

نکاتی درباره ماکزیم‌های پلاروگرافی*

نوشته :

دکتر آ. سرابی

استادیار دانشکده فنی

روش‌های اندازه‌گیری و تجزیه بوسیله پلاروگرافی اصولاً براساس (تعبیر و توجیه) مشخصات منحنی‌های شدت جریان - اختلاف سطح الکتریکی بنا شده است که برای الکتروود آن بیش از همه از الکتروود قطره‌ای جیوه‌ای استفاده میشود. در تجزیه شیمیائی سعی میشود که عمل طوری انجام شود که انتقال جرم فقط بوسیله دیفوزیون صورت گیرد. باینترنیم منحنی‌شدت جریان - اختلاف سطح را در مورد مواد مختلف میتوان رسم کرد که این منحنی‌ها را پلاروگرام (Polarogram) مینامند. دامنه ماکزیم این منحنی‌ها که شدت جریان معادل دیفوزیون را نشان میدهد متناسب با غلظت نسبی ساده الکتروآکتیوی (Electroactive) است که در محلول وجود دارد و اختلاف سطح الکتریکی معادل نصف شدت جریان دیفوزیون مشخصه نوع جسم است. در عمل گاهی پدیده باصطلاح ماکزیم پلاروگرافی برخورد میکنیم یعنی در این حالت شدت جریان بزرگتر از مقداری میشود که بایستی معرف غلظت نسبی باشد. شکل منحنی‌های شدت جریان - اختلاف سطح بستگی بترکیب محلول و شدت جریان جیوه دارد که ممکن است یا دارای یک قله تیز باشد یا بصورت منحنی گرد درآید و یا فقط قدری بالاتر از منحنی مربوط بجریان دیفوزیون قرار گیرد. این منحنی گاهی پس از پدیده ماکزیم دو مرتبه بر منحنی جریان دیفوزیون منطبق میشود و گاهی نیز ممکن است بر آن منطبق نگردد. وجود این ماکزیم‌ها سبب اشکال در تجزیه کمی مواد میگردد.

مطالعات اولیه روی ماکزیم‌های پلاروگرافی بوسیله دانشمندان چکوسلواکی مانند هیروسکی (Heyrovsky)، ایلکوویچ (Ilkovic) و بردیکا (Brdika) بین سالهای ۱۹۳۲ و ۱۹۳۶ انجام شده است

* این مقاله جزئی از رساله دکترای مؤلف است که تحت عنوان

«Polorographic Maxima of the First Kind Occurring with Irreversible Reductions»

بچاپ رسیده است.

(۱۲، ۱۳، ۱۴، ۱۵، ۱۶) و اولین محققى که توانست علت ماکزیمم‌های پلاروگرافی را توجیه کند آنتوایلر (Antweiler) آلمانی است (۱ و ۲). وی از قطره جیوه و مایع دور آن دقیقاً عکس برداری کرد که ابتدا متد عکاسی شلیرن (Schlieren) را بکار برد و بعد از روش دقیقتری که بنام روش تداخلی (Interferometric) نامیده میشود استفاده کرد. همزمان با این عکس‌ها وی روی پرده یک اسیلوسکوپ منحنی شدت جریان قطرات مختلف را بر حسب زمان رسم کرد. با مقایسه عکس‌ها با منحنی‌های حاصله از اسیلوسکوپ وی ملاحظه کرد که ماکزیمم‌های پلاروگرافی همیشه همزمان با جریان نسبتاً شدید مایع در کنار قطرات جیوه هستند.

روشهای نوری آنتوایلر دارای این عیب هستند که بعلت اینکه براساس اختلاف غلظت بنا شده‌اند (یا بگفته دیگر چون بستگی با اندیس انکسار دارند) فقط در مورد محلولهای نسبتاً غلیظ میتوان آنها را بکار برد در صورتیکه ماکزیمم‌های پلاروگرافی بارز و بزرگ در محلولهای خیلی رقیق ظاهر میشوند. بعلاوه بوسیله این متد نمیتوان وضع جریان مایع را در بقیه محلول بررسی کرد. بهمین علت امروزه بیشتر از متد پیشنهادی کریوکوا (Kryukova) و کابانف (Kabanov) که دانشمندان روسی هستند استفاده میشود (۱۷). در این روش ذرات ریز تالک یا کربن را در محلول بصورت معلق در می‌آوریم و در نتیجه میتوانیم جریان مایع را در دوروبر قطره جیوه (حتی در محلولهای خیلی رقیق) مستقیماً بوسیله یک میکروسکوپ به بینم.

