كثافة التيار	J	I/A	أمبير·م ⁻²	معياري النشاط الكهروكيميائي

الثابت	الرمز	القيمة العددية	الوحدة	الملاحظة / الأهمية الكهروكيميائية
مقاومة الخلية	R	V/I	أوم	تتحكم في الفقد الأومي
التوصيلية النوعية	κ	—	سيمنز م ⁻¹	مقياس قدرة الوسط على التوصيل

ملاحظات تقنية هامة للربط بين الثوابت:

١. ثابت فاراداي (F): ينتج من ضرب عدد أفوجادرو (NA) في الشحنة الأولية (e)، وهو يمثل شحنة مول واحد من الإلكترونات ($e \cdot NA = F$).
٢. ثابت الغازات (R): ينتج من ضرب ثابت بولتزمان (kB) في عدد أفوجادرو ($NA \cdot kB = R$).
٣. العلاقة في معادلة نيرست: غالباً ما تظهر النسبة F/RT في الحسابات الكهروكيميائية، وعند درجة حرارة 25°C (298.15K)، تكون قيمتها تقريباً 0.059 (أو 0.0592 عند استخدام اللوغاريتم العشري $\log_{10}$).

٢٤.٤ أنظمة المذيبات والإلكتروليتات

جدول (١٣): أنظمة المذيبات والإلكتروليتات الداعمة في الـ ECL (معدل عن المرجع^{٤٧٣})

Table : ECL solvent-supporting electrolytes systems

المذيب (Solvent)	الإلكتروليت الداعم (Supporting Electrolyte)	نطاق الجهد (V) مقابل SCE ، عند قطب Pt	ملاحظات (Remarks)
أسيتونيتريل (Acetonitrile)	TBAPF ₄ , TBAP, TEAP, TBAPF ₆	من -1.8 إلى +2.8	استقرار جيد لكل من الأنيونات والكاتيونات الجزرية؛ يعتمد نطاق الجهد بشدة على درجة التنقية.
بنزونيترييل (Benzonitrile)	TBAPF ₄	من -1.8 إلى +2.5	مشابه للأسيتونيتريل من حيث استقرار الأنيونات؛ يمكن استخدام المذيب التجاري ذو النقاوة الطيفية (Spectro-grade) دون تنقية.
N,N-ثنائي ميثيل فورماميد (DMF)	TBAP	من -2.8 إلى +1.5	استقرار جيد للأنيونات الجزرية؛ استقرار ضعيف للكاتيونات؛ صعب التنقية ويميل للتحلل أو التحلل المائي عند تركه لفترة.
ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO)	TEAP	من -1.8 إلى +0.9	يُنقى بالتقطير الفراغي، مع جمع الـ ٦٠% الوسطى؛ يمكن تخزينه فوق مناخل جزيئية؛ نطاق الجهد الموجب محدود.
كلوريد الميثيلين (Methylene chloride)	TBAP	من -1.7 إلى +1.8	استقرار ممتاز للكاتيونات؛ نطاق الجهد السالب محدود؛ سهل التنقية؛ مقاومته الكهربائية عالية نوعاً ما.
كربونات البروبيلين (Propylene)	TEAP	من -2.5 إلى +2.0	يُنقى بالتقطير تحت ضغط منخفض عند -120 °C، 130، وتجمع الـ ٦٠% الوسطى؛ نطاق

⁴⁷³ F. R. F. Fan, in *Electrogenerated Chemiluminescence*, A. J. Bard, Ed., Marcel Dekker, Inc.: New York, 2004, Chap. 2

المذيب (Solvent)	الإلكتروليت الداعم (Supporting Electrolyte)	نطاق الجهد (V) مقابل SCE ، عند قطب Pt	ملاحظات (Remarks)
carbonate)			الجهد يعتمد كثيراً على النقاء؛ استقرار جيد للكاثيونات الجذرية.
رباعي هيدرو فيوران (THF)	TBAP	من -3.0 إلى +1.4	استقرار ممتاز للأنيونات؛ سهل التنقية والتجفيف باستخدام المعادن القلوية؛ نطاق الجهد الموجب محدود؛ مقاومته الكهربائية عالية نوعاً ما.
مزيج أسيتونيتريـل-بنزين 1.5:1 إلى ٤:١	TBABF4, TBAP, TBAPF6	من -2.3 إلى +2.0	ذوبانية أفضل لبعض المركبات العطرية؛ المقاومة الكهربائية تعتمد على نسبة البنزين إلى الأسيتونيتريـل.

مفتاح الرموز الكيميائية الواردة في الجدول:

- **TBABF4**: رباعي بيوتيل أمونيوم رباعي فلوروبورات (Tetrabutylammonium tetrafluoroborate).
- **TBAP**: بيركلورات رباعي بيوتيل أمونيوم (Tetrabutylammonium perchlorate).
- **TEAP**: بيركلورات رباعي إيثيل أمونيوم (Tetraethylammonium perchlorate).
- **TBAPF6**: سداسي فلوروفوسفات رباعي بيوتيل أمونيوم (Tetrabutylammonium hexafluorophosphate).
- **SCE**: قطب الكالوميل المشبع (Saturated Calomel Electrode).
- **Pt**: البلاتين (Platinum).

٢٤.٥ تطبيقات تقنية اللعان الكيميائي الكهربائي (ECL)

١. تطبيقات تقنية اللعان الكيميائي الكهربائي (ECL) باستخدام معقد الراينيوم $[Ru(bpy)_3]^{+2}$ لتقدير الأوكسالات والأحماض العضوية

جدول (١٤): تطبيقات $[Ru(bpy)_3]^{+2}$ ECL لتقدير الأوكسالات والأحماض العضوية

المادة المحللة (Analyte)	ملاحظات (Comments)	العينة/المصفوفة (Matrix)	حد الكشف (LOD)
أوكسالات	طريقة الدفعات (Batch)، مدى خطي 1.0×10^{-6} إلى 1.0×10^{-4} مولار.	اصطناعية (Synthetic)	غير محدد
أوكسالات	تحليل الحقن الجرياني (FIA)، مدى خطي حتى 10^{-6} مولار، الاسترداد ٩٧% - ١٠٥%، الانحراف المعياري ٢.٣%.	بول (Urine)	0.3 بيكو مول
أوكسالات	مستشعر قائم على الألياف الضوئية؛ $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ مثبت على قطب معدل بـ "Nafion".	بول، خضروات	3×10^{-5} مولار

المادة المحللة (Analyte)	ملاحظات (Comments)	العينة/المصفوفة (Matrix)	حد الكشف (LOD)
أوكسالات	FIA مع الراتينوم المثبت في غشاء Nafion.	اصطناعية	1×10^{-6} مولار (محدود بخلفية الجهاز)
أوكسالات	مستشعر ألياف ضوئية (طريقة الدفعات)؛ (أ) الراتينوم في Nafion ، (ب) الراتينوم معدل في قطب عجينة الكربون.	اصطناعية	(أ) 3×10^{-5} مولار (ب) 2×10^{-5} مولار
أوكسالات	تعزيز التفاعل باستخدام الموجات فوق الصوتية (Sonochemical enhancement).	اصطناعية	غير محدد
أوكسالات	كروماتوغرافيا سائلة (LC) لتقدير الأوكسالات باستخدام FIA.	بول، بلازما	$< 1 \times 10^{-6}$ مولار
أوكسالات	مقارنة بين توليد $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ في الموقع (In situ) أو خارجياً.	اصطناعية	توليد خارجي: ١.٠ ميكرومولار، في الموقع: ٠.٥ ميكرومولار
أوكسالات	كروماتوغرافيا تبادل أيوني؛ الراتينوم مضاف في طور المتحرك.	بول، دم، بلازما	0.1×10^{-6} مولار
حمض البيروفيك	أكسدة البيروفات إلى CH_3CHO عبر التوليد الكهربائي للراتينوم؛ مسار ألياف ضوئية.	اصطناعية	0.5×10^{-6} مولار
حمض البيروفيك	كروماتوغرافيا تبادل أيوني (Ion-pairing LC).	اصطناعية	3.1×10^{-7} مولار
حمض الأسكوربيك	كروماتوغرافيا تبادل أيوني.	مشروبات غازية، عصير فواكه	2 بيكو مول (حقن ٢٠ ميكرو لتر)

