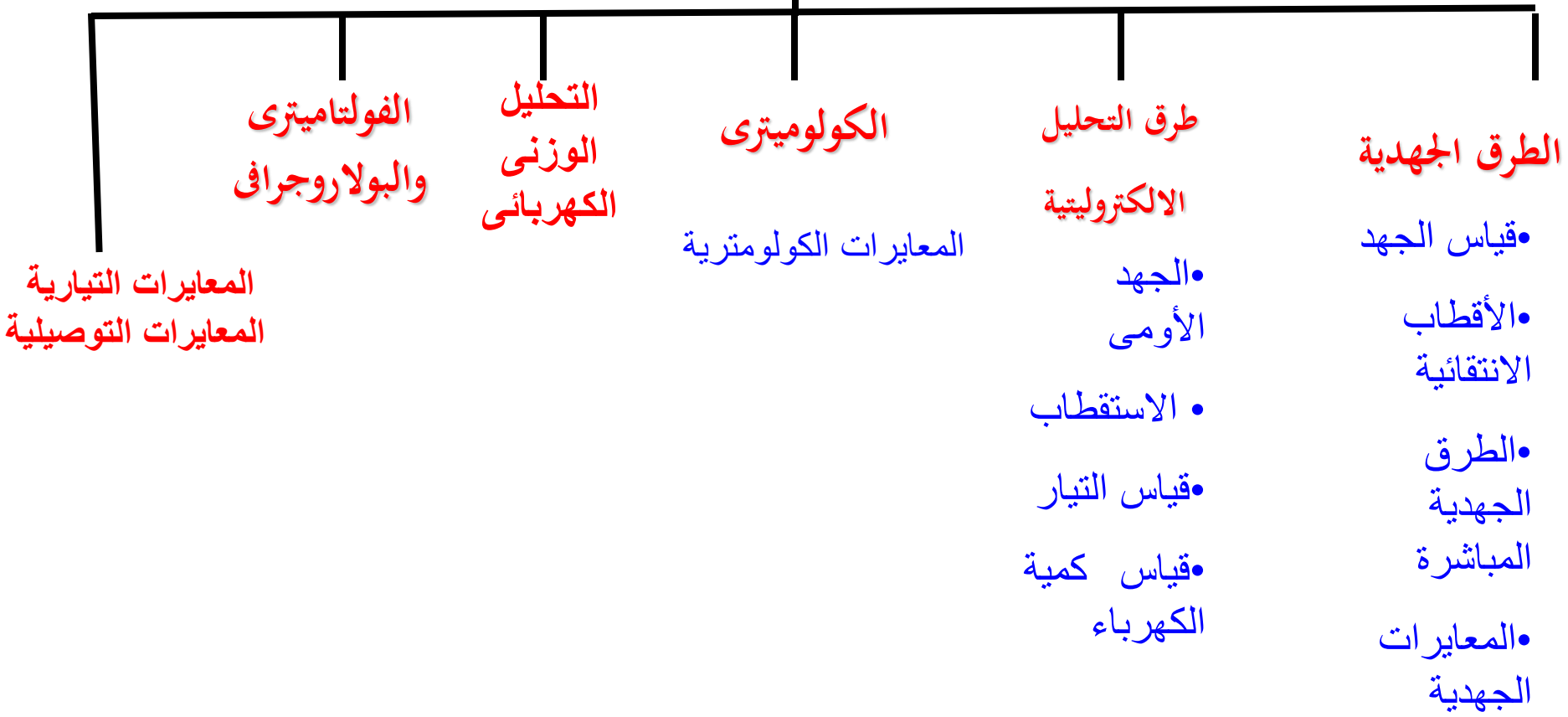
طرق التحليل الكهربى

ELECTROANALYTICAL METHODS

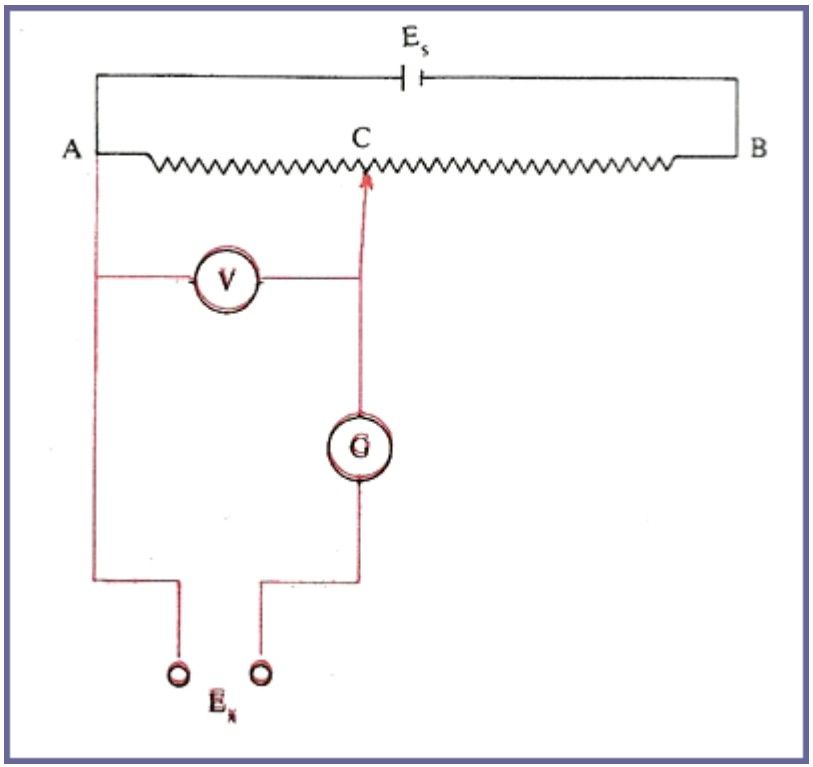
طرق التحليل الكهربى



أولاً :الطرق الجهدية

قياس الجهد

- لقياس جهد الخلية E_x توصل بمقياس الجهد كما فى الشكل التالى
- جهد الخلية E_x يصبح مساويا لجهد الخلية القياسية E_{AC} وذلك بتغيير قيمة المقاومة المتغيرة AC حتى تصبح قراءة الجلفانوميتر = صفر
- حيث



$E_{AC} = i.R_{AC}$