بعلاوه در مورد تشریح کیفی ماکزیمم فون اشتا کلبرك وهانس آلمانی (von Stackelberg, Hans) مطالعات زیادی انجام داده‌اند (۲۳، ۲۴، ۲۵ و ۲۶). ولی توجیه و تعبیر کمی این منحنی‌ها هنوز هم دارای اشکالات فراوانی است. فرومکین و لویش (Frumkin, Levich) دانشمندان روسی یک تئوری هیدرودینامیکی برای حرکت قطره جیوه‌ای آزاد در میدان الکتریکی عرضه کرده‌اند (۵، ۶، ۲۱) و این تئوری را در مورد تفسیر ماکزیمم‌ها بکار بسته‌اند (۷ و ۸). بعلت اختلاف‌هایی که الکتروود جیوه‌ای با قطره جیوه آزاد دارد یا بگفته دیگر اولاً بعلت اینکه قطبی شدن (Polarization) در سطح الکتروود جیوه‌ای یکنواخت نیست و ثانیاً چون قطره جیوه‌ای رل الکتروود را نیز بازی میکند تئوری هیدرودینامیکی فرومکین و لویش را میتوان بصورت خیلی تقریبی در مورد الکتروودهای جیوه‌ای بکار برد و فقط میتواند بصورت نیمه کمی مورد استفاده قرار گیرد.

طبقه‌بندی ماکزیمم‌ها :

هیروسکی ماکزیمم‌های پلاروگرافی را بدو دسته مثبت و منفی تقسیم میکنند (۱۲) که این مثبت و منفی بودن از روی اینکه ماکزیمم پلاروگرافی در قسمت مثبت یا منفی ماکزیمم الکتروکاپیلار جیوه (Electrocapillary Maximum) قرار گرفته باشد تعیین میشود. چنین بنظر میرسد که این تقسیم‌بندی خیلی مفید است زیرا قسمت عمده تفسیر ماکزیمم‌های پلاروگرافی نوع اول از روی منحنی الکتروکاپیلاری جیوه صورت میگیرد که این منحنی‌ها در حقیقت رابطه بین کشش سطحی (Surface Tension) جیوه و پتانسیل آنرا نشان میدهد. منحنی الکتروکاپیلاری جیوه دارای ماکزیمی است که وقتی الکتروود کالومل (Cl_2/Hg_2)

یک نرمال بکار رود در اختلاف سطح معادل ۰/۰۶ - ولت واقع میشود . در قسمت پتانسیل مثبت این ماکزیمم جیوه دارای بار مثبت است و در قسمت منفی آن بار جیوه منفی است .

کریوکوا و کابانف ماکزیمم هارا بطرز دیگری طبقه بندی کرده اند (۱۸ و ۱۹) . آنها ماکزیمم هارا بنوع اول و نوع دوم تقسیم بندی میکنند وبعلاوه ماکزیمم های بینابین نیز در این تقسیم بندی وجود دارد که آنرا ماکزیمم های معکوس (۲۰) نامگذاری کرده اند . ملاحظه میشود که علت جریان مایع و همچنین شکل منحنی شدت جریان - اختلاف سطح برای این دو نوع ماکزیمم کاملاً متفاوت است که قسمتی از این ذیلاً شرح داده میشود :

ماکزیمم های نوع اول :

- ۱- منحنی شدت جریان - اختلاف سطح دارای قله تیزی است که بسرعت پائین آمده و روی منحنی جریان دیفوزیون قرار میگیرد .
- ۲- بیشینه این ماکزیمم ها در مورد محلولهای رقیق بارزتر و واضحتر هستند .
- ۳- ارتفاع این منحنی ها مستقل از عمر قطره میباشد .
- ۴- این ماکزیمم ها منطبق بر ماکزیمم الکتروکاپیلاری نیستند .
- ۵- در ماکزیمم های مثبت جریان بسمت پائین و در ماکزیمم های منفی جریان بسمت بالا است .
- ۶- شدت جریان مایع تا ۰ الی ۱ سانتیمتر در ثانیه میرسد .

ماکزیمم های نوع دوم :

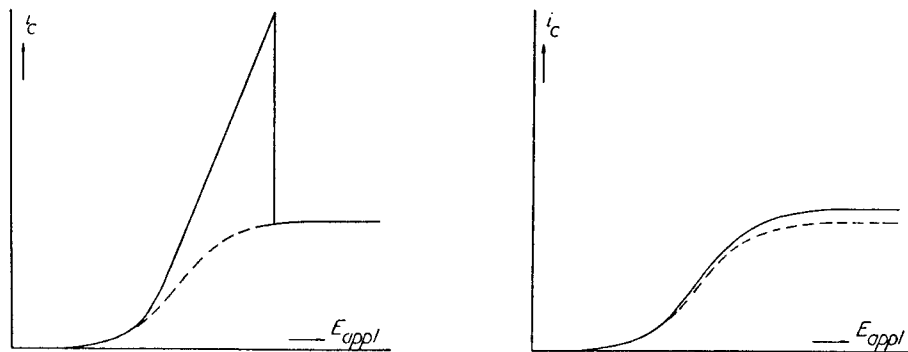
- ۱- منحنی شدت جریان - اختلاف سطح بشکل یک منحنی صاف است که معمولاً روی منحنی جریان دیفوزیون قرار نمیگیرد .
- ۲- این ماکزیمم ها در مورد محلولهای غلیظ واضحتر و بارزتر هستند .
- ۳- ارتفاع منحنی با افزایش عمر قطره خیلی بیشتر میشود .
- ۴- بیشینه این ماکزیمم ها بر ماکزیمم های الکتروکاپیلار منطبق هستند .
- ۵- جریان مایع همیشه بسمت بالا است .
- ۶- شدت جریان مایع حداکثر چند میلیمتر در ثانیه است شکل منحنی های مشخص (Typical) نوع اول و دوم در شکل ۱ داده شده است و در این شکلها برای مقایسه ، منحنی های شدت جریان دیفوزیون نیز بوسیله خط چین رسم شده است .

