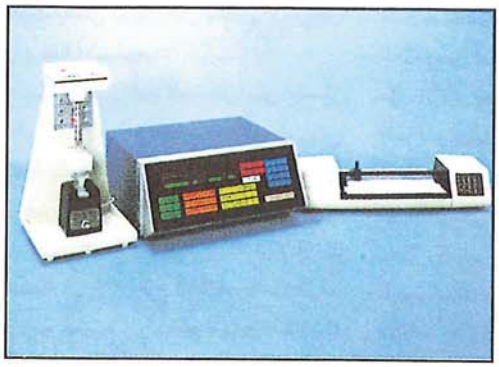
كيف تعمل الأشياء

البولاروجرافي

إعداد : د . عدلي العطار



رغم أن الطرق الكهربائية ، مثل البولاروجرافي (Polarography) ، التقليدية قد استخدمت في الماضي على نطاق ضيق في مجال التحليل الكيميائي ـ مقارنة بطرق التحليل الأخرى ـ إلا إن ظهور أجهزة البولاروجرافي المتطورة جداً ـ خاصة في العقدين الماضيين ـ مثل البولاروجرافي النبضي التفاضلي (Differential Pulse Polarography) ـ جعل استخدام هذه الطرق أمراً مألوفاً في التحليل الكمي والكيفي للكاتيونات والآنيونات وكثير من المواد العضوية ، وذلك لدقتها وحساسيتها العالية .

فكرة البولاروجرافي

تم اكتشاف البولاروجرافي عام ١٩٢٢م بوساطة الكيميائي التشيكي **هيروفسكي** (Heyrovsky) الذي منح جائزة نوبل بعد تجاربه الناجحة في هذا المجال عام ١٩٥٩م . تعمل طرق البولاروجرافي ـ عند تراكيز منخفضة جداً (10^{-4} إلى 10^{-8} مول) ـ على أساس قياس تيار الانتشار (Diffusion Current) المار في خلية تحليل ذات قطبين إحداهما سالب الشحنة (قطب الدليل) يعمل على استقطاب الأيونات الموجبة الذائبة في محلول العينة ، والآخر موجب الشحنة (قطب المرجع) يعمل على إتمام التوصيل الكهربائي في الخلية .

وعند غمس قطبي الخلية في محلول العينة يتم تغيير جهد قطب الدليل حتى يصل إلى جهد تفكك الأيون المراد تحليله ، وعندها ينشأ تغير في التيار الكهربائي نتيجة لتأكسد أو اختزال هذا الأيون ، وبرسم العلاقة بين الجهد والتيار يمكن الحصول على منحنى يسمى بولاروجرام (Polarogram) يعطي معلومات كمية وكيفية عن المادة المؤكسدة أو المختزلة حيث يتناسب تيار الانتشار مع تركيز المادة .

أجزاء الجهاز

يتألف جهاز البولاروجرافي بشكل عام من الأجزاء التالية : ـ

● الخلية البولاروجرافية

تتألف الخلية البولاجرافية من الآتي :ـ

* **قطب الدليل :** وهو عبارة عن قطب زئبق متساقط (Dropping Mercury Electrode - DME) ويسمى قطب العمل (Working Electrode) . وهو يتكون من أنبوبة زجاجية شعرية (Capillary Tube) يتراوح قطرها الداخلي بين ٠,٠٥ إلى ٠,٠٨ مليمتر ، متصلة بمستودع الزئبق ، يسري خلالها الزئبق ويتساقط عند نهايتها في المحلول على شكل قطرات صغيرة كروية متماثلة بصورة منتظمة تحت تأثير الجاذبية وذلك بمعدل ٨ ـ ٢٠ قطرة بالدقيقة .

وتجدر الإشارة إلى أن كل قطرة من قطرات الزئبق المتساقطة تمثل القطب في اللحظة التي تكون فيها معلقة أو متصلة بنهاية الأنبوبة الشعرية ، ويعمل هذا القطب كمهبط أي قطب سالب الشحنة ، حيث يوصَّل بالجزء السالب من البطارية الخارجية .

ويتراوح جهد هذا القطب ما بين (+٠,٢) فولت إلى (ـ ١,٨ فولت) وهو المجال الذي يسمح باختزال معظم محاليل الفلزات الموجودة طبيعياً ، حيث أن لكل فلز فرق جهد خاص به يتفكك عنده ليختزل عند قطب الدليل مكوناً ملغم (Amalgam) .

