

# التحليل الكيميائي الآلي

طرائق التحليل الكهربائي

Electrochemical Methods

الفصل الاول: مقدمة طرائق التحليل الكهربائي - الطرائق الجهدية

الفصل الثاني : الفولتامتري, البولاروغرافي والتسحيحات الامبيرية

الفصل الثالث : الترسيب الكهربائي والقياس الكولومي

الفصل الرابع : قياسات التوصيل الكهربائي

المصادر:

- 1- التحليل الكيميائي الآلي / فاضل جاسم وآخرون- جامعة بغداد- كلية العلوم - 1984.
- 2- التحليل الكيميائي الآلي / عبد المحسن الحيدري - جامعة بغداد - كلية التربية ابن الهيثم- 1993 .
- 3- طرق التحليل الآلي / فتحي احمد عبيد - جامعة الموصل - كلية العلوم- 1988.
- 4- اسس الكيمياء التحليلية / مؤيد العبادي وثابت سعيد الغبشة- جامعة الموصل - كلية العلوم .
- 5- الكيمياء الكهربية / عمر عبدالله الهزازي.
- 6- **Fundamental of Analytical Chemistry, by Skoog, 1985**
- 7- **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, Frank A. Settle, Prentice Hall Inc. 1997**
- 8- **Modern Analytical Chemistry, David Harry, Mc Graq Hill Company, 2000**

أعداد : أ.م.د. سلام عباس حسن

2015 -2014

الفصل الثاني : الفولتامتري, البولاروغرافي والتسحيحات الأمبيرية :

## Voltametry Polarography & Amperometric Titrations

الفولتامترى والبولاروغرافى هي طرائق كهرو- تحليلية يتم من خلالها قياس التيار الناتج عند تسليط جهد معين في خلية التحليل الكهربائي وان مصطلح الفولتامترى Voltametry اتية من Volt-am(per)-metry , اي المتغيرات في هذه الطريقة هي الجهد E و التيار I . ويتراوح مدى التركيز المقاس بين  $10^{-2}$  -  $10^{-6}$  مولاري والخطأ النسبي بحدود 2% .

في الفولتامترى , يمتاز القطب الدقيق (قطب الدليل او العمل ) بصغر مساحته التي لا تتجاوز بضع ملمترات مربعة ويكون القطب قابل للاستقطاب واذا استعمل قطب عمل سائل والذي له سطح يتجدد باستمرار مثل قطب الزئبق المتقاطر DME او القطب المكتشف حديثا قطب الزئبق المتقاطر الثابت , Static Mercury Dropping Electrode SMDE كقطب دليل تسمى الطريقة البولاروغرافى .

اقطاب SMDE هي اقطاب زئبق ذات صمام مسيطر عليه تتكون قطرة الزئبق من خلال صمام يفتح قليلا ليعطي القطرة بسرعة عالية جدا في اجزاء صغيرة من الثانية ويكون لها مساحة سطحية ثابتة وبترار العمل يتكون لدينا سلسلة قطرات زئبق , وبالمقارنة مع DME الذي يحصل فيه زيادة في مساحة القطرة مع نمو القطرة, يتم هنا تسجيل التيار عند مساحة سطحية ثابتة للقطب وبذلك نحصل على حساسية عالية.

اكتشف هذه الطريقة جاروسلاف هيروفسكي Herovsky عام 1920, بادخال قطب الزئبق المتقاطر كقطب عمل واطلق اسم بولاروغرافى على منحى البولاروغرام المسجل بين التيار والفولتية عام 1922 ( البولاروغرام يتكون من رسم التيار بدلالة الجهد المطبق على خلية البولاروغرافى) ويتصل القطب الدقيق بالنهاية السالبة لمجهز القدرة لهذا يعطي اشارة سالبة ويعمل ككاتود. يمكن تقدير العديد من العناصر و المركبات العضوية والتي تكون أبطأ وأكثر تعقيدا من تفاعلات الايونات الموجبة اللاعضوية , وتتم معظم التحليل في المحاليل المائية ولاعتبارات الذوبانية يتم استعمال المذيبات العضوية بدلا من الماء النقي في التحليل الفولتامترى العضوي فضلا عن امكانية استعمال مخاليط مائية تحتوي كميات متفاوتة من المذيبات القابلة للامتزاج مثل الكلايكول, دايوكسان dioxane, الكحولات, حامض الخليك, الاليسيتونترايل, كما وثبت نجاح استعمال الاوساط الالمانية (الجافة anhydrous) مثل حامض الخليك واثلين كلايكول ethylene glycol و فورمالديهايد وثاني اثيل امين وتستخدم هنا املاح الليثيوم واملاح الامونيوم رباعية الالكيل كمحاليل الالكتروليت الساند.

المجموعات العضوية العاملة الفعالة:

يمكن التوقع ان المركبات العضوية الاتية يمكن ان تعطي موجة او موجتان بولاروغرافية :

### Carbonyl group

1- مجموعة الكربونيل:

وتتضمن مركبات الالديهيدات, الكيتونات والكوينونات والتي تعطي موجات فولتامترية, ويتطلب اختزل الالديهيدات جهود اوطأ مما في حالة الكيتونات, ويحصل انخفاض في جهد نصف الموجة  $E_{1/2}$  عند وجود مجموعة الكربونيل متعاقبة مع اصرة مزدوجة .

### Carboxylic acid

2- الحوامض الكربوكسيلية:

يمكن اختزال الحوامض الكربوكسيلية فولتامترية ما عدا الحوامض الالفاتية والاروماتية الاحادية الكربوكسيل فلا تختزل , اما الحوامض الكربوكسيلية ثنائية الكربوكسيل والتي تعطي بولاروغرام حامض المالك **malic** , الفيومارك **fumaric** , الفثاليك **phthalic** والحوامض الكربوكسيلية التي تكون فيها مجموعة الكربوكسيل متعاقبة مع المجموعة الاخرى تعطي فولتاموغرام خاص ومتميز وينطبق نفس الحال مع الحوامض التي تحتوي مجموعة **keto** او **aldehydo** .

3- معظم البروكسيدات **peroxides** والايوكسيدات **epoxides** تعطي موجات فولتامترية .

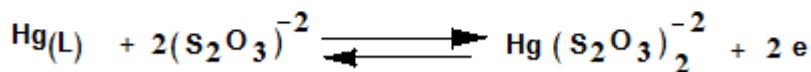
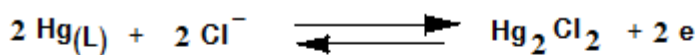
4- مجموعات النترو **Nitro**, النايتروزو **Nitroso**, الازو **Azo**, واوكسيد الامين **amine oxide** تختزل عند القطب العامل وتعطي موجة .

5- المركبات العضوية التي تحتوي مجاميع الهالوجينات تعطي موجات فولتامترية بسبب احلال الهيدروجين بدلا عن مجموعة الهالوجين .

6- اصرة الاكينات المزدوجة **C=C** تختزل وتعطي بولاروغرام عندما تكون مقترنة مع اصرة مزدوجة اخرى او مع مجموعة غير مشبعة او حلقة اروماتية.

7- الهيدروكوينونات **hydroquinone** والمركبتانات **mercaptans** تعطي موجات انودية.

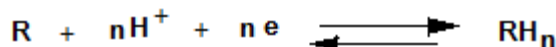
8- بعض الايونات اللاعضوية السالبة التي تكون معقدات او راسب مع ايونات الزئبق تكون مسؤولة عن الموجات البولاروغرافية الانودية التي تحصل في منطقة صفر 0.0 فولت مقابل قطب الكالوميل المشبع حيث يحصل تاكسد للزئبق.



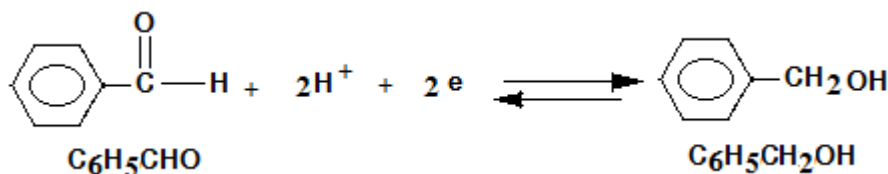
لماذا يكون ضروريا عمل واطافة محلول منظم Buffer في التحليل الفولتامتري العضوي؟

عندما تكون العملية التي تحصل عند قطب الدليل الفولتامتري تتغير بتغير قيمة pH كما هو الحال مع البنزالديهيد فان العلاقة ما بين التركيز- تيار التنافذ يمكن ان تكون علاقة غير خطية, ولهذا في حال التحليل الفولتامتري العضوي يكون من الضروري استعمال المحلول المنظم الجيد للحصول على الموجة وتيار التنافذ.