توضيحات تقنية للرموز المختصرة:

- $[Ru(bpy)_3]^{+2}$: معقد تريس (٢، ٢'-ثنائي بيريديل) الراتينوم (II).
- **FIA (Flow Injection Analysis)**: تحليل الحقن الجرياني، وهي تقنية تسمح بالتحليل السريع للعينات في تيار مستمر.
- **Nafion**: غشاء تبادل أيوني بوليمري يستخدم لتثبيت الكاشف على سطح القطب الكهربائي.
- **In situ**: تعني أن التفاعل الكيميائي أو توليد الكاشف يتم داخل خلية القياس مباشرة.
- **(Molar)M**: مولار (مول/لتر).

٢. تطبيقات تقنية اللعان الكيميائي الكهربائي (ECL) باستخدام معقد الراتينوم $[Ru(bpy)_3]^{+2}$ لتقدير الأمينات

جدول (١٥): تطبيقات $[Ru(bpy)_3]^{+2}$ ECL لتقدير الأمينات (معدل عن المرجع^{٤٧٤})

ملاحظة: جميع المصفوفات (العينات) المستخدمة في هذا الجدول كانت اصطناعية (Synthetic).

المادة المحللة (Analyte)	ملاحظات (Comments)	حد الكشف (Limit of Detection)
أminات ثالئية حلقة	FIA؛ تشمل: سولانيدين، لينكوميسين، إرغوتامين، أكونيتين.	غير محدد
أminات أليفاتية حلقة	FIA؛ المدى الخطي يقدر برتبتين مقداريتين.	١-إيثيل بيبيريدين: ١.٨ بيكومول ١-ميثيل بيروليدين: ٠.٧ بيكومول N-إيثيل مورفورين: ٠.٨ بيكومول سبارتين: ٠.٥ بيكومول نيكوتين: ٠.٤ بيكومول لينكوميسين: ٠.٣ بيكومول أتروبين: ١.٥ بيكومول ديفينيدول: ١.٠ بيكومول
أminات أولية	FIA، LC؛ الحلقة لتكوين "ثيومورفولين" باستخدام "ثنائي فينيل سلفون".	تم تقييم ١٨ أmina ألكيلياً من حيث الكثافة النسبية؛ لم تذكر حدود الكشف.
NADH و NADPH (المختزل)	FIA، LC؛ المدى الخطي من ٠.١٠ إلى ٤٠ بيكومول.	NADH: 30 فيمتومول NADPH: 31 فيمتومول
ألكيل أminات	FIA؛ الراتينوم $[Ru(bpy)_3]^{+2}$ مثبت في غشاء Nafion؛ مدى العمل لـ TPrA من 1×10^{-6} إلى 1×10^{-3} مولار؛ تم تقييم مضادات حيوية.	1×10^{-8} TPrA مولار
NADH المختزل	FIA؛ الراتينوم $[Ru(bpy)_3]^{+2}$ مثبت في غشاء Nafion؛ مدى العمل لـ TPrA من 1×10^{-6} إلى 1×10^{-3} مولار.	NADH: 1×10^{-6} مولار
أminات أولية	LC؛ اشتقاق ما قبل العمود باستخدام "ثنائي فينيل سلفون" (إضافة حلقة).	بروبيل أمين: ٣٠ بيكومول 3-أمينو بنتان: ١ بيكومول
ثلاثي بروبيل أمين (TPrA)	FIA؛ معايرة لو غاريتمية خطية على ثلاث رتب مقدارية.	140 ميكروجرام/لتر (حوالي ١ ميكرومولار)
TPrA، بولين	تقنية الفصل الكهربائي الشعري (Capillary Electrophoresis).	TPrA: 3.7×10^{-5} مولار برولين: 1.3×10^{-5} مولار
ثلاثي بروبيل أمين (TPrA)	كاشف ECL بحجم أقل من الميكرو لتر (-Sub) (μL).	TPrA: $< 5 \times 10^{-13}$ مولار

اختصارات ووحدات هامة:

- NADH / NADPH: نيكوتيناميد أدينين ثنائي النوكليوتيد (أشكال مختزلة)، وهي عوامل مساعدة حيوية هامة.
- TPrA (Tripropylamine): ثلاثي بروبيل أمين، وهو المادة المساعدة (Co-reactant) الأكثر شهرة في تفاعلات ECL.
- Femtomole (fmol): فيمتومول (١٠-١٥ مول).

⁴⁷⁴ R. D. Gerardi, N. W. Barnett, A. W. Lewis, Anal. Chim. Acta 378, 1 (1999).

- **Picomole (pmol):** بيكومول (١٠-١٢ مول).
- **μL:** ميكرو لتر.
- **Liquid Chromatography (LC):** الكروماتوغرافيا السائلة.

٣. تطبيقات تقنية اللعان الكيميائي الكهربائي (ECL) باستخدام معقد الراتينوم $[Ru(bpy)_3]^{+2}$ لتقدير المستحضرات الصيدلانية

جدول (١٦): تطبيقات $[Ru(bpy)_3]^{+2}$ ECL لتقدير المستحضرات الصيدلانية (معدل عن المرجع^{٤٧٥})

المادة المحللة (Analyte)	ملاحظات (Comments)	العينة/المصفوفة (Matrix)	حد الكشف (LOD)
أوكسبرينولول (Oxprenolol)	FIA، مدى خطي من ٠.٠٠٠١ إلى ٠.٠٤ ملي مولار.	اصطناعية (Synthetic)	35 نانومولار (nM)
كوداين، هيروين، ديكستروميثورفان	FIA، مدى المعايرة من ٠.١ إلى ١.٠ ميكرومولار.	اصطناعية	كوداين 15×10^{-9} مولار هيروين 45×10^{-9} مولار ديكستروميثورفان 44×10^{-9} مولار
أميتربتيلين (Amitriptyline)	FIA، مدى المعايرة من ٠ إلى ٤٠ ميكرومولار.	اصطناعية	3.0×10^{-7} مولار
أميثوكاين، بوبيفاكايين، ليجنوكاين، بريكوكاين، بروكاين	FIA؛ تم تقدير الليجنوكاين في مستحضرات التخدير الموضعي.	مستحضرات التخدير الموضعي	بوبيفاكايين وبروكاين 5×10^{-8} مولار ليجنوكاين 7×10^{-8} مولار
مضادات بيتا لاكتام الحيوية وإنزيمات بيتا لاكتاماز	باستخدام محلل ORIGIN.	حليب غير معالج، مرق استنبات بكتيري خام	بيتا لاكتاماز I من بكتيريا <i>B. cereus</i> باستخدام بنسيلين G كركيزة: ٢٥ بيكومول/لتر
إريثروميسين (Erythromycin)	تقنية Microbore LC؛ الراتينوم موجود في الطور المتحرك.	اصطناعية، بلازما الدم، البول	في المعيار الاصطناعي: ٠.٠١ ميكرومولار في البول: ٠.٠٥ ميكرومولار في البلازما < 0.10 ميكرومولار
حاصرات بيتا أسيبوتولول، ألبرينولول، إلخ	الفصل الكهربائي الشعري	اصطناعية	أوكسبرينولول: ٢ ميكرومولار

ملاحظات فنية حول الجدول:

١. **المصفوفات (Matrices):** يلاحظ تنوع العينات من عينات اصطناعية نقية إلى عينات حيوية معقدة مثل البلازما والبول والحليب، مما يبرز قدرة تقنية ECL على الانتقائية العالية.
٢. **حاصرات بيتا (β -Blockers):** هي أدوية تستخدم غالباً لعلاج ضغط الدم وأمراض القلب، ويوضح الجدول إمكانية فصلها وتقديرها بدقة عالية.
٣. **المضادات الحيوية:** استخدام إنزيم "بيتا لاكتاماز" كعامل مساعد في التفاعل يرفع من حساسية الكشف بشكل كبير (وصلت إلى مستوى البيكومول).