* **قطب المرجع :** وهو عبارة عن قطب الكالوميل المشبع (Saturated Calomel Electrode - SCE) ، ويتكون هذا القطب من أنبوبة زجاجية تحتوي على كمية صغيرة من الزئبق وكلوريد الزئبق الأحادي الصلب وكلوريد البوتاسيوم الصلب يضاف إليهما محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم ، ويغمس في هذه الأنبوبة سلك من البلاتين متصل في نهايته بسلك من النحاس متصل بجهاز قياس الجهد . توضع الأنبوبة السابقة داخل أنبوبة أكبر منها تحتوي على محلول كلوريد البوتاسيوم وتتصل الأنبوبة الداخلية عن طريق فتحة صغيرة بالأنبوبة الخارجية ليتصل القطب بمحلول العينة عن طريق أنبوبة شعرية مغلفة بقطعة من الاسبستوس ، شكل (١) . ويمثل هذا القطب المصعد أي القطب الموجب الشحنة . حيث يوصل بالجزء الموجب من البطارية الخارجية.

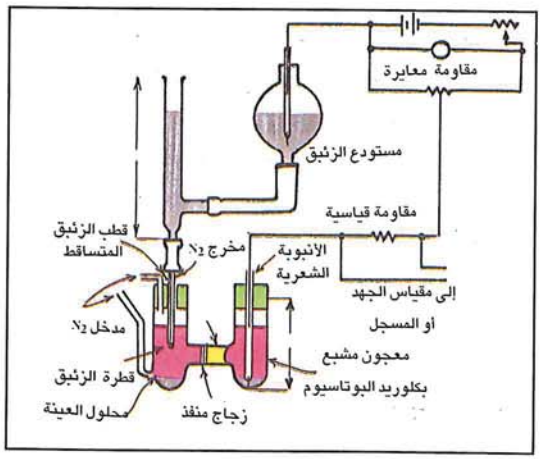
● الأجزاء الكهربائية

تتكون الأجزاء الكهربائية ممايلي :ـ

* بطارية خارجية يتصل بها قطبي الخلية .
* مقياس لقياس التيار بحساسية تصل إلى ميكرو أمبير .
* مسجل .

تطبيقات الجهاز

يستخدم الجهاز بصفة أساس في تقدير الفلزات التي تعطي أيونات موجبة (كاتيونات) حيث تختزل هذه الكاتيونات عند



● شكل (١) الخلية البولاروجرافية .

قطب الزئبق المتساقط لتكوّن ملغم ، كما يستخدم في تقدير الأيونات السالبة (الآنيونات) مثل البرومات واليودات والكرومات والنتريت التي تختزل عند قطب الزئبق المتساقط ، أما الأيونات السالبة مثل الهاليدات والكبريتيد والثيوسيانات والسيانيد فيمكن تقديرها عن طريق تفاعلها مع أيونات الزئبق لتكوّن رواسب أو مركبات معقدة .

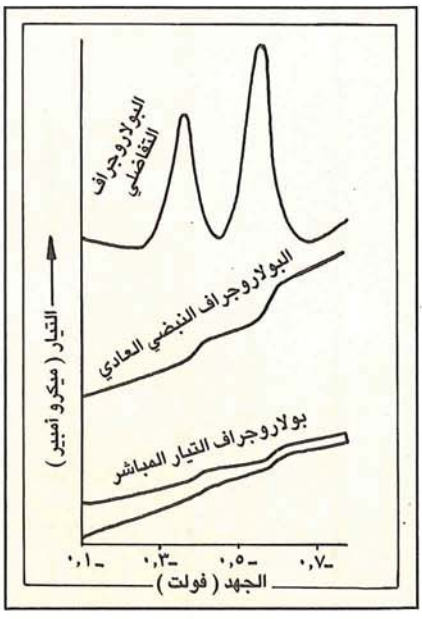
ويستخدم البولاروجرافي أيضاً في تقدير كثير من المركبات العضوية التي تحتوي على مجموعات قابلة للتأكسد أو الاختزال مثل الألدهيدات والكيتونات والأحماض الكربوكسيلية ومعظم المركبات العضوية المحتوية على النيتروجين . كما يستخدم في تقدير المضادات الحيوية وفيتامين (C) .

أنواع البولاروجرافي

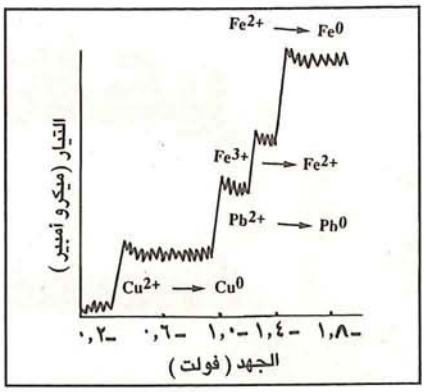
تختلف أجهزة البولاجروافي ـ حسب دقة قياسها ـ باختلاف الأجزاء الكهربائية المستخدمة وذلك كما يلي :ـ

● بولاروجرافي التيار المباشر

يعتمد بولاروجرافي التيار المباشر (Direct Current-DC) على قياس الجهد بطريقة مباشرة ، ويتم قياس التيار الناتج عند كل جهد يستخدم ، ثم ترسم العلاقة بين الجهد المستخدم والتيار الناتج ، شكل (٢) ، وبهذه الطريقة يمكن تقدير كمية المواد بحساسية



● شكل (٢) تحليل عينة باستخدام أنواع البولاروجراف المختلفة .