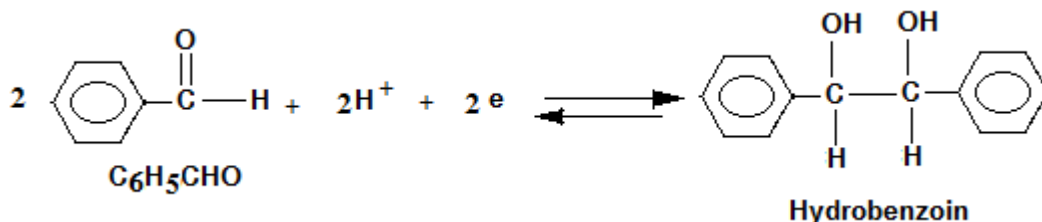
ان العمليات التي تحصل عند قطب الدليل غالبا ما تتضمن ايونات الهيدروجين ويمكن تمثيل التفاعل كما يلي:



حيث R و RH هي الاشكال المؤكسد والمختزل للجزيئة العضوية ولهذا السبب تعتمد جهد نصف الموجة للمركبات العضوية على قيمة pH فضلا عن ان تغير قيمة pH يمكن ان يسبب تغير في نواتج التفاعل كما في اختزال البنزالديهيد في محلول قاعدي حيث تظهر الموجة عند جهد -1.4 فولت والتي تشير الى تكوين الكحول البنزيلي :



وعندما تكون قيمة pH اقل من 2 نحصل على موجة تقع عند جهد -1.0 فولت ويكون لها نصف حجم الموجة الاولى ويتضمن التفاعل تكوين الهيدروبنزوين hydrobenzoin :

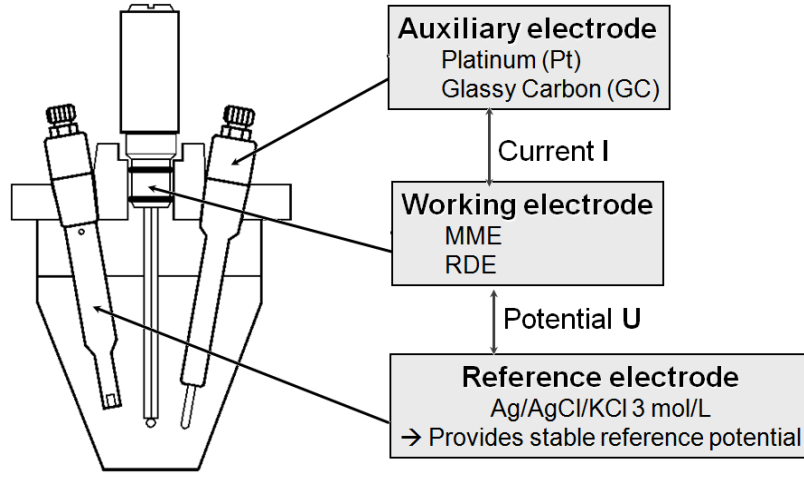


وعندما تكون قيمة pH متوسطة يلاحظ ظهور القمتين دلالة على وقوع كلا التفاعلين.

### جهاز البولاروغراف والخلية البولاروغرافية: Polarograph & Polarographic Cell:

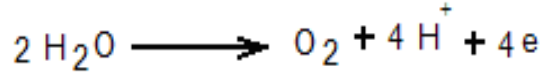
يتم القياس باستعمال جهاز البولاروغراف Polarograph والذي يتكون من الخلية البولاروغرافية والدائرة الكهربائية اللازمة للحصول على منحنى التيار - الفولتية .

وتكون الخلية البولاروغرافية المألوفة على شكل حرف H تحتوي على قطبين , الأول القطب المرجع غير المستقطب وعادة يكون قطب الكالوميل المشبع SCE , والقطب الآخر قطب صغير مستقطب هو قطب الزنبق المتقاطر DME الذي يقع أعلى وعاء العينة و يصل الأنبوب الشعري للقطب ليغمر في محلول العينة , وكذلك تحتوي الخلية على القطب المساعد (او العداد) counter or auxiliary electrode لزيادة وضبط مقدار التيار المار في قطب الدليل الى مدى كبير, حيث يمرر التيار الى قطب الدليل العامل دون المرور بالقطب المرجع , ان المقاومة الكهربائية لخلية قطب المرجع تكون عالية جدا اكبر من 10<sup>11</sup> أوم وهذا يجعل من مرور التيار الكهربائي غير ممكن الى القطب المرجع لهذا يحمل التيار الناتج من المصدر الى قطب العمل من قبل القطب العداد او القطب المساعد.

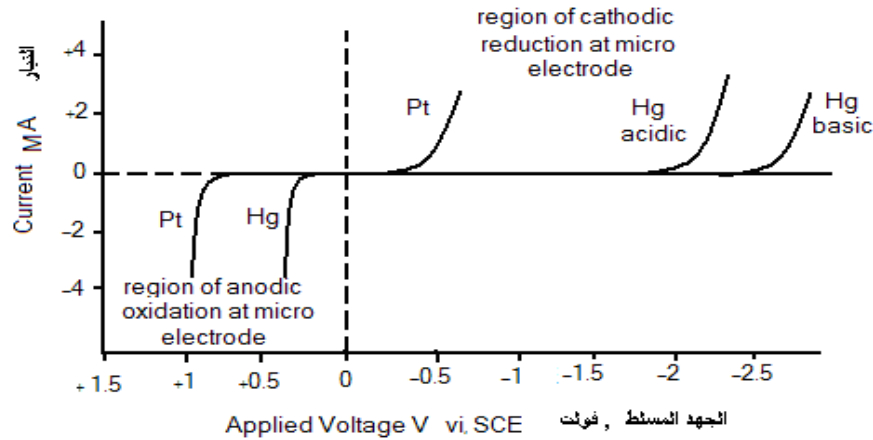
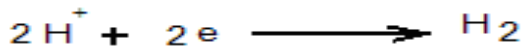


يتحدد مدى الجهد في هذه الطريقة بنوع القطب الدقيق المستعمل وفيما إذا كان سلوكه أنود أو كاثود في الخلية البولاروغرافية . تكون منطقة الجهد لقطب الزئبق المتقاطر **DME** محددة في الاتجاه الموجب ( سلوكه كقطب أنود ) بالنسبة لقطب **SCE** إلى أقل من  $+0.25$  فولت لسهولة ذوبانه كقطب أنود , أما سلوكه كقطب كاثود فيحدد باختزال الالكتروليت السائد ( بحدود  $-2.0$  فولت لمحلول كلوريد البوتاسيوم **KCl** في الماء) أو المذيب إلى حدود  $-1.8$  فولت في الوسط الأحامضي والى  $-2.3$  فولت في الوسط القاعدي .

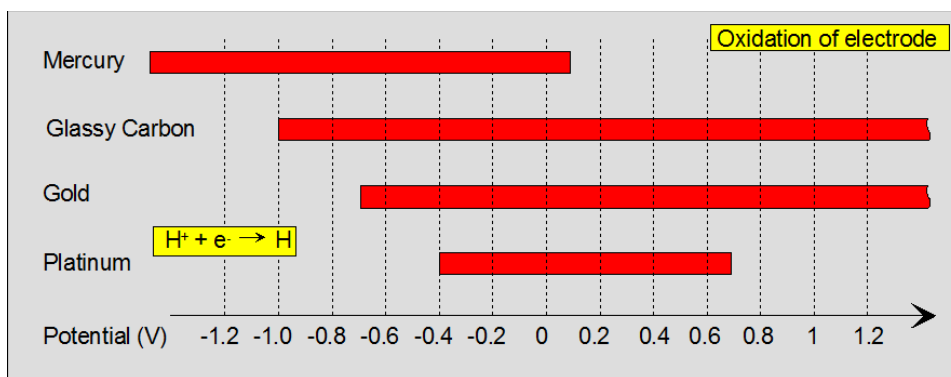
أما قطب البلاتين كقطب دقيق يكون سلوكه أنود (اتجاه موجب) محدد في جهد مقداره  $+0.65$  فولت بسبب تأكسد الماء .