⁴⁷⁵ R. D. Gerardi, N. W. Barnett, A. W. Lewis, *Anal. Chim. Acta* **378**, 1 (1999).

٢٤.٦ تقنية ECL للكشف عن عوامل التهديد البيولوجي في الأغذية والمياه

جدول (١٧): فحوصات تعتمد على تقنية ECL للكشف عن عوامل التهديد البيولوجي في الأغذية والمياه

(مقتبس من المرجع^(٤٧٦))

Table : ECL-based assays for food, water, and biological threat agents

المحل Analyte	العينة Sample Matrix	طريقة التحليل Assay Method ^a	حد الكشف Detection Limit	Reference
<i>Cryptosporidium parvum</i> Oocysts	Water	NASBA RNA amplification, ECL probe detection	~5 viable oocysts/sample	(⁴⁷⁷)
	Turbid water	IA, ORIGEN analyzer	50 viable oocysts/mL	(⁴⁷⁸)
	Highly turbid water	IA, ORIGEN analyzer	1 oocyst/mL	(⁴⁷⁹)
	Karst water	IA, ORIGEN analyzer	5 oocysts/mL	(⁴⁸⁰)
<i>Escherichia coli</i> O157	Creek water	IA, ORIGEN analyzer	25 cells/mL (1–2 viable cells/mL after concentration)	(⁴⁸¹)
	Drinking water	NASBA mRNA amplification, ECL probe detection	40 viable cells/mL	(⁴⁸²)
	Feces	PATHIgen IA, ORIGEN analyzer	1×10 ⁵ CFU/g	b
	Various food matrices	PATHIgen IA, ORIGEN analyzer	100 cells/sample (more sensitive than culture)	b
	Ground beef	IA, ORIGEN analyzer	100x as sensitive as commercial dipstick	(304)
	Ground beef, chicken, fish,	IA, ORIGEN analyzer	1000–2000 cells/mL	(305)

⁴⁷⁶ J. D. Debad, E. N. Glezer, J. K. Leland, G. B. Sigal, J. Wohlsadter, in *Electrogenerated Chemiluminescence*; A. J. Bard, Ed., Marcel Dekker, Inc.: New York, 2004, Chap. 8.

⁴⁷⁷ A. J. Baeumner, M. C. Humiston, R. A. Montagna, R. A. Durst, *Anal. Chem.* **73**, 1176 (2001)

⁴⁷⁸ J. L. Call, M. Arrowood, L. T. Xie, K. Hancock, V. C. Tsang, J. Parasitol. **87**, 203 (2001)

⁴⁷⁹ Y. M. Lee, P. W. Johnson, J. L. Call, M. J. Arrowood, B. W. Furness, S. C. Pichette, K. K. Grady, P. Reeh, L. Mitchell, D. Bergmire-Sweat, W. R. Mackenzie, V. C. Tsang, *Am. J. Trop. Med. Hyg.* **65**, 1 (2001).

⁴⁸⁰ E. Kuczynska, G. Boyer Douglas, R. Shelton Daniel, *J. Microbiol. Methods* **53**, 17 (2003)

⁴⁸¹ D. R. Shelton, J. S. Karns, *Appl. Environ. Microbiol.* **67**, 2908 (2001).

⁴⁸² C. G. Crawford, C. Wijey, P. Fratamico, S. I. Tu, J. Brewster, *J. Rapid Methods Autom. Microbiol.* **8**, 249 (2000)

المحل Analyte	العينة Sample Matrix	طريقة التحليل Assay Method ^a	حد الكشف Detection Limit	Reference
	milk, juices, serum, water			
	Various food & environmental water	IA, ORIGEN analyzer	Not reported	(306)
<i>Campylobacter</i>	Feces	PATHIgen IA, ORIGEN analyzer	1×10 ⁴ CFU/g	b
	Poultry samples	PATHIgen IA, ORIGEN analyzer	Comparable to culture methods	b
<i>Salmonella</i>	Feces	PATHIgen IA, ORIGEN analyzer	5×10 ⁵ CFU/g	b
	Surface swabs	PATHIgen IA, ORIGEN analyzer	1 CFU/100 cm ²	b
	Poultry house drag swabs	PATHIgen IA, ORIGEN analyzer	81% positive predictive value vs. culture	b
	Various food matrices	PATHIgen IA, ORIGEN analyzer	Equivalent to culture methods	b
	Ground beef, chicken, fish, milk, juices, serum, water	IA, ORIGEN analyzer	1000–2000 cells/mL	(⁴⁸³)
<i>Listeria monocytogenes</i>	Environmental surface	PATHIgen IA, ORIGEN analyzer	1 CFU/100 cm ²	b
<i>Staphylococcus aureus</i> Enterotoxins	Buffer, milk, ground beef, lettuce, potato salad	PATHIgen IA, ORIGEN analyzer	10 pg/mL for SEB	b
	Buffer, various food matrices	IA, ORIGEN analyzer	5–50 ng/mL (SEA, B, C1, C2, C3, D, E)	b
	Serum, tissue, buffer, urine	IA, ORIGEN analyzer	1 pg/mL for SEB	(⁴⁸⁴)
	Buffer	IA, ORIGEN	~0.5 pg/mL	(⁴⁸⁵)

⁴⁸³ H. Yu, J. G. Bruno, *Appl. Environ. Microbiol.* **62**, 587 (1996).

⁴⁸⁴ T. M. Kijek, C. A. Rossi, D. Moss, R. W. Parker, E. A. Henchal, *J. Immunol. Methods*, **236**, 9 (2000).

⁴⁸⁵ H. Yu, J. W. Raymonda, T. M. McMahon, A. A. Campagnari, *Biosens. Bioelectron.* **14**, 829 (2000).

المحلل Analyte	العينة Sample Matrix	طريقة التحليل Assay Method ^a	حد الكشف Detection Limit	Reference
		analyzer		
<i>Bacillus anthracis</i>	Soil	IA, ORIGIN analyzer	105 spores	(⁴⁸⁶)
	Buffer	IA, ORIGIN analyzer	100 spores	(⁴⁸⁷)
	Buffer	IA, ORIGIN analyzer	1000 CFU/mL	(⁴⁸⁸)
	Specific DNA	ECL probe detection	Not reported	(⁴⁸⁹)
Botulinus A toxin	Buffer	IA, ORIGIN analyzer	~5 pg/mL	
	Buffer	IA, ORIGIN analyzer	4 pg/mL	
Cholera toxin	Buffer	IA, ORIGIN analyzer	~0.5 pg/mL	
	Buffer	IA, ORIGIN analyzer	2 pg/mL	
Ricin toxin	Buffer	IA, ORIGIN analyzer	~5 pg/mL	
	Buffer	IA, ORIGIN analyzer	0.5 pg/mL	

a **IA** = Immunoassay; **NASBA** = Nucleic Acid Sequence Based Amplification.

b Courtesy of Igen International, Inc. (Now BioVeris).

أ- **IA** = المقايضة المناعية؛ **NASBA** = تضخيم الحمض النووي القائم على التسلسل.

ب- بإذن من شركة Igen International, Inc (الآن BioVeris).