● شكل (٣) بولاروجرام لمخلوط من أيونات النحاس الثنائي والرصاص والحديد .

تصل إلى (10^{-5} مول) .

● بولاروجرافي التيار المتردد

يمكن إستخدام التيار المتردد (Alternating Current-AC) بدلاً من التيار المباشر . وفي هذه الحالة يتم قياس تيار الانتشار الناتج برسم العلاقة بين التيار المتردد والجهد المستخدم ، شكل (٢) ويمتاز هذا الجهاز عن جهاز التيار المباشر بزيادة حساسيته التي قد تصل إلى (10^{-6} مول) .

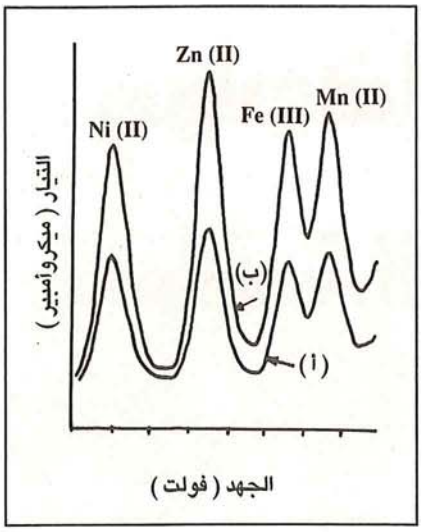
● البولار وجرافي النبضي

تصل حساسية البولاروجرافي النبضي (Pulse Polarography) إلى (10^{-7} مول) وذلك عن طريق جعل الجهد المستعمل على هيئة نبضات (Pulse) ، تثبت لمدة قصيرة (٠,٠٤ ثانية) ، ويكون شكل المنحنى الناتج على شكل سن كما في الشكل (٢) .

● البولاروجرافي النبضي التفاضلي

يشبه البولاروجرافي النبضي التفاضلي (Differential Pulse Polarography) البولاروجرافي النبضي العادي من حيث أن النبضة الجهدية تطبق في الربع الأخير من نمو القطرة (٠,٠٤ ثانية) ، ولكن يختلف عنه من حيث قراءة التيار التي تتم مرتين بدلاً من مرة واحدة ، حيث يقاس التيار في المرحلة الأولى قبل تطبيق النبضة مباشرة ومرة أخرى بعد منتصف النبضة ، أي بعد (٠,٠٢ ثانية) ، وبرسم العلاقة بين فرق القراءتين للتيار مع الجهد المستخدم لكل قطرة يمكن الحصول على منحنى له نهاية عظمى ، وبذلك يكون السن فيه واضح ، شكل (٢) .

ويعد هذا النوع أكثر دقة من البولاروجرافي النبضي حيث تصل حساسيته إلى (10^{-8} مول).



● شكل (٤) بولاروجرام تحليل عينة ماء .

كيفية عمل الجهاز

تتلخص عمليات التحليل الكيميائي بوساطة البولاروجرافي بوضع ٥مل من محلول العينة مضافاً إليها ٥مل من المحلول المنظم (Buffer Solution) أو محلول إليكتروليتي في خلية التحليل مثل محلول مخفف من كلوريد أو نترات البوتاسيوم ـ حسب ظروف ونوعية العينات ـ ثم يمرر غاز النيتروجين في خلية التحليل لمدة ٥ إلى ١٠ دقائق لطرد الأكسجين ، يلي ذلك اختيار فرق الجهد الذي ينبغي العمل به (صفر إلى – ١,٨ فولت) . في هذه الأثناء يلاحظ أن المسجل يرسم العلاقة بين الجهد المستخدم وتيار الانتشار كما في الشكل (٣) .

وعند الحاجة إلى تحليل العينة لمعرفة مكوناتها من الأيونات المختلفة يتم استخدام البولاروجرافي النبضي التفاضلي بأخذ ٥مل من محلول العينة ووضعه في خلية التحليل مع إضافة ٥ مل من طرطرات الأمونيوم (Ammonium Tartarate) عند الرقم الهيدروجيني = ٩ (PH = 9) كمحلول منظم . ثم يمرر غاز النيتروجين كما ذكر سابقاً . بعدها يتم اختيار فرق الجهد الذي تجري عنده التجربة ، ويوضح الشكل (٤أ) البولاروجرام الناتج عن تحليل عينة ، أما الشكل (٤ب) ، فيوضح شكل البولاروجرام بعد إضافة ٢٠ ميكرولتر من محلول قياسي يحتوي على نفس العناصر الموجودة في العينة بتركيز ٠,٤ جزء من مليون .