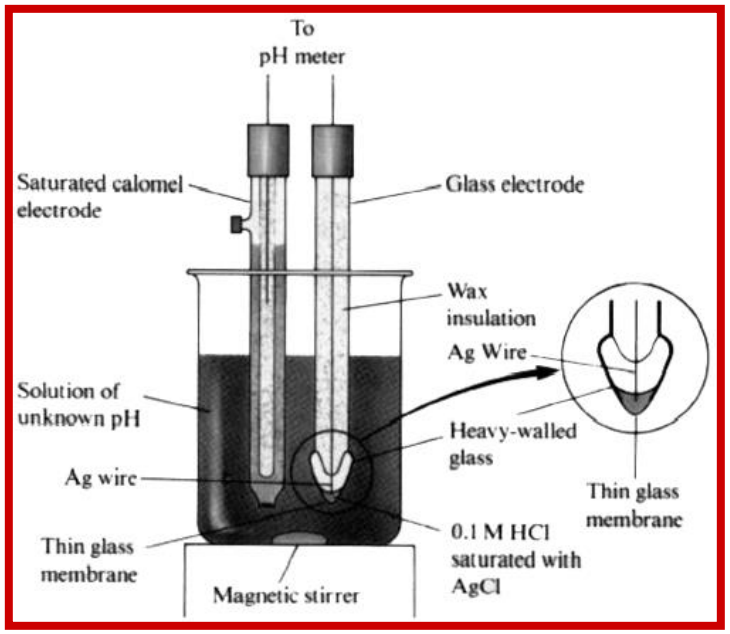
الجهد E_{AC} يمكن قراءته من الفولتاميتر (V)

Ion Selective electrodes الاقطاب الانتقائية

القطب الانتقائى يعتمد جهده على تركيز أيون معين فى المحلول

1. Glass Electrodes الاقطاب الزجاجية
2. Precipitate or Solid Electrodes الاقطاب الصلبة
3. Liquid Electrodes الاقطاب السائلة
4. Enzymes Electrodes أقطاب الانزيمات
5. gas-Sensing Electrodes الاقطاب الغازية