⁴⁸⁶ J. G. Bruno, H. Yu, *Appl. Environ. Microbiol.* **62**, 3474 (1996)

⁴⁸⁷ D. L. Gatto-Menking, H. Yu, J. G. Bruno, M. T. Goode, M. Miller, A. W. Zulich, *Biosens. Bioelectron.* **10**, 501 (1995).

⁴⁸⁸ H. Yu, J. W. Raymonda, T. M. McMahon, A. A. Campagnari, *Biosens. Bioelectron.* **14**, 829 (2000)

⁴⁸⁹ W. Miao, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **75**, 5825 (2003).

٢٤.٧ الفحوصات المعتمدة على الكهروكيمياء المضيئة (ECL)

الجدول (١٨):

الفحوصات المعتمدة على الكهروكيمياء المضيئة (ECL) للكشف عن ملوثات الغذاء والماء والعوامل

البيولوجية الخطرة

(مقتبس من المرجع (١) ٤٩٠)

المحلل (Analyte)	العينة (Sample Matrix)	طريقة الفحص (Assay Method (a))	حد الكشف (Detection Limit)
Cryptosporidium parvum Oocysts	ماء	بطريقة RNA تضخيم ، وكشف بالمسبار NASBA ECL	أكياس حية/ عينة 5~
	ماء عكر	IA، جهاز ORIGIN	كيس/مل 50
	ماء شديد العكارة	IA، جهاز ORIGIN	كيس/مل 1
	ماء كارست	IA، جهاز ORIGIN	أكياس/مل 5
Escherichia coli O157	مياه جداول	IA، جهاز ORIGIN	خلية/مل (١-٢ خلية حية/مل بعد التركيز)
	مياه شرب	تضخيم mRNA بطريقة NASBA ، وكشف بالمسبار ECL	خلية حية/مل 40
	براز	PATHIgen IA ، جهاز ORIGIN	غ/CFU (1 × 10 ⁵)
	مصفوفات غذائية متنوعة	PATHIgen IA ، جهاز ORIGIN	خلية/عينة (أكثر 100 حساسية من الزرع)
	لحم مفروم	IA، جهاز ORIGIN	أكثر حساسية ١٠٠ مرة من شريط تجاري
	لحم مفروم، دجاج، أسماك، حليب، عصائر، مصل، ماء	IA، جهاز ORIGIN	خلية/مل 1000-2000
	أغذية ومياه بيئية متنوعة	IA، جهاز ORIGIN	غير مذكور
Campylobacter	براز	PATHIgen IA ، جهاز ORIGIN	غ/CFU (1 × 10 ⁴)
	عينات دواجن	PATHIgen IA ، جهاز ORIGIN	مماثل لطريقة الزرع
Salmonella	براز	PATHIgen IA ، جهاز ORIGIN	غ/CFU (5 × 10 ⁵)
	مسحات سطحية	PATHIgen IA ، جهاز ORIGIN	1 CFU/100 (سم ^٢)
	مسحات جرّ من بيوت دواجن	PATHIgen IA ، جهاز ORIGIN	قيمة تنبؤية إيجابية ٨١% مقارنة بالزرع

⁴⁹⁰ J. D. Debad, E. N. Glezer, J. K. Leland, G. B. Sigal, J. Wohlsadter, in Electrogenated Chemiluminescence; A. J. Bard, Ed., Marcel Dekker, Inc.: New York, 2004, Chap. 8

حد الكشف (Detection Limit)	طريقة الفحص (Assay Method ^(a))	العينة (Sample Matrix)	المحلل (Analyte)
مكافئ للزرع	PATHIgen IA جهاز ORIGEN	مصفوفات غذائية متنوعة	
1000–2000 خلية/مل	IA جهاز ORIGEN	لحم مفروم، دجاج، أسماك، حليب، عصائر، مصل، ماء	
سم ^٢ 1 CFU/100	PATHIgen IA جهاز ORIGEN	أسطح بيئية	Listeria monocytogenes
10 pg/mL ↓ SEB	PATHIgen IA جهاز ORIGEN	محلول، حليب، لحم مفروم، خس، سلطة بطاطس	سموم المكورات العنقودية الذهبية (Staphylococcus aureus Enterotoxins)
5–50 ng/mL (SEA ،B ،C1 ، C2 ،C3 ،D ،E)	IA جهاز ORIGEN	محلول، مصفوفات غذائية متنوعة	
1 pg/mL ↓ SEB	IA جهاز ORIGEN	مصل، أنسجة، محلول، بول	
~0.5 pg/mL	IA جهاز ORIGEN	محلول	
بوغ (10 ^٥)	IA جهاز ORIGEN	تربة	Bacillus anthracis
بوغ 100	IA جهاز ORIGEN	محلول	
1000 CFU/مل	IA جهاز ORIGEN	محلول	
غير مذكور	كشف بالمسبار ECL	نوعي DNA	
~5 pg/mL	IA جهاز ORIGEN	محلول	Botulinus A سم
4 pg/mL	IA جهاز ORIGEN	محلول	
~0.5 pg/mL	IA جهاز ORIGEN	محلول	سم الكوليرا
2 pg/mL	IA جهاز ORIGEN	محلول	
~5 pg/mL	IA جهاز ORIGEN	محلول	سم الريسين
0.5 pg/mL	IA جهاز ORIGEN	محلول	

٢٤.٨ ملخصات الفهرس Index summaries

٢٤.٨.١ الملحق (١): مواد ذات خطورة تفوق قيمتها التعليمية

Appendix 1: Substances With Greater Hazardous Nature Than Educational Utility

تُحدّد هذه القائمة المواد الكيميائية التي تفوق مخاطرها الفيزيائية والصحية قيمتها التعليمية في معظم مختبرات المدارس والمؤسسات التعليمية. وتشمل هذه المخاطر ما يلي:

● مخاطر السلامة (القابلية للاشتعال، الانفجار)

● التأثيرات الصحية الحادة والمزمنة (السُّمية، إحداث السرطان)

● الإضرار بالبيئة

● تدهور جودة الهواء في الأماكن المغلقة

➤ يُنصح بتجنب استخدام هذه المواد في المختبرات التعليمية إلا في الحالات الضرورية القصوى، ومع الالتزام الصارم بإجراءات السلامة.

الجدول (١٩): المواد الكيميائية الخطرة^(٤٩١)(^{٤٩٢})

Table : : Hazardous Chemicals

طبيعة الخطر Hazard	رقم CAS CAS Number	المادة الكيميائية Chemical
قابل للاشتعال (NFPA = 3) ، متوقع بدرجة معقولة أن يكون مسرطناً للإنسان	107-13-1	أكريلونيتريل
عامل مؤكسد، مادة مسرطنة مؤكدة للإنسان	7788-98-9	كرومات الأمونيوم
قابل للاحتراق، قد يكون مميتاً عند الاستنشاق أو الابتلاع أو الامتصاص	62-53-3	أنيلين
قد يكون مميتاً عند الاستنشاق أو الابتلاع أو الامتصاص	142-04-1	هيدروكلوريد الأنيلين
مهيّج، قد يسبب تفاعلات تحسسية جلدية	102-12-7	أنثراسين
مادة أكالة	10025-91-9	ثلاثي كلوريد الأنتيمون
مادة مسرطنة مؤكدة للإنسان	غير متوفر	الزرنخ ومركباته
مادة مسرطنة مؤكدة للإنسان	1332-21-4	الأسبستوس
مادة أكالة، قد تكون مميتة عند الابتلاع	غير متوفر	أسكاريت II
قابل للاشتعال (NFPA = 3) ، مسرطن ومُحدث للطفرات	71-43-2	البنزين
قابل للاشتعال، متفجر ، عامل مؤكسد	94-36-0	بيروكسيد البنزويل
قد يكون مميتاً عند الاستنشاق أو الابتلاع	592-01-8	سيانيد الكالسيوم
شديد الاشتعال (NFPA = 4) ، سام للجهاز العصبي	75-15-0	ثاني كبريتيد الكربون