أما في الاتجاه السالب (أي كاثود) يمكن استعماله إلى حدود  $-0.45$  فولت والذي يتحرر عنده الهيدروجين .



الشكل : حدود الجهود التقريبية لأقطاب **DME** و **Pt** وغيرها.



### DME: قطب الزئبق المنقار

### Dropping Mercury Electrode

وهو أكثر الأقطاب الميكروية الدقيقة الشائعة ويكون على شكل قطرات متعاقبة ذات أقطار 0.5 – 1 ملم تندفع وتنزل من أنبوب زجاجي شعري ذو فوهة ضيقة جدا بين -0.03 و 0.05 ملم بفعل الجاذبية ويتميز بما يلي :

1- فوق الفولتية العالية للهيدروجين, ( وجود فوق الفولتية يتيح لنا دراسة اختزال كثير من المواد في المحاليل الحامضية من دون تداخل أيونات  $H^+$  الموجودة في المحاليل الألكتروليتية والتي تختزل وتحرر غاز  $H_2$  في المحلول).

2- تجدد سطح القطب باستمرار ولهذا لا يمكن أن يتلوث أو يتلف بعد أن استخدم سابقا, ولأن الشد السطحي للزئبق عالي لهذا يتملغم مع الأيون الموجب ويتجه إلى داخل القطرة.

3- يتغير حجم ومساحة القطرة باستمرار والذي يؤدي إلى تغير منتظم في مقاومتها الكهربائية ولهذا نحصل على معدل تيار مضبوط عند أي جهد مستعمل.

أما عيوبه أو محدداته :

1- صعوبة التعامل مع الزئبق, أي العمل مزعج فضلا عن احتمال انسداد الأنبوب الشعري.

2- جهد تأكسده قليل عندما يكون أنود  $+0.25$  ) أي أنه يتأكسد عند استعمال جهد أعلى من  $+0.2$  فولت ولهذا لا يستعمل مع المواد سهلة التأكسد ولاختزال مثل البروم ولو سلطت فولتية أعلى من هذا المقدار يذوب الزئبق.

الاستقطاب وتيار الانتشار :

لدينا محلول أيونات  $M^+$  مغمور فيه قطب كاثود دقيق (قطعة من سلك البلاتين مثلا) مع وجود قطب آخر هو الأنود , عند تسليط فولتية معينة عبر القطبين تكون كافية لاختزال أيونات  $M^+$  إلى ذرات  $M$  عند سطح القطب الدقيق و يتناقص تركيز أيونات  $M^+$  في المنطقة القريبة من القطب مع استمرار اختزال أيونات  $M^+$  إلى ذرات  $M$  ويقترب التركيز من الصفر ويحصل تدرج في تركيز أيونات  $M^+$  بين سطح القطب ومجمل المحلول وهنا يقال إن القطب مستقطب .

ما هي العوامل التي تتحكم بوصول أيونات  $M^+$  إلى المنطقة القريبة من سطح القطب المستقطب:

1 - انتشار الأيونات من وسط المحلول خلال المنطقة القريبة من القطب , أي تنافذ أو انتشار الأيونات من التركيز العالي إلى التركيز الواطئ ويسمى التيار الناتج والمصاحب لهذه العملية تيار التنافذ أو الانتشار  $i_d$  Diffusion Current .

2 - ارتحال أو هجرة **Migration** أيونات  $M^+$  الناتج عن عدم توازن الشحنة حول القطب في المحلول أي بسبب التجاذب والتنافر الكهربائي ويدعى التيار الناتج تيار الهجرة أو الارتحال **migration current** .

إن تيار الهجرة غير مرغوب فيه ولهذا يضاف الألكتروليت السائد **supporting electrolyte** بتركيز 0.1 – 1 مول/لتر إلى محلول أيونات  $M^+$  بتركيز عالي يصل إلى 50 – 100 مرة ضعف تركيز أيونات  $M^+$  في المحلول الأصلي هذا الألكتروليت السائد لا يختزل بسهولة عند قطب الزئبق (مثل محلول  $KCl$  , او كزالات الامونيوم, **Na-tartrate, Na-citrate, KNO<sub>3</sub>, NaOH** و  $CH_3COONH_4, HCl, CH_3COOH, NH_4OH$  وغيرها) وعمله هو اعطاء كمية كبيرة من أيونات  $K^+$  مثلا والتي تولد شحنة تعادل المجال الكهربائي للقطب , أي إن أيونات  $K^+$  غير قابلة للاختزال عند القطب وتشكل

غلاف يحيط بالقطب و يعادل المجال الكهربائي له بينما ايونات  $M^+$  المعنية بالتحليل لا تشارك في تكوين الغلاف لأنها قابلة للاختزال وتترسب على سطح قطرة الزئبق .

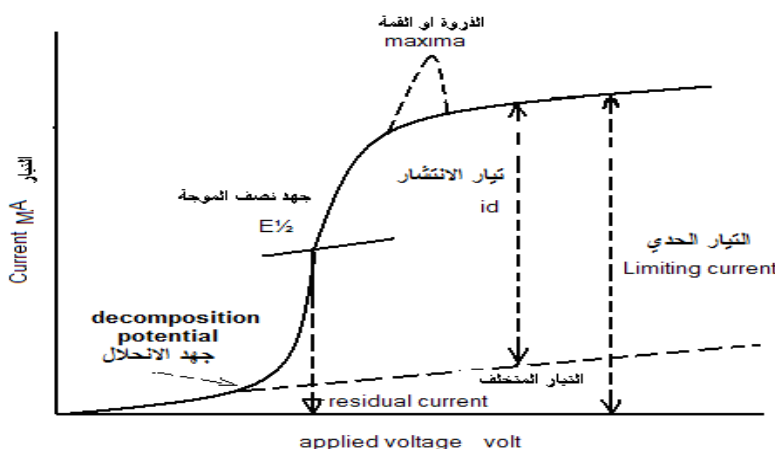
3- تيارات الحمل الحرارية وتحريك المحلول : إن عمر القطرة اقل من 3-4 ثواني وعند أي معدل نزول سريع للقطرات يصبح تيار الانتشار  $i_d$  اكبر من القيمة الحقيقية واقل دقة وذلك بسبب الرج الناتج عن سقوط القطرات السريع والتي تسبب تشويش في منطقة التنافذ يسمح بنفاذ الايونات بسبب التجاذب الكهربائي وبالتالي زيادة قيمة تيار التنافذ وخطا في القياس.

أما تيارات الحمل الحرارية فيمكن التخلص منها بإبقاء خلية التحليل عند درجة حرارة ثابتة وعدم تحريك المحلول .

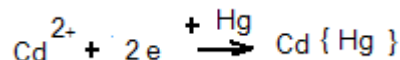
وبعد التخلص من التيارات الحمل والهجرة يصبح تنافذ الايونات هو العامل المؤثر على قيمة التيار في الفولتامترى او البولاروغرافي , أي إن الطريقة الوحيدة التي تمكن ايونات  $M^+$  من الوصول إلى قرب القطب هي التنافذ ( أو الانتشار) والذي يتناسب مع التركيز.

الموجة البولاروغرافية:

يمكن الحصول على البيانات البولاروغرافية من قياسات التيار بدلالة الجهد المسلط في خلية الكتروليتية مكونة من قطب قابل للاستقطاب ( القطب الدقيق) مع قطب أخر غير قابل للاستقطاب , ويمتاز قطب العمل أو الدليل بصغر مساحته التي لا تزيد على بضعة مليمترات مربعة ويسمى الشكل الخاص بالتيار و الفولتية , فولتاموغرام Voltamogram , وإذا كان القطب الدقيق المستخدم هو قطب الزئبق المتقاطر DME يسمى المنحني بولاروغرام Polarogram وهو يناظر شكل الموجة ويعرف بالموجة البولاروغرافية .