1. الاقطاب الزجاجية Glass Electrodes



- عند وضع غشاء رقيق بين محلولين يحتويان على أيونات الهيدروجين ولكن بتركيزات مختلفة
- بالتالى سوف ينشأ فرق جهد عبرالغشاء الزجاجى ويصبح لدينا قطب يعتمد جهده على تركيز أيون الهيدروجين على جانبى الغشاء
- عند تثبيت تركيز أيون الهيدروجين على أحد الجانبين فإن الجهد يعتمد على نركيز أيون الهيدروجين فى الجانب الاخر

يتكون قطب الزجاج من غشاء زجاجى يكون تركيز أيون الهيدروجين ثابت فى المحلول الداخلى على طرفه الداخلى

يحتوى المحلول الداخلى على قطب المرجع الداخلى (مثل قطب **Ag/AgCl** ولذلك المحلول الداخلى يحتوى على أيونات الكلوريد)

يوجد على الجانب الخارجى للغشاء الزجاجى المحلول الخارجى المطلوب قياس **pH** له

قطب مرجع خارجي	المحلول الخارجي (محلول مجهول الرقم الهيدروجيني)	الغشاء الزجاجي	المحلول الداخلي (محلول منظم)	قطب مرجع داخلي.

نظرية جهد قطب الزجاج

- يتكون الزجاج من من أكسيد الصوديوم مرتبط كيميائيا مع أكسيد السيليكون

SiO_2 72% + Na_2O 22% + CaO 6%

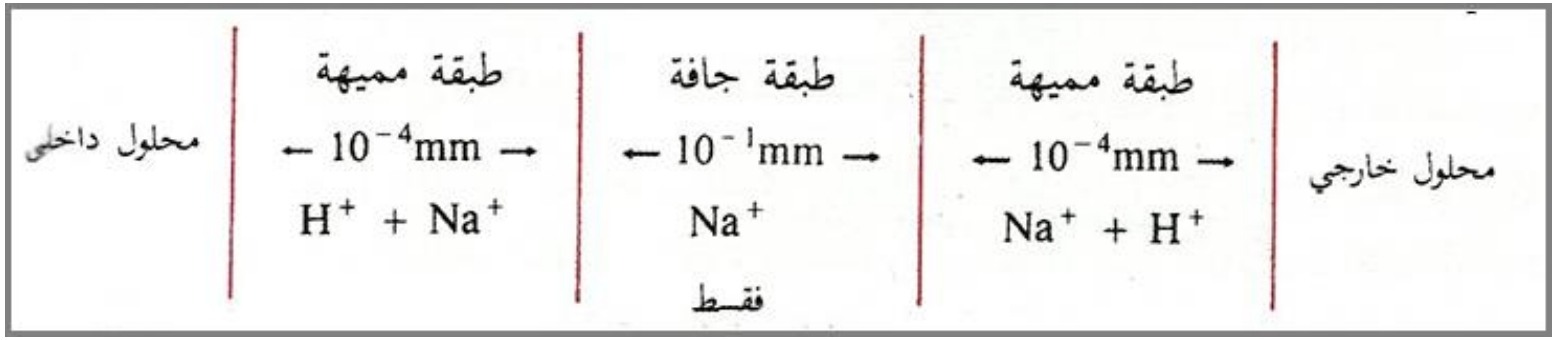
SiO_2 63% + Li_2O 28% + Cs_2O 2% + BaO 4% + La_2O_3 3%