⁴⁹¹ Manual of Safety and Health Hazards in the School Science Laboratory (NIOSH, 1984)

⁴⁹² Report on Carcinogens (10th Edition, National Toxicology Program, 2002)

المادة الكيميائية Chemical	رقم CAS CAS Number	طبيعة الخطر Hazard
رابع كلوريد الكربون	56-23-5	مادة مسرطنة، قد تكون مميتة عند الاستنشاق أو الابتلاع
كلورال هيدرات	302-17-0	مادة خاضعة للرقابة (من مشتقات الباربيتورات)
الكلور	7782-50-5	عامل مؤكسد، أكال، قد يكون مميتاً عند الاستنشاق
الكلوروفورم	67-66-3	مادة مسرطنة
كلوروبرومازين	50-53-3	مادة خاضعة للرقابة
مركبات الكروم سداسي التكافؤ	غير متوفر	مادة مسرطنة مؤكدة للإنسان
ثالث أكسيد الكروم	1333-82-0	عامل مؤكسد، أكال، مسرطن
كولشيسين	64-86-8	مُحدث للطفرات، قد يكون مميتاً عند الابتلاع
بارا-ثنائي كلوروبنزين	106-46-7	قابل للاحتراق، مسرطن
ثنائي ميثيل أنيلين	121-69-7	قد يكون مميتاً عند الاستنشاق أو الابتلاع أو الامتصاص
بارا-ديوكسان	123-91-1	قابل للاشتعال، يُكوّن بيروكسيدات، مسرطن
ثنائي كلورو الإيثان	107-06-2	قابل للاشتعال، مسرطن، مُحدث للطفرات
أكسيد الإيثيلين	75-21-8	قابل للاشتعال، متفجر، مسرطن
البارود	غير متوفر	مادة متفجرة
هيكساكلوروفين	70-30-4	مُسَوِّه للأجنة، قد يكون مميتاً عند الامتصاص
حمض الهيدروبروميك	10035-10-6	مادة أكالة، قد تكون مميتة
حمض الهيدروفلوريك	7664-39-3	مادة أكالة، تُسبب حروقاً شديدة وقد تكون قاتلة
الهيدروجين	1333-74-0	شديد الاشتعال (NFPA = 4)
حمض الهيدروبيديك	10034-85-2	مادة أكالة، قد تكون مميتة
زرنيخات الرصاص	7784-40-9	مادة مسرطنة ومُسَوِّهة للأجنة
كربونات الرصاص	1319-46-6	سامة عصبياً، قد تكون مميتة
كرومات الرصاص	7758-97-6	مادة مسرطنة، قد تكون مميتة
الليثيوم (فلز)	7439-93-2	قابل للاحتراق، يتفاعل مع الماء
نترات الليثيوم	7790-69-4	عامل مؤكسد
المغنيسيوم (مسحوق)	7439-95-4	قد يشتعل عند ملامسة الماء
الزئبق	7439-97-6	مادة أكالة، قد تكون مميتة
كلوريد الزئبق الثنائي	7487-94-7	مُسَوِّه للأجنة، قد يكون مميتاً
يوديد الميثيل	74-88-4	مادة مسرطنة، قد تكون مميتة
ميثيل ميثاكريلات	80-62-6	قابل للاشتعال، أبخرة متفجرة
ميثيل أورانج	547-58-0	مُحتمل أن يكون مُحدثاً للطفرات
ميثيل رد	493-52-7	مُحتمل أن يكون مُحدثاً للطفرات
النيكل (فلز)	7440-02-0	مسرطن، مُحدث للطفرات
أكسيد النيكل	1314-06-3	مسرطن، مُحدث للطفرات
النيكوتين	45-11-5	قد يكون مميتاً

المادة الكيميائية Chemical	رقم CAS CAS Number	طبيعة الخطر Hazard
رباعي أكسيد الأوزميوم	20816-12-0	قد يكون مميتاً
أخضر باريس	12002-03-8	مادة مسرطنة، قد تكون مميتة
الفينول	108-95-2	قابل للاحتراق، أكال، قد يكون مميتاً
خامس أكسيد الفوسفور	1314-56-3	يتفاعل مع الماء، مادة أكالة
الفوسفور (الأحمر/الأبيض)	7723-14-0	قد يشتعل تلقائياً
أنهيدريد الفثاليك	85-44-9	قابل للاحتراق، مادة أكالة
البوتاسيوم (فلز)	7440-09-7	قابل للاشتعال، يتفاعل مع الماء
أوكسالات البوتاسيوم	583-52-8	مادة أكالة، قد تكون مميتة
كبريتيد البوتاسيوم	1312-73-8	متفجر، مادة أكالة
البيريدين	110-86-1	قابل للاشتعال، مُحدث للطفرات
السيلينيوم	7782-49-2	مهيّج شديد
سيانيد الفضة	506-64-9	قد يكون مميتاً
نترات الفضة	7761-88-8	عامل مؤكسد، مادة أكالة
أكسيد الفضة	20667-12-3	عامل مؤكسد
زرنيخات الصوديوم	7778-43-0	مادة مسرطنة، قد تكون مميتة
زرنيخيت الصوديوم	7784-46-5	مادة مسرطنة ومشوّهة للأجنة
أزيد الصوديوم	26628-22-8	مادة متفجرة، قد تكون مميتة
كرومات الصوديوم	7775-11-3	عامل مؤكسد، مادة أكالة، مسرطن
سيانيد الصوديوم	143-33-9	قد يكون مميتاً
ثنائي كرومات الصوديوم	10588-01-9	عامل مؤكسد، مادة أكالة، مسرطن
نيتريت الصوديوم	7632-00-0	عامل مؤكسد
كبريتيد الصوديوم	1313-82-2	مادة أكالة، قد تكون مميتة
ثيوسيانات الصوديوم	540-72-7	يطلق غازات سامة عند تفاعله مع الأحماض
كلوريد القصدير الرباعي	7646-78-8	مادة أكالة، يطلق HCl بوجود الرطوبة
حمض الستريك	57-11-4	قد يُكوّن غباراً قابلاً للاحتراق
السترونشيوم	7440-24-6	يتفاعل مع الماء
نترات السترونشيوم	10042-76-9	عامل مؤكسد
سودان IV	85-83-6	مهيّج، السُمّية غير مُقيمة بالكامل
حمض الكبريتيك المُدخّن	8014-95-7	مادة أكالة، قد تكون مميتة
حمض التانيك	1401-55-4	مهيّج
رباعي برومو الإيثان	79-27-6	قد يكون مميتاً

المادة الكيميائية Chemical	رقم CAS CAS Number	طبيعة الخطر Hazard
ثيوأسيتاميد	62-55-5	مادة مسرطنة
ثيويوريا	62-56-6	مادة مسرطنة
ثلاثي كلوريد التيتانيوم	7705-07-9	يتفاعل مع الماء، مادة أكالة
رباعي كلوريد التيتانيوم	7550-45-0	يتفاعل مع الماء، مادة أكالة، قد يكون مميئاً
أورثو-تولويدين	95-53-4	مادة مسرطنة، مُحَدِّثَة للطفرات
اليورانيم	7440-61-1	مادة مشعة
أسيئات اليورانيل	541-09-3	مادة مشعة
يورثان	51-79-6	قابل للاحتراق، مادة مسرطنة
معدن وود	8049-22-7	مادة مسرطنة (بسبب الكادميوم)، سامة عصبياً، قد تكون مميئة

٢٤.٨.٢ الملحق (٢): مواد ذات طبيعة خطيرة ولكن لها فائدة تعليمية محتملة

Appendix 2: Substances With a Hazardous Nature but Potential Educational Utility

تتضمن هذه القائمة مواد كيميائية تشكل أخطاراً صحية أو تتعلق بالسلامة أو بالبيئة، إلا أنها قد تحتفظ بقيمة تعليمية في مختبرات المرحلة الثانوية المتقدمة. ويجب إزالة هذه المواد إذا توقرت بدائل أكثر أماناً. وفي حال الإبقاء عليها، لا يجوز استخدامها إلا بكميات ضئيلة جداً وتحت إجراءات سلامة صارمة.