تتكون الموجة البولاروغرافية عند تسليط جهد متدرج في الزيادة على الخلية وقياس التيار الناتج بصورة متزامنة مع قيم الجهد نحصل على بولاروغرام , التيار لا يمر (لا يظهر) إلا عند قيمة جهد معينة يبدأ فيها اختزال ايونات  $M^+$  إلى الفلز  $M$  الذي يترسب على سطح قطرة الزئبق , أي يتملغم مع الزئبق إلى ملغم الكاديوم مثلًا :



وبزيادة الفولتية المسلطة يزداد التيار بشكل خطي بعدها ترتفع قيمة التيار وتصبح غير معتمدة على الفولتية المسلطة ويسمى عندئذ التيار المحدد أو الحدي Limiting current الذي تتأثر قيمته بالانتشار . إن قيمة التيار تقترب من الصفر في

البداية إلى أن يتم اختزال ايونات  $M^+$  والتيار الضئيل الموجود يدعى التيار المتبقي أو المتخلف Residual current ويدعى الجهد الذي ينحرف عنده البولاروغرام عن منحني التيار المتبقي بجهد الانحلال decomposition potential

يعزى سبب وجود التيار المتخلف أو المتبقي والموجود حتى في غياب ايونات  $M^+$  إلى:

1- اختزال شوائب ايونات بعض الفلزات الثقيلة أو الملح المستعمل كإلكتروليت ساند أو اختزال الأوكسجين المذاب في الماء المقطر.

2- السبب الثاني لحصول التيار المتبقي هو تيار الشحن الناتج من سريان الالكترونات التي تشحن قطرات الزئبق وبسبب التغير المفاجيء في جهد القطب وهذا يجعل سطح القطب مشحون موجب وتبتعد الايونات الموجبة عن القطب وتقترب الايونات السالبة من القطب وبسبب حوكة الايونات والالكترونات يحصل هذا التيار وعند اي تغير في جهد القطب يحصل تغير في تيار الشحن ويكون مقدار هذا التيار صغير جدا .

دقة وحساسية طريقة البولاروغرافيا تعتمد على قيمة التيار المتبقي وتوجد طريقتان لتصحيح التيار المتبقي:

- 1- يحسب التيار المختلف بعمل بولاروغرام لمحللول الالكتروليت السائد لوحده {الشكل الأسفل في المخطط} وهي الاكثر دقة.
- 2- تحديد ورسم بداية منحنى موجة الفلز  $M^+$  من الشكل ذاته .

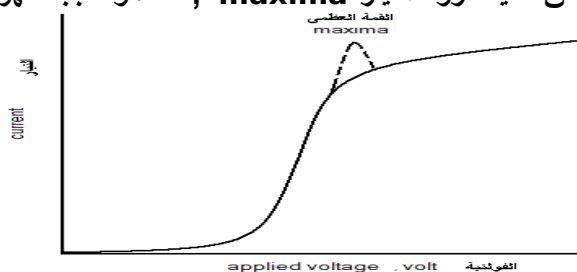
لماذا تسجل اجهزة البولاروغراف القديمة المنحنى بشكل متعرج وعلى شكل أسنان المشط وليس خطي؟

بسبب تكون القطرة المنتظم والذي يعقبه انفصالها فان المنحنى يكون متدرج وغير مستمر وعلى شكل أسنان المشط والسبب إن شدة التيار تتزايد تدريجيا مع نمو حجم قطرة الزئبق المتولدة عند طرف الأنبوب الشعري وعندما تسقط القطرة من طرف الأنبوب تنخفض هذه الشدة فجأة ثم تعود إلى الزيادة مرة أخرى عند خروج قطرة أخرى وهكذا اي يعاني التيار المار في الخلية تموجات دورية, وعادة يقاس التيار بشكل معدل التيار.

الجوانب العلمية في البولاروغرافيا : Practical Consideration in Polarography (مشاكل البولاروغرافيا)

### 1- القمم البولاروغرافية العظمى (اقصى تيار) Polarographic maxima

يلاحظ وجود تشوه في البولاروغرام يطلق عليه ذروة التيار maxima , ما هو سبب ظهورها وكيف يتم معالجتها؟



احد الأسباب انه في البداية تكون الفولتية الابتدائية واطنة حيث تتجمع أو تتراكم ايونات  $M^+$  وعند زيادة الفولتية بشكل جيد يظهر تركيز كاذب من هذه الايونات في منطقة القطب الدقيق ولهذا يزداد التيار لفترة قصيرة جدا مسببا الذروة لحين اختزال الزيادة من ايونات  $M^+$  . وقد يعزى سبب ظهورها إلى بطء جريان قطرات الزئبق  $m < 0.5 \text{ mg / sec}$  . أو إن تركيز الالكتروليت السائد عال و تركيز المادة المقاسة قليل  $M < 10^{-3}$  .

يمكن إزالة ذروة التيار بإضافة مواد ضاغطة للقمم suppressor وهذه المواد: فعالة سطحيا, وغير قابلة للاختزال , وتكون خافضة للتوتر السطحي, ولها أوزان جزيئية عالية, ولها القابلية على الامتزاز على سطح قطرات الزئبق, ويكون تركيزها بين 0.001 – 0.002 % ولا يجب إضافة زيادة منها بسبب :

1- تقلل من اختزال ايونات  $M^+$  أي تقلل من تيار التنافذ أو الانتشار  $i_d$

2- يمكن أن تكون معقدات مع المواد المطلوب تحليلها,

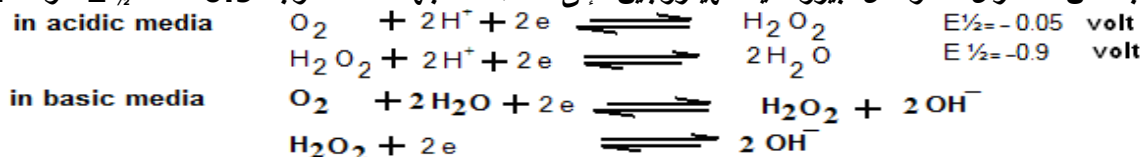
ومن هذه المواد : الجلوتين (رغم مضاره بسبب تعرض محاليله إلى التلف) او الصبغات الكيميائية مثلا المثل الأحمر وكذلك

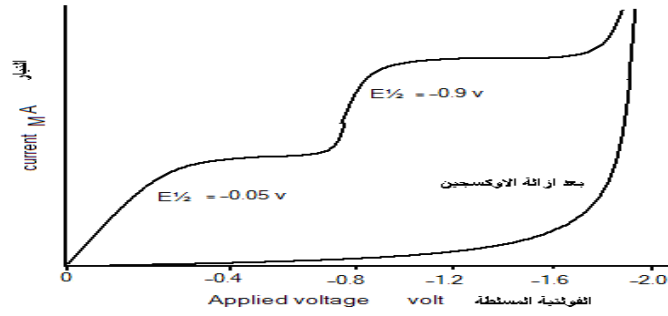
المنظف الأيوني Triton X-100 .

### 2- تداخل الأوكسجين : Oxygen Interference

يمكن اختزال الأوكسجين المذاب بسهولة عند قطب الزئبق المتقاطر في المحلول المائي المشبع بالهواء وتظهر موجتان متماثلتان بالارتفاع تعزى لوجوده. إن الأوكسجين المذاب في محاليل عينات البولاروغرافيا لقياس ايونات  $M^+$  تتداخل مع موجة العينة بسبب اختزاله على مرحلتين عند قطب DME معطيا موجتين , هذه الموجات تعمل تداخل مع موجات اختزال الايونات المراد تقديرها ويشوهها ويصعب تقديرها , لهذا تكون الخطوة الاولى في تحليل البولاروغرافيا هي إزالة الأوكسجين. ان شكل التفاعل يعتمد على مقدار pH وسط التفاعل وكما يلي:

الموجة الأولى : ناتجة عن اختزال الأوكسجين إلى بيروكسيد الهيدروجين  $H_2O_2$  عند جهد نصف موجة  $E_{1/2} = -0.05$  فولت  
والموجة الثانية: ناتجة عن الاختزال المتواصل لبيروكسيد الهيدروجين إلى الماء عند جهد نصف موجة  $E_{1/2} = -0.9$  فولت .