- قبل إستخدام القطب يتم تنقيعه فى الماء حيث يتميه سطحيه الداخلى والخارجى

$$-SiO^-Na^+ + H^+ \leftrightarrow -SiO^-H^+ + Na^+$$

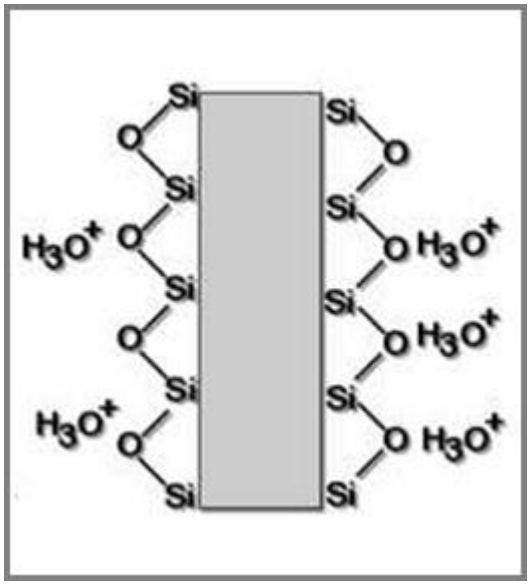
Glass Solution Glass Solution

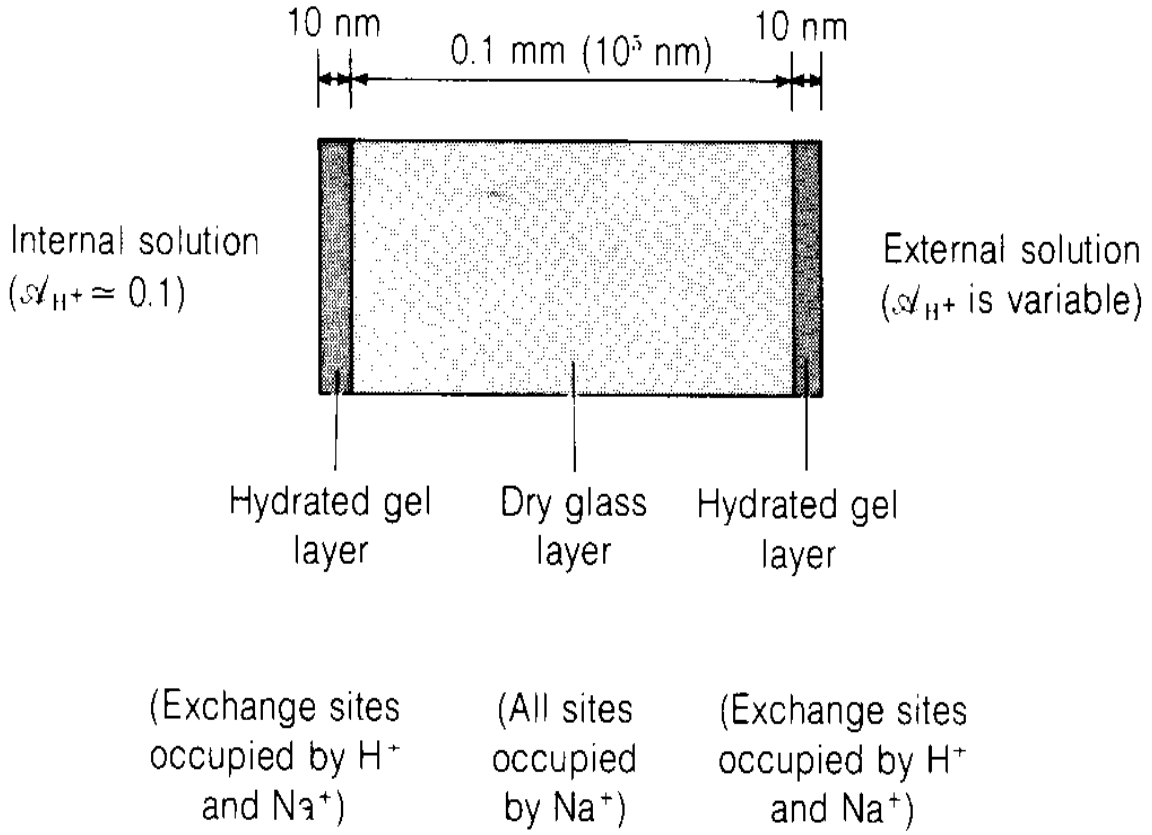
- تركيز أيونات الهيدروجين يقل كلما إتجهنا من السطح الخارجى الى الداخلى
- تركيز أيونات الصوديوم يزيد كلما إتجهنا من السطح الخارجى الى الداخلى



•نتيجة التنقيع يصبح كل من السطحين الخارجى والداخلى مكونين من حمض السيليكون حيث تكون مجموعة SiO– ثابتة أما H^+ فتكون حرة الحركة