الجدول (20): مواد كيميائية خطيرة ذات استخدام تعليمي محدود^(٤٩٣)

Table : Hazardous Chemicals with Limited Educational Use

المادة الكيميائية Chemical	رقم CAS CAS Number	طبيعة الخطر Hazard
أسيتاميد (Acetamide)	60-35-5	مادة صلبة قابلة للاحتراق
كلوريد الألمنيوم (Aluminum chloride)	7446-70-0	يتفاعل مع الماء، مادة كاوية
ثنائي كرومات الأمونيوم (Ammonium bichromate)	7789-09-5	مؤكسد، كاوي، مسرطن معروف للإنسان
أوكسالات الأمونيوم (Ammonium oxalate)	1113-38-8	قد يكون قاتلاً عند الاستنشاق أو الابتلاع
فانادات الأمونيوم (Ammonium vanadate)	7803-55-6	قد يكون قاتلاً عند الاستنشاق أو الابتلاع
الأنتيمون (Antimony)	7440-36-0	مهيج، قد يكون قاتلاً عند الاستنشاق

⁴⁹³ Manual of Safety and Health Hazards in the School Science Laboratory (NIOSH, 1984)
Report on Carcinogens (10th Edition, National Toxicology Program, 2002)

المادة الكيميائية Chemical	رقم CAS CAS Number	طبيعة الخطر Hazard
أكسيد الأنثيمون (Antimony oxide)	1309-64-4	مادة مهيجة
طرطرات الأنثيمون واليوتاسيوم	11071-15-1	مادة مهيجة
كلوريد الباريوم (Barium chloride)	10361-37-2	مهيج، قد يكون قاتلاً عند الابتلاع
بنزون (فينيل بيوتازون)	50-33-9	مادة مهيجة
كربونات البيريليوم	66104-24-3	مادة مهيجة
البروم (Bromine)	7726-95-6	مؤكسد، كاو، قد يكون قاتلاً عند الاستنشاق أو الابتلاع
الكادميوم ومركباته	غير متوفر	مسرطن معروف للإنسان
الكارمين (Carmin)	860-22-0	مهيج؛ وقد تطلق نواتج احتراقه غازات سامة
الكاتيكول (Catechol)	120-80-9	مادة كاوية
حمض الكروميك (Chromic acid)	7738-94-5	مؤكسد، مسرطن معروف للإنسان
أستات الكروم (Chromium acetate)	1066-30-4	مادة مهيجة
الكوبالت (فلز)	7440-48-4	مسرطن محتمل للإنسان (IARC المجموعة B ₂)
نترات الكوبالت	10141-05-6	مؤكسد، مهيج
السيكلوهكسان	110-82-7	قابل للاشتعال (NFPA = 3)
السيكلوهكسين	110-83-8	قابل للاشتعال (NFPA = 3)، كاو، يكون فوق أكاسيد
ملح الصوديوم لثنائي كلورو إندوفينول	620-45-1	مادة مهيجة
2,4-ثنائي نيتروفينول	51-28-5	مادة مهيجة
كبريتات الحديدوز	7720-78-7	مادة مهيجة
الفورمالدهيد (فورمالين)	50-00-0	قابل للاشتعال (NFPA = 3)، يتوقع بشكل معقول أن يكون مسرطناً للإنسان
الفوشين (الحمضي/القاعدي)	3244-88-0 / 632-99-5	مادة مهيجة
البنزين (وقود السيارات)	8006-61-9	قابل للاشتعال (NFPA = 3)
الهيماتوكسيلين	517-28-2	مادة مهيجة
كبريتيد الهيدروجين	7783-06-4	مادة كاوية
الهيدروكينون	123-31-9	قد يكون قاتلاً عند الابتلاع
كحول الأيزوأميل	123-51-3	مهيج، سائل وبخار قابلان للاحتراق
كحول الأيزوبيوتيل	78-83-1	قابل للاشتعال (NFPA = 3)
كلورات المغنيسيوم	10326-21-3	مادة مهيجة
ميثيل إيثيل كيتون	78-93-3	مهيج، قابل للاشتعال (NFPA = 3)
أوليات الميثيل	112-62-9	لم تُدرس خصائصه السمية بالكامل
كربونات النيكل	3333-67-3	يتوقع بشكل معقول أن يكون مسرطناً للإنسان
أستات النيكلوز	373-02-4	يتوقع بشكل معقول أن يكون مسرطناً للإنسان
بارا-ثنائي كلورو بنزين	106-46-7	مادة مهيجة
البنتان	109-66-0	مهيج، شديد الاشتعال (NFPA = 4)

المادة الكيميائية Chemical	رقم CAS CAS Number	طبيعة الخطر Hazard
إيثربترول	8032-32-4	شديد الاشتعال (NFPA = 4)
1-فينيل-2-ثيويوريا (PTC)	103-85-5	قد يكون قاتلاً عند الاستنشاق أو الابتلاع
كلورات البوتاسيوم	3811-04-9	مادة مؤكسدة
كرومات البوتاسيوم	7789-00-6	مؤكسد، مسرطن معروف للإنسان
بيروكسيدات البوتاسيوم	7790-21-8	مادة مؤكسدة
برمنغنات البوتاسيوم	7722-64-7	مؤكسد، كاوي
سالول (فينيل سالييلات)	118-55-8	مادة مهيجة
برومات الصوديوم	7789-38-0	مادة مؤكسدة
كلورات الصوديوم	7775-09-9	مادة مؤكسدة
فلوريد الصوديوم	7681-49-4	قد يكون قاتلاً عند الاستنشاق أو الابتلاع
أكسالات الصوديوم	62-76-0	كاوي، قد يكون قاتلاً عند الابتلاع
نترات الصوديوم	7631-99-4	مؤكسد، مهيج
سيليكو فلوريد الصوديوم	16893-85-9	مادة سامة
سودان III	85-86-9	يتحلل مطلقاً أكاسيد النيتروجين
سلفاميثازين	57-68-1	مادة مهيجة
التولوين	108-88-3	قابل للاشتعال (NFPA = 3)، مهيج، قد يكون قاتلاً عند الابتلاع
ثلاثي كلورو الإيثيلين	79-01-6	يُتوقع بشكل معقول أن يكون مسرطناً للإنسان
اليوريثان	51-79-6	قابل للاحتراق، يُتوقع بشكل معقول أن يكون مسرطناً
الزاييلينات	1330-20-7	قابلية للاشتعال (NFPA = 3)، مهيجة، قد تكون قاتلة عند الابتلاع

٣.٨.٢ الملحق (٣): المواد الكيميائية غير المتوافقة

Appendix 3: Incompatible Chemicals

يُبين هذا الجدول المرجعي المواد الكيميائية الشائعة في المختبرات وعدم توافقها المعروف مع مواد أخرى. ويهدف إلى توجيه التخزين الآمن، والمناولة السليمة، والتخطيط التجريبي في مختبرات الكيمياء التحليلية. وعلى الرغم من أن هذا الجدول غير شامل لجميع الحالات الممكنة، إلا أنه يسلط الضوء على تركيبات قد تؤدي إلى تفاعلات خطيرة مثل الحرائق، أو الانفجارات، أو انبعاث الغازات السامة، أو التحلل العنيف.

● يجب دائماً الرجوع إلى نشرة بيانات السلامة للمواد الكيميائية (MSDS) لكل مادة على حدة للاطلاع على تفاصيل عدم التوافق الخاصة بها.