تتم إزالة الأوكسجين من العينات بإمرار غاز النتروجين أو الأركون لمدة 5 - 20 دقيقة والذي يعمل على طرد الأوكسجين من المحلول، ويفضل الأركون على النتروجين لأنه أثقل وبذلك يحمي الخلية البولاروغرافية بشكل ممتاز من أوكسجين الجو بشكل أكبر، وفي المحاليل القاعدية تتم إضافة القليل من كبريتيت الصوديوم أو البوتاسيوم  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  أو  $\text{K}_2\text{SO}_3$  والذي يختزل الأوكسجين كميًا وتكون عملية الإزالة بطيئة وغير كاملة .

### التحليل النوعي وتحليل الكمي : Qualitative & Quantitative Analysis :

في البولاروغرافي لدينا ناتجين الأول تحليل نوعي وهو جهد نصف الموجة أو جهد القمة والآخر تحليل كمي وهو تيار التنافذ

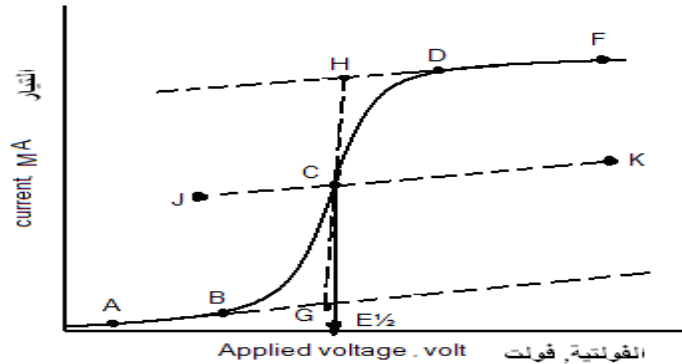
### التحليل النوعي : Qualitative Analysis

**جهد نصف الموجة  $E_{1/2}$  Half- Eave Potential**  
يستعمل جهد نصف الموجة  $E_{1/2}$  للتحليل النوعي أي التشخيص البولاروغرافي وهو الجهد الذي يحصل عنده الانعطاف في البولاروغرام وهو صفة مميزة للمادة المسؤولة عن اعطاء الموجة البولاروغرافية أي المادة التي تعاني أكسدة أو اختزال على القطب وتكون قيمة التيار هي نصف قيمة تيار التنافذ أو الانتشار  $i_d$ ، ولا تعتمد قيمة  $E_{1/2}$  على تركيز المواد المتفاعلة لكن تعتمد على:

- 1- طبيعة المحلول الألكتروليتي المذاب فيه.
- 2- الألكتروليت الساند.

غالبًا ما يعتمد نجاح التحليل البولاروغرافي للأيونات الموجبة على الألكتروليت الساند المستعمل ويجب الاستعانة بجداول قيم  $E_{1/2}$  ويعمل اختيار الألكتروليت الساند على زيادة انتقائية الطريقة، مثلًا عند استعمال  $\text{KCl}$  فإن موجات الحديد III والنحاس II تتداخل مع بعضها البعض، بينما في وسط الفلوريد يكون جهد  $E_{1/2}$  للحديد III يتراوح بمقدار -0.5 فولت وتغير  $E_{1/2}$  للنحاس II بمقدار بضع مئات ملي فولتات، وعليه فإن وجود الفلوريد أدى إلى ظهور موجات متباعدة للأيونين. ويمكن تقدير قيمة  $E_{1/2}$  من الشكل (الكروماتوغرام) حيث أنها تساوي قيمة الجهد عند النقطة C وكما يلي :

- عمل امتداد للمنحني على الاستقامة في كل من A, B و D, F .
- رسم خط مستقيم بتماس مع المنحني عند نقطة الانعطاف C (المستقيم GH).
- ينصف الخط المستقيم GH برسم خط مستقيم موازي لكل من AB و DF (الخط المستقيم JK).
- قيمة  $E_{1/2}$  تؤخذ على الاحداثي السيني من نقطة تقاطع الخط المستقيم JK مع المنحني في نقطة C (الخط المستقيم يكون موازي للاحداثي العمودي).





## التحليل الكمي : Quantitative Analysis

تيار التنافذ (أو الانتشار) :  $i_d$  (معادلة الكوفيك)

إن سرعة حركة أي من الأيونات بسبب التنافذ يتناسب مع التركيز , والفرق بين التركيزين في نقطتين مقسوما على المسافة بينهما وهو يعرف بقانون فيك Fick الأول :

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{dc}{dx}$$

حيث إن  $C$  = تركيز الأيون المتنافذ ,  $D$  = ثابت التناسب ويدعى (معامل التنافذ) , وعند تطبيق القانون لحل مشاكل التحلل الكهربائي نتوصل إلى العلاقة الآتية :

$$i_d = \pi F A \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} C$$

$i_d$  = تيار التنافذ (  $A \mu$  ) خلال زمن  $t$  من بداية التجربة ,  $C$  = التركيز , ملي مول / لتر (  $mmole/l$  ) ,  $n$  = عدد الإلكترونات ,  $\pi$  = ثابت ,  $F$  = فارداي , 96500 كولوم ,  $A$  = مساحة القطب سم<sup>2</sup> ,  $D$  = معامل التنافذ , سم<sup>2</sup> / ثانية . هذه المعادلة غير ملائمة للتطبيق في الكيمياء التحليلية .

تمكن الكوفيك **ilkovic** عام 1934 من اشتقاق معادلة أساسية تربط عوامل متعددة لها تأثير كبير لقياس مقدار تيار الانتشار باستخدام قطب الزنبق المتقاطر في درجة حرارة 25 م. وهنا يجب الافتراض إن تقاطر الزنبق ثابت وان شكل القطرة كروي إلى أن تفصل من الأنبوب الشعري .

$$i_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C$$

حيث أن :

$$i_d = I m^{2/3} t^{1/6} C$$

$I$  = ثابت التيار التناذلي  $607 n D^{1/2}$  ( ثابت التنافذ )

$i_d$  = تيار التنافذ أو الانتشار , مايكرو أمبير .  $A \mu$  .

607 = ثابت ناتج عن اتحاد ثوابت متعددة هي  $\pi$  و فارداي وكثافة الزنبق .

$n$  = عدد الإلكترونات  $e$  الداخلة في تفاعل القطب (عدد فاراداى لكل مول من المادة المتفاعلة) .

$D$  = معامل التنافذ للجسيم الفعال , سم<sup>2</sup> / ثانية .

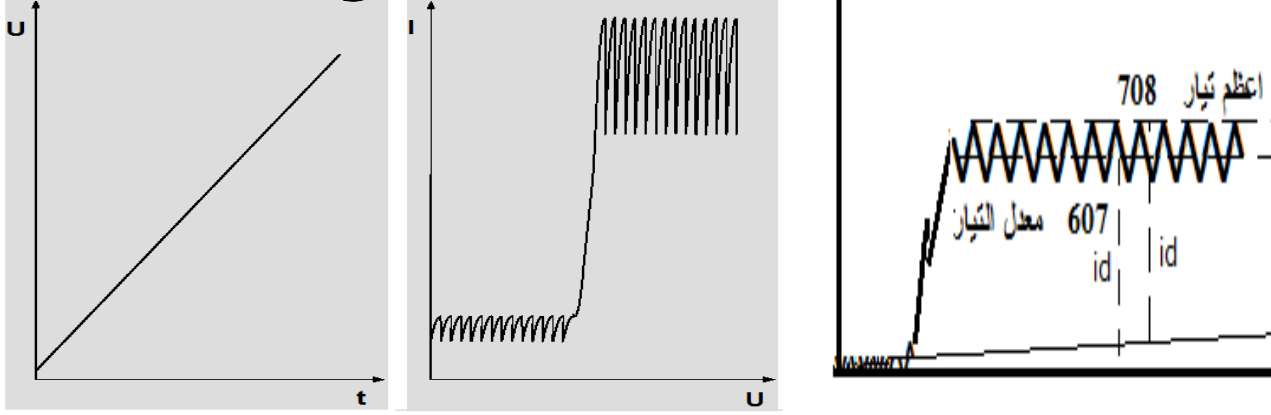
$m$  = كتلة الزنبق المتدفق (معدل أو سرعة الجريان) , ملغم / ثانية .

$t$  = زمن سقوط القطرة (عمر القطرة , drop time) ثانية .