•يحدث نقل الشحنة داخل الجزء الصلب من الغشاء بواسطة أيونات الصوديوم





pH Glass membrane

•عند غمس قطب الزجاج المنقع فى محلول حمضى فإن جهد E_{B1} ينشأ على الغشاء الخارجى

$$E_{B_1} = K_1 + 0.059 \log \frac{a_1}{a_1^{\backslash}}$$

•وجهد E_{B2} ينشأ على الغشاء الداخلى

$$E_{B_2} = K_2 + 0.059 \log \frac{a_2}{a_2^{\backslash}}$$

•حيث a_1 و a_2 هما تركيز أيون الهيدروجين فى المحلول الخارجى والداخلى

•حيث $a_1^{\backslash}$ و$a_2^{\backslash}$ هما تركيز أيون الهيدروجين فى سطحى الغشاء الخارجى والداخلى

$$E_{cell} = E_{B_2} - E_{B_1}$$

$$E_{cell} = K_2 + 0.059 \log \frac{a_2}{a_2^{\backslash}} - K_1 - 0.059 \log \frac{a_1}{a_1^{\backslash}}$$

$$E_{cell} = (K_2 - K_1) + 0.059 \log \frac{a_2}{a_2^{\backslash}} \times \frac{a_1^{\backslash}}{a_1}$$

• بفرض أن a_1 وa_2 متشابهين عل فرض أن جانبى الغشاء متشابهين

$$E_{cell} = (K_2 - K_1) + 0.059 \log \frac{a_2}{a_1}$$

$$E_{cell} = K + 0.059 \log \frac{a_2}{a_1}$$

$$\because a_2 = \text{constant}$$

$$E_{cell} = K - 0.059 \log a_1$$

$$E_{cell} = K + 0.059\, pH$$

حيود أقطاب الزجاج: 1. الخطىء القاعدى 2. الخطىء الحامضى

1. الخطىء القاعدى:

- وهو ينشىء نتيجة لحساسية قطب الزجاج لبعض الكاتيونات الاحادية Li^+, K^+, Na^+,...etc. بلاضافة الى أيونات الهيدروجين مما يؤدى وجود هذه الكاتيونات الى حدوث أخطاء إيجابية وخاصة عند pH>9
- يمكن تصحيح هذا الخطىء بإختيار نوع من الزجاج يستجيب الى أيونات الهيدروجين فقط ولايستجيب للكاتيون الاحادى الموجود فى المحلول

2. الخطىء الحامضى:

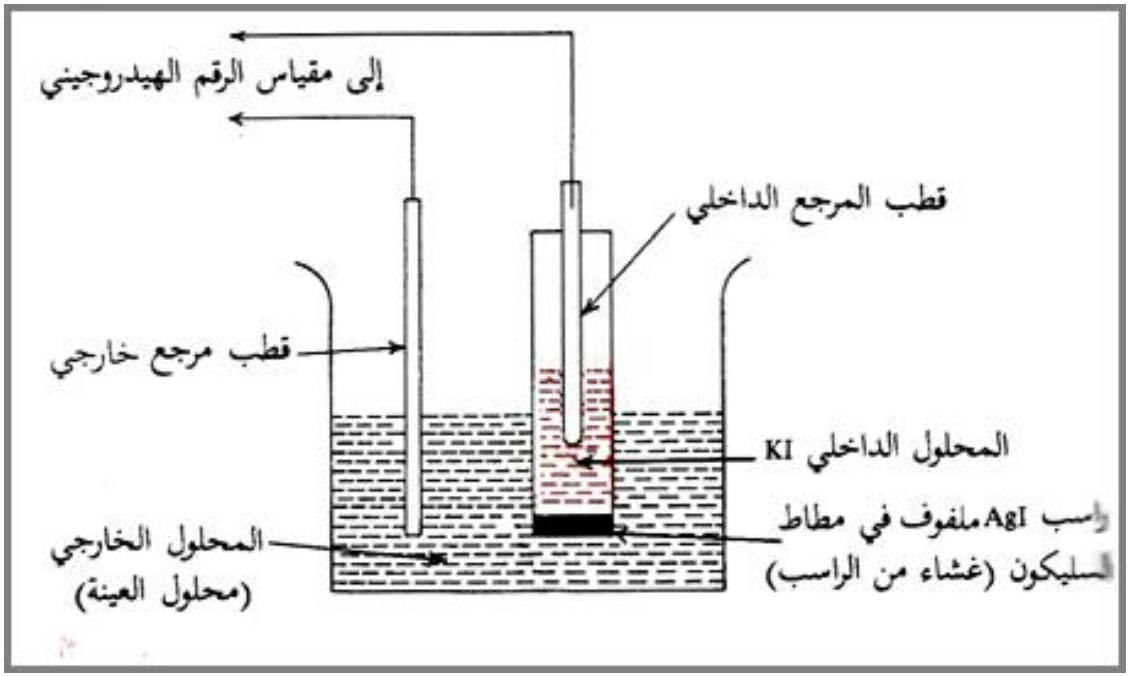
- وهو ينشىء نتيجة لاختلاف نشاط الماءactivity بإختلاف المحلول المستخدم