الجدول (٢١): عدم توافق المواد الكيميائية (٤٩٤)

Table 21: Chemical Incompatibility

المادة الكيميائية	غير متوافقة مع
حمض الخليك (Acetic acid)	حمض الكروميك، حمض النتريك، فوق الأكاسيد، البرمنغنات
أنهيدريد الخليك (Acetic anhydride)	المركبات المحتوية على مجموعات هيدروكسيل، إيثيلين غليكول، حمض البيركلوريك
الأسيتون (Acetone)	خلطات حمض النتريك + حمض الكبريتيك، فوق أكسيد الهيدروجين
الأسيتيلين (Acetylene)	البروم، الكلور، النحاس، الفلور، الزئبق، الفضة
نترات الأمونيوم (Ammonium nitrate)	الأحماض، الكلورات، السوائل القابلة للاشتعال، النترات، المعادن المسحوقة، الكبريت، المواد العضوية
الأنيلين (Aniline)	فوق أكسيد الهيدروجين، حمض النتريك
أكسيد الكالسيوم (Calcium oxide)	الماء
الكربون المنشط (Activated carbon)	هيبوكلوريت الكالسيوم، والمؤكسدات الأخرى
الكلورات (Chlorates)	الأحماض، أملاح الأمونيوم، مساحيق المعادن، الكبريت، المواد العضوية
حمض الكروميك (Chromic acid)	حمض الخليك، الكافور، الغليسول، النفثالين، زيت التربنتين، السوائل القابلة للاشتعال
الكلور (Chlorine)	الأسيتيلين، الأمونيا، البنزين، البيوتادين، البيوتان، الهيدروجين، كربيد الصوديوم، زيت التربنتين، المعادن
النحاس (Copper)	الأسيتيلين، فوق أكسيد الهيدروجين
الهيدرازين (Hydrazine)	فوق أكسيد الهيدروجين، حمض النتريك، المواد المؤكسدة
الهيدروكربونات (Hydrocarbons)	البروم، الكلور، حمض الكروميك، الفلور، فوق الأكاسيد
حمض الهيدروسيانيك (Hydrocyanic acid)	القلويات، حمض النتريك
حمض الهيدروفلوريك (اللامائي)	الأمونيا (المائية أو اللامائية)
فوق أكسيد الهيدروجين (Hydrogen peroxide)	الأنيلين، الكروم، المواد القابلة للاحتراق، النحاس، الحديد، النيتروميثان، السوائل القابلة للاشتعال
كبريتيد الهيدروجين (Hydrogen sulfide)	حمض النتريك المدخن، الغازات المؤكسدة
اليود (Iodine)	الأسيتيلين، الأمونيا (المائية أو اللامائية)
الزئبق (Mercury)	الأسيتيلين، الأمونيا، حمض الفولمينيك
حمض النتريك (المركز)	حمض الخليك، الأسيتون، الكحول، الأنيلين، حمض الكروميك، الغازات والسوائل القابلة للاشتعال، حمض الهيدروسيانيك، كبريتيد الهيدروجين
النيتروبارافينات (Nitroparaffins)	الأمينات، القواعد غير العضوية
حمض الأوكساليك (Oxalic acid)	الزئبق، الفضة

⁴⁹⁴ Source: Hazards in the Chemical Laboratory, 4th Edition, edited by C.L. Bretherick (1986), Royal Society of Chemistry. Always consult the chemical's MSDS for specific incompatibility details.

غير متوافقة مع	المادة الكيميائية
المواد القابلة للاشتعال، الشحوم، الهيدروجين، الزيوت	الأكسجين (Oxygen)
أنهيدريد الخليك، الكحول، سبائك البزموت، الشحوم، الزيوت، الورق، الخشب	حمض البيركلوريك (Perchloric acid)
الأحماض العضوية أو المعدنية	فوق الأكاسيد العضوية (Organic peroxides)
الهواء، الأكسجين	الفوسفور الأبيض (Phosphorus, white)
الأحماض	كلورات البوتاسيوم (Potassium chlorate)
الأحماض	بيركلورات البوتاسيوم (Potassium perchlorate)
البنزaldehid، إيثيلين غليكول، الغليسول، حمض الكبريتيك	برمنغنات البوتاسيوم (Potassium permanganate)
الأسيتيلين، مركبات الأمونيوم، حمض الفولمينيك، حمض الأوكساليك، حمض الطرطريك	الفضة (Silver)
ثاني أكسيد الكربون، رابع كلوريد الكربون، المركبات الكلورة، الماء	الصوديوم (Sodium)
نترات الأمونيوم، أملاح الأمونيوم	نيتريت الصوديوم (Sodium nitrite)
المواد القابلة للاكسدة (مثل: أنهيدريد الخليك، البنزaldehid، ثاني كبريتيد الكربون، الإيثانول، خلات الإيثيل، إيثيلين غليكول، الفورفورال، حمض الخليك الجليدي، الميتانول، خلات الميثيل)	فوق أكسيد الصوديوم (Sodium peroxide)
الكلورات، البيركلورات، البرمنغنات	حمض الكبريتيك (Sulfuric acid)

المراجع الهامة References

1. Mann, C. K. *Electroanalytical Chemistry* **1969**, 3, 57.
2. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed.; Wiley: New York, 2001.
3. Bard, A. J.; Parsons, R.; Jordan, J. *Standard Potentials in Aqueous Solution*; Marcel Dekker: New York, 1985.
4. Brett, C. M. A.; Brett, A. M. O. *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*; Oxford University Press: Oxford, 1993.
5. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Principles of Instrumental Analysis*, 5th ed.; Harcourt Brace: Philadelphia, 1998.
6. Weber, S. G. Chemical Analysis. In *Detectors for Liquid Chromatography*; Yeung, E. S., Ed.; Wiley: New York, 1986; Vol. 89.
7. Meites, L.; Zuman, P. *Handbook Series in Organic Electrochemistry*; CRC Press: Cleveland, 1977; Vols. 1–2.
8. Fultz, M. L.; Durst, R. A. *Analytica Chimica Acta* **1982**, 140, 1.
9. Macartney, D. H.; Sutin, N. *Inorganic Chemistry* **1983**, 22, 3530.
10. Kuwana, T. Electrochemical Studies of Biological Systems. In *Electrochemical Studies of Biological Systems*; Sawyer, D. T., Ed.; ACS Symposium Series No. 38; American Chemical Society: Washington, DC, 1977.
11. Schilt, A. A. *Analytical Applications of 1,10-Phenanthroline and Related Compounds*; Pergamon Press: New York, 1969.