$C$  = التركيز (مليمول/ لتر  $mmol/L$ )

إن أعظم قيمة لتيار الانتشار  $i_d$  يكون عندما تمتلك قطرة الزنبق شكل كروي ولها أعظم حجم ويحسب من المعادلة :

## DC-Polarogram with DME



$$id = 708 \text{ nD} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{2}{3} \quad \frac{1}{6} \\ m \quad t \quad C$$

إن تطبيق معادلة الكوفيتش لا يعطي نتائج جيدة عندما :

- 1- يكون تركيز الالكتروليت السائد اقل من 25 مرة من تركيز المادة المحللة لأنه إذا كان عاليا يمنع مرور تيار الهجرة .
  - 2 - عند نزول قطرات الزئبق بصورة سريعة سوف ترج وتحرك المحلول ويحصل تشويش لايونات  $K^+$  ويؤدي إلى دخول تيار الهجرة مع تيار التنافذ ويعطي تركيز أعلى من التركيز الحقيقي ولهذا يفضل أن يكون عمر القطرة بين 3-5 ثواني .
  - 3 - عند زيادة درجة الحرارة يزداد  $i_d$  بمعدل 1 - 2 % لكل درجة حرارة . (تيار الحمل الحراري) .
- يعتمد التحليل الكمي على قياس تيار الانتشار او التنافذ والذي يتناسب طرديا مع تركيز الايون الفعال كهربائيا  $M^+$  , وتوجد طرائق عديدة للتقدير الكمي وهي :

### 1- الطريقة المطلقة: Absolute Method

ويتم تطبيق معادلة الكوفيتش , وهي علاقة رياضية طردية بين قيم تيار الانتشار وبين تركيز الايون المختزل عند قطب الزئبق المتقاطر DME , وتكتب المعادلة عند درجة حرارة  $25^\circ$  م كما يلي :

$$id = 607 \text{ nD} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{2}{3} \quad \frac{1}{6} \\ m \quad t \quad C$$

ويمكن كتابتها بالصيغة الآتية :

$$id = I \quad \frac{2}{3} \quad \frac{1}{6} \\ m \quad t \quad C$$

$I =$  ثابت التيار التنافذي

### Direct Comparison

2- طريقة المقارنة المباشرة :

ويتم تسجيل بولاروغرامين منفصلين , الأول لمحلول المادة المجهولة , والثاني لمحلول قياسي من ايونات المادة المجهولة وفي نفس الظروف , وباستخدام معادلة الكوفيتش نجد النسبة  $(i_d/c)$  وتدعى  $K$  للمادة القياسية , ويتم حساب تركيز المجهول من معرفة قيمة تيار الانتشار للمادة المجهولة :

$$id = 607 \text{ nD} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{2}{3} \quad \frac{1}{6} \quad C \\ m \quad t$$

$$id = 607 \text{ nD} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{2}{3} \quad \frac{1}{6} \quad C \\ m \quad t \quad K$$

$$id = K C \quad K = \frac{id}{C}$$

$$id_2 = K C_{unk.} \quad C_{unk.} = \frac{id_2}{K}$$

س: يعطي محلول كبريتات الستربتومييسين **streptomycin sulphate** تيار انتشار مقداره 24.3 مايكروامبير عندما يعطي محلول قياسي تركيزه 600 مايكروغرام/مل تيار انتشار مقداره 40.3 مايكروامبير. ماهو تركيز المحلول المجهول؟

$$i_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C$$

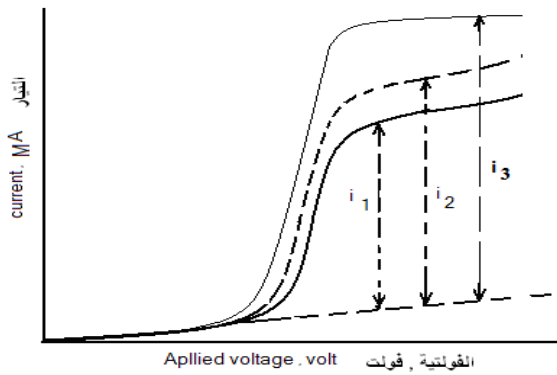
$$i_{d1} = K C_1 \quad 40.3 = K \times 600 \quad K = \frac{40.3}{600} = 0.06717$$

$$i_{d2} = K C_2 \quad 24.3 = 0.06717 \times C_2 \quad C_2 = \frac{24.3}{0.06717} = 361.8 \text{ Mg/ml}$$

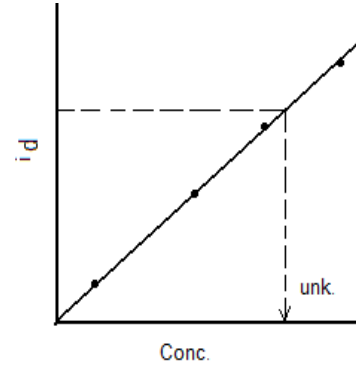
### Calibration Curve Method

3- طريقة منحنى المعايرة :

يتم قياس تيار التنافذ  $i_d$  لمحلولين او اكثر معلومة التركيز من نفس المادة المجهولة ويرسم منحنى المعايرة بين قيم  $i_d$  والتركيز المقابل له , ويحسب تركيز مجهول من معرفة قيمة تيار الانتشار  $i_d$  وفي نفس الظروف .



Conc. ppm	$i_d$ MA
1	0.1
2	0.2
3	0.3
4	0.4
5	0.5
unk.	0.32

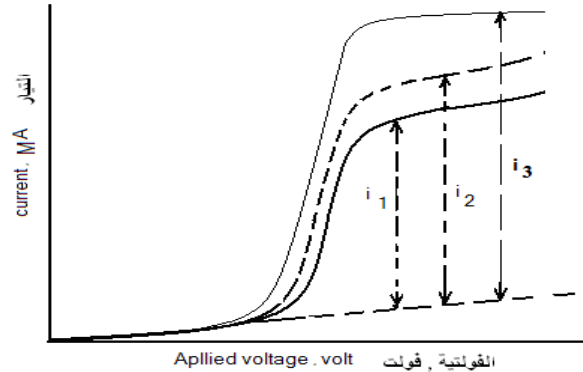


### Standard Addition Method

4- طريقة إضافة القياسي :

يتم أولاً قياس تيار التنافذ  $i_d$  في حجم معلوم  $V_1$  من العينة التي تركيزها  $C_1$  مجهول. ثم يضاف حجم صغير  $V_2$  من محلول قياسي معلوم التركيز  $C_2$  من نفس المادة المحللة ويسجل تيار التنافذ أو الانتشار ويتم إيجاد تركيز المادة المجهولة في العينة كما يلي :

$$C_1 = \frac{i_{d1} C_2 V_2}{i_{d2} [V_1 + V_2] - i_{d1} V_1}$$



س: اعطى محلول كلورامفينيكول **chloramphenicol** حجمه 10 مل تيار تنافذ مقداره 40.3 مايكروامبير واضيف له حجم 5 مل من محلول كلورامفينيكول تركيزه 2.5 ملغم/مل واعطى بولاروغرام هذا المحلول تيار انتشار مقداره 65.2 مايكروامبير. ماهو تركيز المحلول المجهول؟

$$C_1 = \frac{i_{d1} C_2 V_2}{i_{d2} [V_1 + V_2] - i_{d1} V_1} = \frac{40.3 \times 2.5 \times 5}{65.2 \times (10 + 5) - (40.3 \times 10)}$$

$$C_1 = \frac{503.75}{978 - 403} = \frac{503.75}{575} = 0.876 \text{ mg/ml}$$

س : محلول مجهول التركيز لايون الرصاص  $Pb^{2+}$  حجمه 5 مللتر , أعطى تيار تنافذ مقداره  $i_d = 10 \mu A$  (مايكرو أمبير) , أضيف له حجم 10 مللتر من محلول الرصاص  $Pb^{2+}$  تركيزه  $M 0.001$  واخذ للمحلول الناتج بولاروغرام أعطى تيار تنافذ مقداره  $i_{d2} = 15 \mu A$  (مايكرو أمبير) , احسب تركيز  $Pb^{2+}$  بوحدات جزء بالمليون ppm , الوزن الذري للرصاص = 207 غرام/مول ؟

$$C_1 = \frac{i_{d1} C_2 V_2}{i_{d2} (V_1 + V_2) - i_{d1} V_1} = \frac{10 \times 0.001 \times 10}{15 \times (5 + 10) - 10 \times 5} = \frac{0.1}{1.75}$$