نوع القطب	مدى التركيز (M)	تركيب الزجاج	استجابته النسبية
H^+	$10^{0} - 10^{-13}$	$21Na_2O$ $72SiO_2 - 6CaO$	$H^+ >>> Li^+ , Na^+ , K^+$
Na^+	$10^{0} - 10^{-6}$	$11Na_2O$ $71SiO_2 - 18Al_2O_3$	$Ag^+ > H^+ > Na^+ >> Li^+ , K^+ , ..$ $.. >> Ca^{2+}$
الكاتيونات الأحادية عامة	$10^{0} - 15^{-5}$	$27\ Na_2O$ $- 69SiO_2 - 4Al_2O_3$	$H^+ > K^+ > Na^+ > NH_4^+ , Li^+ ..$ $.. >> Ca^{2+}$

2. الاقطاب الصلبة Precipitate or Solid Electrodes

- يستخدم لقياس الايونات السالبة
- الغشاء عبارة عن راسب يكون فيه الايون السالب هو الايون الذى يستجيب له القطب
- إذا أردنا تقدير أيون اليوديد فيجب أن نستخدم راسب يحتوى على AgI وهذا الراسب محشو داخل دعامة من المطاط
- المحلول الداخلى عبارة عن محلول من يوديد البوتاسيوم أو أى محلول يحتوى على أيونات يوديد

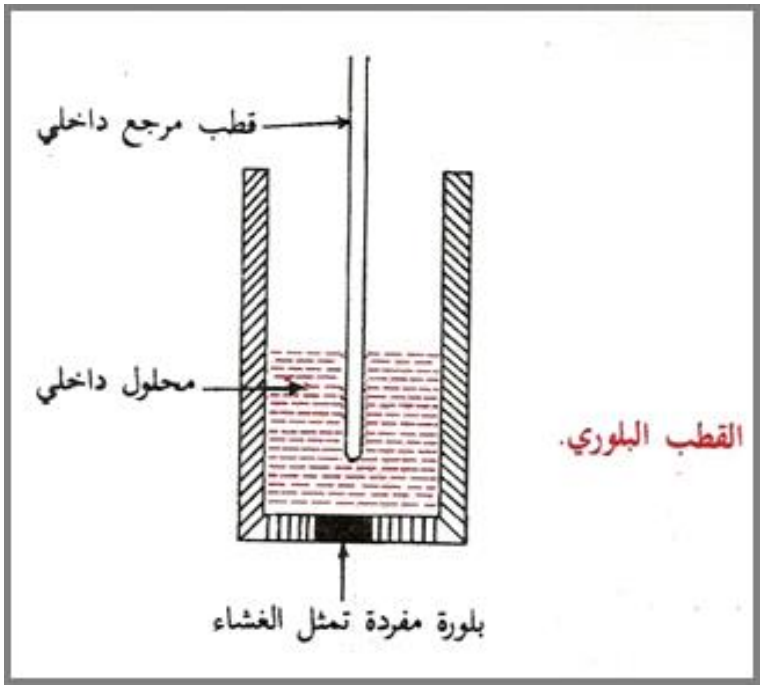
$$E_{cell} = K + 0.059 \log[I^-]$$



• قطب Ag_2S يستجيب لايونات Ag^+, S^{2-}

$$E_{cell} = K + 0.059 \log[Ag^+]$$

هذه الاقطاب لاتتأثر بالمواد المؤكسدة أو المختزلة مقارنة بأقطاب الفضة العادية.
الاقطاب البللورية هى حالة خاصة تتكون من بللورة مفردة من الراسب وتطلى بفلز من الفلزات الارضية النادرة لزيادة توصيلها
مثال: قطب الفلوريد الانتقائى: يتكون من بللورة من فلوريد الانثانيوم LaF_3 ويكون حساسا لايون الفلورايد