12. Bossu, F. P.; Chellappa, K. L.; Margerum, D. W. *Journal of the American Chemical Society* **1977**, 99, 2195.
 13. Hin-Fat, L.; Higginson, W. C. E. *Journal of the Chemical Society A* **1967**, 2, 298.
 14. Brown, G. M.; Sutin, N. *Journal of the American Chemical Society* **1961**, 83, 3357.
 15. Baadsgaard, H.; Treadwell, W. D. *Helvetica Chimica Acta* **1955**, 38, 1669.
 16. Lim, H. S.; Barclay, D. J.; Anson, F. C. *Inorganic Chemistry* **1972**, 11, 1460.
 17. Cummins, D.; Gray, H. B. *Journal of the American Chemical Society* **1977**, 99, 5158.
 18. Brown, G. M.; Krentzien, H. J.; Abe, M.; Taube, H. *Inorganic Chemistry* **1979**, 18, 3374.
 19. Anderegg, G. *Helvetica Chimica Acta* **1960**, 43, 1530.
 20. Yee, E. L.; Cave, R. J.; Guyer, K. L.; Tyma, P. D.; Weaver, M. J. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, 101, 1131.
 21. Schugar, H. J.; Hubbard, A. T.; Anson, F. C.; Gray, H. B. *Journal of the American Chemical Society* **1969**, 91, 71.
 22. Clark, W. *Oxidation–Reduction Potentials of Organic Systems*; Williams & Wilkins: Baltimore, 1960.
 23. Matsubara, T.; Ford, P. C. *Inorganic Chemistry* **1976**, 15, 1107.
 24. Brunschwig, B. S.; Sutin, N. *Journal of the American Chemical Society* **1978**, 100, 7568.
 25. Sargeson, A. M. *Chemistry in Britain* **1979**, 15, 23.
 26. Prince, R. C.; Linkletter, S. J. G.; Dutton, P. L. *Biochimica et Biophysica Acta* **1981**, 635, 132.
 27. Dryhurst, G.; Kadish, K. M.; Scheller, F.; Renneberg, R. *Biological Electrochemistry*; Academic Press: New York, 1982.
 28. Krebs, H. A.; Kornberg, H. L.; Burton, K. *Ergebnisse der Physiologie* **1957**, 49, 212.
 29. Vela, M. H.; Quinaz Garcia, M. B.; Montenegro, M. C. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **2001**, 369, 563.
 30. Backofed, U.; Hoffmann, W.; Matysik, F. *Biomedical Chromatography* **2000**, 14, 49.
 31. Warowna-Grzeskiewicz, M.; Chodkowski, J.; Fijalik, Z. *Acta Poloniae Pharmaceutica* **1995**, 52, 442.
 32. Suarez-Fernandez, A. L.; Alarnes-Varela, G.; Costa-Garcia, A. *Electrochimica Acta* **1999**, 44, 4489.
 33. Ghoneim, M. M.; Beltagi, A. M. *Talanta* **2003**, 60, 911.
 34. Farghaly, O. A. E.; Mohamed, N. A. L. *Talanta* **2004**, 62, 531.
 35. Shearer, C. M.; Christenson, K.; Mukherji, A.; Papariello, G. J. *Journal of Pharmaceutical Sciences* **1972**, 61, 1627.
-

PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

<http://www.periodni.com>

GROUP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
PERIOD	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 1.0079 HYDROGEN																	He 4.0026 HELIUM
2	Li 6.941 LITHIUM	Be 9.0122 BERYLLIUM																
3	Na 22.990 SODIUM	Mg 24.305 MAGNESIUM																
4	K 39.098 POTASSIUM	Ca 40.078 CALCIUM	Sc 44.956 SCANDIUM	Ti 47.867 TITANIUM	V 50.942 VANADIUM	Cr 51.996 CHROMIUM	Mn 54.938 MANGANESE	Fe 55.845 IRON	Co 58.933 COBALT	Ni 58.693 NICKEL	Cu 63.546 COPPER	Zn 65.38 ZINC	Al 26.982 ALUMINIUM	Si 28.086 SILICON	P 30.974 PHOSPHORUS	S 32.065 SULFUR	Cl 35.453 CHLORINE	Ar 39.948 ARGON
5	Rb 85.468 RUBIDIUM	Sr 87.62 STRONTIUM	Y 88.906 YTTORIUM	Zr 91.224 ZIRCONIUM	Nb 92.906 NIOBIUM	Mo 95.96 MOLYBDENUM	Tc (98) TECHNETIUM	Ru 101.07 RUTHENIUM	Rh 102.91 RHODIUM	Pd 106.42 PALLADIUM	Ag 107.87 SILVER	Cd 112.41 CADMIUM	In 114.82 INDIUM	Sn 118.71 TIN	Sb 121.76 ANTIMONY	Te 127.60 TELLURIUM	I 126.90 IODINE	Xe 131.29 XENON
6	Cs 132.91 CAESIUM	Ba 137.33 BARIUM	La-Lu 57-71 Lanthanide	Hf 178.49 HAFNIUM	Ta 180.95 TANTALUM	W 183.84 TUNGSTEN	Re 186.21 RHENIUM	Os 190.23 OSMIUM	Ir 192.22 IRIDIUM	Pt 195.08 PLATINUM	Au 196.97 GOLD	Hg 200.59 MERCURY	Tl 204.38 THALLIUM	Pb 207.2 LEAD	Bi 208.98 BISMUTH	Po (209) POLONIUM	At 85 ASTATINE	Rn (222) RADON
7	Fr (223) FRANCIUM	Ra (226) RADIUM	Ac-Lr 89-103 Actinide	Rf (267) RUFERGIUM	Db (269) DUBNIUM	Sg (271) SEABORGIUM	Bh (272) BOHRIUM	Hs (277) HASSIUM	Mt (278) MEITNERIUM	Ds (281) DARMSTADTIUM	Rg (280) ROENTGENIUM	Cn (285) COOPERSIUM	Uut (113) UNUNTRIUM	Fl (114) FLEROVIUM	Uup (115) UNUNPENTIUM	Lv (116) LIVERMORIUM	Uus (117) UNUNSEPTIUM	Uuo (118) UNOCTIUM

RELATIVE ATOMIC MASS (1)

GROUP IUPAC

GROUP CAS

ATOMIC NUMBER

SYMBOL

ELEMENT NAME

B

BORON

Metal

Semimetal

Nonmetal

Alkali metal

Alkaline earth metal

Transition metals

Lanthanide

Actinide

Chalcogens element

Halogens element

Noble gas

STANDARD STATE (25 °C, 101 kPa)

Ne - gas

Fe - solid

Hg - liquid

Tc - synthetic

(1) Pure Appl. Chem., 81, No. 1, 2131-2156 (2009)
 Relative atomic masses are expressed with five significant figures. For elements that have no stable nuclides, the value enclosed in brackets indicates the mass number of the longest-lived isotope of the element. However, three such elements (Tl, Po and U) do have a characteristic terrestrial isotopic composition, and for these an atomic weight is tabulated.

LANTHANIDE															ACTINIDE														
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
138.91	140.12	140.91	144.24	(145)	150.36	151.96	157.25	158.93	162.50	164.93	167.26	168.93	173.05	174.97	(227)	232.04	231.04	238.03	(237)	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)	(262)
															ACTINIUM	THORIUM	PROCTACTINIUM	URANIUM	NEPTUNIUM	PLUTONIUM	AMERICIUM	CURCIUM	BERNELLIUM	CALIFORNIUM	EINSTEINIUM	FERMIIUM	MERKELENIUM	NOBELIUM	LAWRENCIUM



نبذة عن الكتاب

ينطلق هذا الكتاب من قناعة علمية راسخة مفادها أن الكيمياء الكهربائية ليست علماً نظرياً معزولاً، ولا ممارسة مخبرية ميكانيكية، بل لغة كونية علمية تُقرأ بها ظواهر الطبيعة، وتُفسَّر بها العمليات الحيوية، وتُصمَّم عبرها أدوات التحليل والتشخيص، من الخلية الجلفانية البسيطة إلى أنظمة الاستشعار الكهروكيميائي المتقدمة، ومن معادلة نيرنست إلى تقنيات اللمعان الكيميائي الكهربائي.

About the Book

This book stems from a firm scientific conviction that electrochemistry is not an isolated theoretical science, nor a mechanical laboratory practice, but rather a universal scientific language through which the phenomena of nature are read, biological processes are interpreted, and analytical and diagnostic tools are designed, from the simple galvanic cell to advanced electrochemical sensing systems, and from the Nernst Equation to electrochemiluminescence techniques (ECL).

حقوق الطبع محفوظة لدى دار السعيد للطباعة والنشر - جامعة السعيد، تعز - اليمن.

Copyrights Preserved at Al-Saeed Printing & Publishing House, Al-Saeed University, Taiz - Yemen



967-2026-1-2314-2

سلسلة الكتب والمناهج الأكاديمية