$$C_1 = 5.7 \times 10^{-4} \text{ M}$$

التركيز (جزء بالمليون) = التركيز المولاري  $\times$  الوزن الذري  $\times 1000$

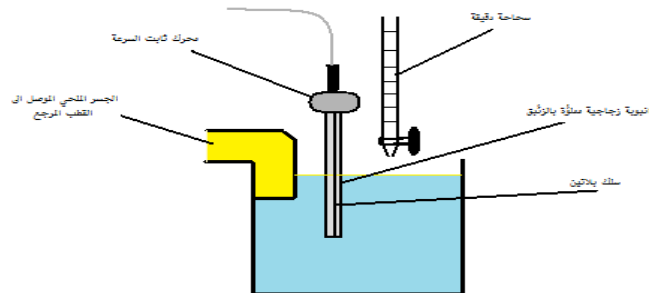
$$C_1 = M \times A.Wt. \times 1000 = 5.7 \times 10^{-4} \times 207 \times 1000$$

$$C_1 = 118 \text{ ppm (or mg / l)}$$

### Amperometric Titrations

### التسحيحات الامبيرية :

هي تسحيحات تتضمن قياس تيار التنافذ المار خلال قطب الدليل الفولتامترية والمستخدم لتعيين نقطة نهاية التسحيح بعد الإضافات المتعاقبة للكاشف. يمكن متابعة التفاعلات من خلال التغير في قيمة تيار التنافذ كدالة لحجم الكاشف المضاف عند استعمال فولتية مسطرة ثابتة وملائمة وتسمى المعايرات أو التسحيحات الامبيرية أو الامبيرومترية وتشابه أسس التسحيحات التوصيلية والفرق إنها تتطلب إضافة الكتروليت ساند و إزالة الأوكسجين .  
يستخدم في المعايرات جهاز بسيط يتكون من خلية فولتامترية , القطب المرجع هو SCE وقطب الدليل هو قطب DME أو قطب سلك البلاتين الدوار والذي يفضل عندما تكون المواد المتفاعلة عوامل مؤكسدة مثل البروم , الفضة و السيريوم الرباعي لأنها تهاجم الزئبق , إضافة إلى سحاحة لإضافة الكاشف .



الشكل : خلية معايرة امبيرية مع قطب البلاتين الدوار

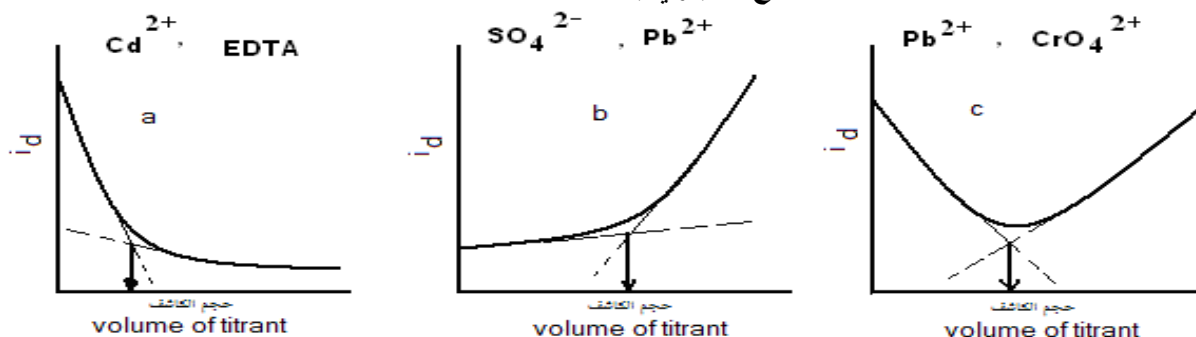
تتم المعايرة بوضع حجم معين من العينة في خلية القطب الدقيق ثم تسلط بين قطب المرجع والقطب الدقيق فولتية أو جهد ثابت ثم نبدأ بإضافة الكاشف وقياس التيار المار في الخلية , وترسم قيم تيار الانتشار مقابل حجم الكاشف المضاف ويظهر لدينا منحنى يؤخذ منه نقطة التكافؤ وهي نقطة تقاطع الامتداد الخطي المستقيم لذراعي المنحنى . ويفضل إجراء تصحيح حسابي للحجم نتيجة إضافة الكاشف وذلك بضرب قيم التيار المقاس في ( معامل التصحيح C.F ) وهو :

$$C.F = \frac{I - v}{I}$$

حيث **V** : الحجم الابتدائي لمحلول العينة, **v** : حجم الكاشف المضاف عند كل قراءة , او يستعمل تركيز عالي من الكاشف يفوق تركيز العينة 20 مرة أو أكثر فيكون الحجم **v** صغير مقارنة مع **V** حيث يمكن إهمال مقدار التصحيح لأنه يكون صغير.

بما أن تيار التناؤذ يتناسب طرديا مع التركيز , فان منحنى التسحيح الامبييري يتألف من رسم العلاقة بين تيار التناؤذ  $i_{\text{lim}}$  مقابل

حجم محلول الكاشف المضاف **Vol** , ومن فوائد هذه التسحيحات إن المادة المحللة ليس ضروريا أن تكون فعالة كهربائيا عندما يكون الكاشف المضاف قابل للاختزال ومثاله تقدير ايون الكبريتات  $\text{SO}_4^{2-}$  باستعمال ايون الرصاص القياسي ككاشف . و تكون منحنيات التسحيح الامبييري بأحد الأشكال الثلاثة الآتية :



الشكل **a** : تتفاعل المادة المحللة فقط عند قطب **DME** ولا يتفاعل الكاشف , مثل تسحيح ايون الرصاص مع محلول قياسي من كبريتات الصوديوم  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  حيث يختزل  $\text{Pb}^{2+}$  ويعطي موجة بولاروغرافية جهد نصفها  $E_{1/2} = -0.04$  فولت , أما ايون الكبريتات  $\text{SO}_4^{2-}$  فهو غير قابل للاختزال وعند تسليط جهد معين على القطب يعطي قيمة ما لتيار التناؤذ  $i_{\text{lim}}$  تتناقص مع تناقص تركيز ايون  $\text{Pb}^{2+}$  بسبب تفاعله مع ايونات  $\text{SO}_4^{2-}$  المضافة مكونا راسب  $\text{PbSO}_4$  , وعندما يزال كل  $\text{Pb}^{2+}$  يتبقى فقط التيار الناتج من الالكتروليت السائد .

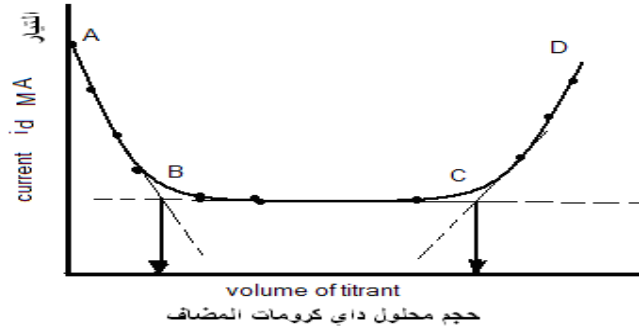
الشكل **b** : يتفاعل الكاشف فقط عند قطب **DME** ولا تتفاعل المادة المحللة , مثل تسحيح محلول الكبريتات مجهول التركيز مع محلول قياسي من  $\text{Pb}^{2+}$  عند جهد -1.0 فولت .

الشكل **c** : تتفاعل كل من المادة المحللة والكاشف عند قطب **DME** , ومثاله تسحيح ايون الرصاص  $\text{Pb}^{2+}$  المجهول التركيز مع ايون الكرومات ( داي كرومات البوتاسيوم ) عند جهد -0.8 فولت .

ويمكن عمل منحنى معايرة لايونين مع كاشف تسحيح واحد , ومثاله تسحيح ايونات الرصاص  $\text{Pb}^{2+}$  والباريوم  $\text{Ba}^{2+}$  باستعمال داي كرومات البوتاسيوم وبشرط :

1- ان احد الايونين لا يختزل عند قطب الدليل المستقطب

2- ان الكاشف المضاف قابل للاختزال عند قطب الدليل وكما يلي :



الجزء **AB** يمثل إضافة الكاشف , حيث يتناقص تيار التنافذ بسبب ترسب الرصاص مع داي كرومات وعدم اختزال الباريوم , أما الجزء **BC** فيمثل إزالة الباريوم مع داي كرومات مع بقاء التيار ثابت بسبب عدم اختزال الباريوم عند قطب **DME**, والجزء **CD** يرتفع التيار بسبب اختزال الكاشف المضاف داي كرومات , و الحجم المكافئ لايون  $Pb^{2+}$  والحجم **B-C** مطروحا منه الحجم عند **B** يكافئ ايون  $Ba^{2+}$  .