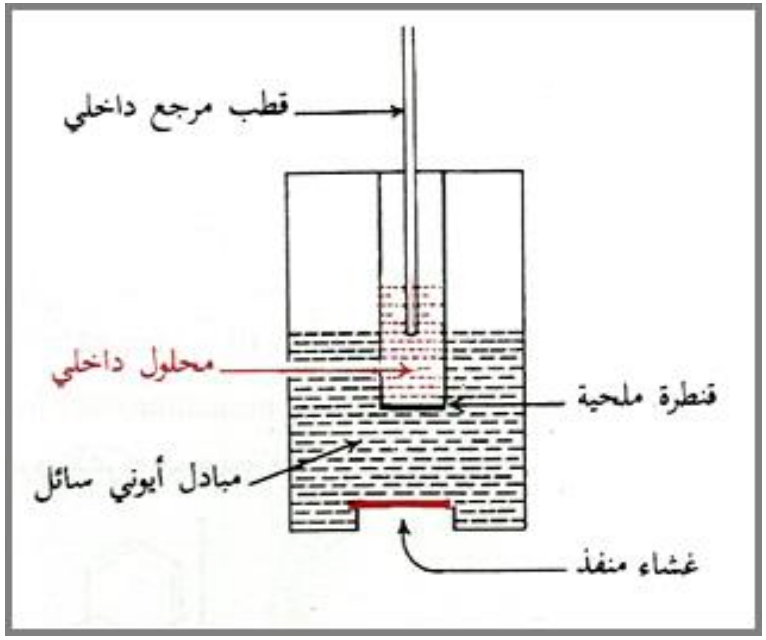


القطب البلوري.

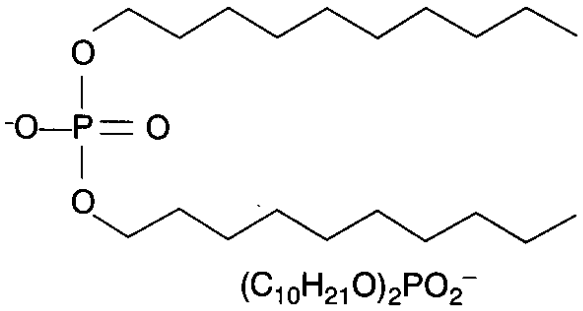
- يوجد العديد من الاقطاب الانتقائية تستخدم مخلوط من قطب MX/Ag_2S حيث MX قد يكون AgI or CuS, ……etc وهو يستجيب لايونات X^-, Ag^+, S^{2-}
- تعتمد درجة إنتقائية هذه الاقطاب على حاصل إذابة مادة الغشاء
- فمثلا: غشاء AgCl يستجيب لكل من Cl-, Br-, I-
- غشاء Ag_2S يستجيب لأيونات S^{2-} بدرجة أكبر من أيونات الهاليد X^- وذلك لأن حاصل إذابة $Ag_2S<<<<AgX$
- بصفة عامة الغشاء سوف يستجيب للايونات التى تكون راسب مع الغشاء وتعتمد درجة الاستجابة على مدى صغر حاصل الاذابة

3. الاقطاب السائلة Liquid Electrodes

- يتكون غشاء القطب من سائل مبادل أيونى لايمتزج بالماء ويحتوى على مجموعات حمضية أو قاعدية أو مخلبية لربط الايون المراد تقديره (لذلك تسمى أقطاب المبادلات الايونية)
- يستخدم غشاء من الزجاج يسمح بمرور الايونات من خلاله ولايسمح بإختلاط سائل المبادل الايونى بالمحلول الخارجى



•إذا أردنا تقدير الكالسيوم نستخدم مبادل أيونى خاص للكالسيوم بحيث لايتبادل مع الايونات الاخرى يحضر بإضافة الكاسيوم الى حمض فسفور عضوى



$$2(RO)_2PO_2H + Ca^{2+} \leftrightarrow [(RO)_2PO_2]Ca + 2H^+$$

di - n - octylphosphoric acid

•عند غمس القطب فى محلول الكالسيوم ينشأ جهد على الغشاء يعتمد على مقدار الفرق بين تركيز الكالسيوم فى المبادل الايونى وتركيزه فى المحلول المجهول حيش تنتشر أيونات الكالسيوم من المبادل الايونى الى المحلول المجهول بناء على التركيز ويكون الانتشار من التركيز العالى الى التركيز المنخفض

$$E_{cell} = K + \frac{0.059}{2}\log[Ca^{2+}]$$