س: إذا كان ثابت التيار التنافذي **1** لايون الرصاص  $Pb^{2+}$  يساوي **3.8** وكان تيار التنافذ الناتج لمحلول  $Pb^{2+}$  هو **6.14**  $\mu A$  (مايكروامبير) , وفي تجربة منفصلة جمعت **20** قطرة من الزئبق في فترة **100** ثانية ووجد إنها تزن **120** ملغم , احسب تركيز الرصاص في محلول ؟

$$m = \frac{w \cdot t \cdot n \cdot q}{time \cdot sec} = \frac{120 \text{ mg} \cdot 100 \text{ sec}}{1000 \text{ sec}} = 12 \text{ mg/sec}$$

$$t = \frac{100 \text{ sec}}{20} = 5 \text{ sec}$$

$$i_d = m^{2/3} t^{1/6} C$$

$$C = \frac{i_d}{m^{2/3} t^{1/6}} = \frac{6.14}{3.8 \times 1.2^{2/3} \times 5^{1/6}} = 1.09 \text{ mmole} = 1.1 \times 10^{-3} \text{ mole}$$

الحل بطريقة ثانية: يحسب وزن القطرة الواحدة **w** ويحسب زمن القطرة **t** ومعدل الجريان **m** .

$$w = \frac{120 \text{ mg}}{20} = 6 \text{ mg}$$

$$t = \frac{100}{20} = 5 \text{ sec} \quad m = \frac{120}{1000} = 0.12 \text{ mg/sec}$$

س : محلول مجهول التركيز لايون الرصاص  $Pb^{2+}$  حجمه **5** مللتر , أعطى تيار تنافذ مقداره **id = 10**  $\mu A$  (مايكرو أمبير) , أضيف له حجم **10** مللتر من محلول الرصاص  $Pb^{2+}$  تركيزه **0.001 M** واخذ للمحلول الناتج بولاروغرام أعطى تيار تنافذ مقداره **id2 = 15**  $\mu A$  (مايكرو أمبير) , احسب تركيز  $Pb^{2+}$  بوحدات جزء بالمليون **ppm** , الوزن الذري للرصاص = **207** غرام/مول ؟

$$C_1 = \frac{i_{d1} \cdot 53.85}{i_{d2} \cdot (M_1 + M_2) - i_{d1} \cdot V_1} = \frac{10 \times 10^{-6} \times 10}{15 \cdot (5 + 10) - 10 \times 5} = \frac{0.1}{175}$$

$$C_1 = 5.7 \times 10^{-4} \text{ M}$$

التركيز (جزء بالمليون) = التركيز المولاري  $\times$  الوزن الذري  $\times 1000$

$$C_1 = M \cdot A \cdot Wt. \cdot 1000 =$$

$$C_1 = 5.7 \times 10^{-4} \times 207 \times 1000$$

$$C_1 = 118 \text{ ppm (or mg / l)}$$

س: محلول كلوريد الكاديوم تركيزه  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$  أعطى تيار تنافذ مقداره  $50 \mu\text{A}$  عند فولتية -0.8 فولت ضد قطب SCE وكانت سرعة تقاطر الزئبق 18 قطرة في الدقيقة الواحدة وجمعت 10 قطرات وكان وزنها 3.82 ملغم. احسب: معامل التنافذ D ؟

$$m = \frac{3.82 \text{ mg}}{10} = 0.382 \text{ mg}$$

$$t = \frac{30}{18} = 1.67 \text{ sec}$$

$$m = i \cdot t = \frac{3.82}{1.67} = 2.28 \text{ mg/sec}$$

$$C = 5 \times 10^{-3} \text{ mole / l} = 5 \text{ m mole / l}$$

$$i_a = 607 n D^{1/2} \ln \frac{M_0}{M_1} \cdot \frac{1}{V_0} \cdot C$$

$$L \cdot i_a = \frac{i_a}{607 n D^{1/2} \ln \frac{M_0}{M_1} \cdot \frac{1}{V_0} \cdot C} = \frac{50}{607 \times 2 \times (0.115)^{1/2} \times (3.33) \cdot (1/6) \times 5} = \frac{50}{1048} = 0.0286$$

$$D = 8.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{sec.}$$

س: احسب تركيز ايون الكاديوم  $\text{Cd}^{+2}$  في محلول أعطى عند تحليله النتائج الآتية :

$$? \text{ id} = 10 \mu\text{A} , t = 5 \text{ sec} , m = 2.5 \text{ mg/sec} , D = 7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{sec}$$

$$i_a = 607 n D^{1/2} \ln \frac{M_0}{M_1} \cdot \frac{1}{V_0} \cdot C$$

$$C = \frac{i_a}{607 n D^{1/2} \ln \frac{M_0}{M_1} \cdot \frac{1}{V_0}} = \frac{10}{607 \times 2 \times (7 \times 10^{-6})^{1/2} \times (0.115)^{1/2} \times (5) \cdot (1/6)} = 1.3 \text{ mmole / l}$$

$$C = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mole / l ( or M)}$$

س: أذيب 1 غرام من فلز الزنك في 50 مل من محلول 6N HCl وخفف الى العلامة في دورق حجمي سعة 250 مل وأضيف له قطرة من خافض الذرورة . نقل 25 مل منه الى الخلية البولاروغرافية وطرده منه الاوكسجين وأخذ للمحلول بولاروغرام في مدى 0 - 1 فولت ضد قطب الزئبق فأظهر موجة عند  $E = -0.65$  فولت وكان  $i_d = 32 \text{ MA}$  , ثم اضيف الى المحلول الموجود في الخلية البولاروغرافية حجم 5 مل من كلوريد الكاديوم تركيزه  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  وطرده الاوكسجين مرة ثانية من المحلول وأخذ له بولاروغرام أظهرت الموجة نفس  $E$  ولكن عند  $i_d$  يبلغ 77.5MA . أحسب النسبة المئوية وزنا لشوائب الكاديوم في فلز الزنك ( الوزن الذري للكاديوم = 112.4 غرام .مول)

$$C_1 = \frac{i_{d1} C_2 V_2}{i_{d2} [V_1 + V_2] - i_{d1} V_1} = \frac{32 \times 5 \times 10^{-4} \times 5}{77.5 (25 + 5) - (32 \times 25)}$$

$$C_1 = \frac{0.08}{2325 - 800} = \frac{0.08}{1523} = 0.0000524 \text{ M}$$

$$C \text{ ppm} = M \times A.Wt \times 1000 = 0.0000524 \times 112.4 \times 1000 = 5.9 \text{ ppm (mg/L)}$$

الحجم الأولي للمحلول = 250 مل , ولهذا يكون وزن الكاديوم في المحلول الاصلي :

$$5.9 \text{ mg} \div 4 = 1.47 \text{ mg}$$

والنسبة المئوية للكاديوم :

$$\% \text{ Cd} = \frac{\text{Wt. of Cd}}{\text{Wt. of Zn}} \times 100 = \frac{1.47 \text{ mg}}{1000 \text{ mg}} \times 100 = 0.147\%$$

س: جمع الزئبق من قطب متقاطر لمدة 100 ثانية ووجد انه يزن 0.196 غم, والزمن اللازم لتكوين 10 قطرات زئبق هو 40.02 ثانية, وعند استخدام هذا القطب مع محلول قياسي من ايون الرصاص الثنائي تركيزه  $10 \times 10^{-3}$  مولاري , لوحظ ان قيمة تيار التنافذ 8.76 MA مايكروامبير , ولاحقا اعطى محلول مجهول من ايون الرصاص الثنائي تيار تنافذ قيمته 16.31 MA مايكروامبير باستعمال قطب جديد زمن قطرة الزئبق 6.13 ثانية ومعدل جريان 3.85 ملغم/ ثانية . احسب التركيز المولاري لايون الرصاص الثنائي المجهول ؟