ذیلاً خصوصیات انواع ماکزیمم های پلاروگرافی را شرح میدهیم :

ماکزیمم های نوع اول :

وقتی در سطح یک قطره جیوه ای احیاء صورت میگیرد جسم احیا شدنی بایستی بوسیله تمامی محلول تأمین شود . بعلاوه عمل صافی لوله موئین شیشه ای جسم الکترو آکتیو مورد نظر بقسمت بالای قطره جیوه ای

کتر از قسمت پائین آن دسترسی دارد و باینعلت دانسیته جریان در قسمت پائین قطره بیش از قسمت بالائی آن خواهد بود و چنانکه میدانیم هرچه در عمل احیا دانسیته جریان بیشتر باشد پتانسیل الکتریکی منفی بیشتر خواهد بود. چون جیوه هادی بسیار خوب الکتریسیته است پتانسیل الکتریکی آن در تمام قطره باید یکنواخت باشد این اختلاف پتانسیل قسمت زیرین و زبرین آن را باید باینترتیب توجیه کرد که اختلاف



(شکل ۱) نوع اول نوع دوم

ترکیب لایه مضاعف الکتریکی (Electrical Double Layer) سبب میشود که اختلاف سطح الکتریکی محلول نسبت بجیوه در قسمت زیرین بیشتر از قسمت بالائی آن گردد یعنی یک قطره با بار مثبت دارای تعداد کمتری یونهای مخالف در قسمت زیرین قطره است تا در قسمت بالائی آن، و یک قطره با بار منفی دارای یونهای مخالف بیشتری در قسمت زیرین است تا در قسمت زبرین.

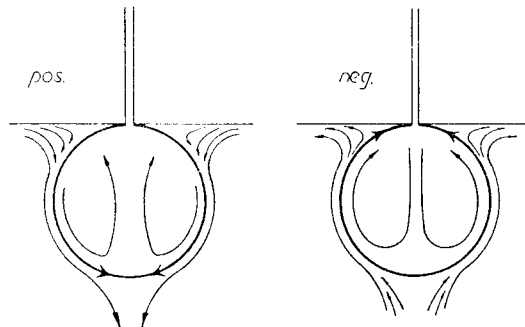
از روی منحنی الکتروکاپیلاری دیده میشود که دو حالت مختلف ممکن است در نظر گرفت اول اگر قطره جیوه دارای بار مثبت باشد قسمت پائینی آن دارای کشش سطحی بیشتری از قسمت بالائی آنست و در نتیجه جریان مایع در کنار قطره از بالا پائین صورت خواهد گرفت. حالت دوم وقتی قطره جیوه دارای بار منفی باشد قسمت زیرین قطره دارای کشش سطحی کمتری از قسمت بالائی آن خواهد بود و جریان مایع در کنار قطره از پائین بسمت بالای قطره خواهد بود.

اگر اختلاف سطح الکتریکی جیوه نزدیک بصفر الکتروکاپیلاری باشد اختلاف سطح های کم سبب ایجاد جریان در مایع نخواهد شد زیرا منحنی الکتروکاپیلاری در مجاورت این ناحیه خیلی مسطح است و علت اینکه در احیاء یونهای کادمیم (Cd^{++}) که پتانسیل نظیر نصف جریان ماکزیمم آن معادل 0.1 ولت است (وقتی الکتروکالوسل یک نرمال درملاء غیر کمپلکس رقیق بکار میرود) ماکزیممی دیده نمیشود همین است.

در ماکزیمم نوع اول پلاروگرافی علت جریان مایع بعلت شرایط موجود در فصل مشترک قطره و مایع میباشد و بصورت تأثیر ثانویه آن در داخل قطره و در محلول دوروبر قطره هم جریان صورت میگیرد (شکل ۲). چنانکه خواهیم دید این علت با علت جریان در ماکزیمم های نوع دوم اختلاف اساسی دارد.

ماکزیم‌های نوع دوم :

در سال ۱۹۴۵ میلادی نوع دیگری از ماکزیم‌های پلاروگرافی بوسیله کریوکوا و کابانف کشف شد (۱۸ و ۱۹). درحقیقت این ماکزیم‌ها در سال ۱۹۴۲ بوسیله کولتف و ارلمان (Kolthoff, Orlemann) مشاهده شده بودند (۱۶ و ۲۲) ولی در آن زمان بطور صحیح تفسیر نشده بودند. درحقیقت اولین اکتشافات



(شکل ۲)

در مورد این نوع ماکزیم‌های پلاروگرافی بوسیله آنتوایلر در سال ۱۹۳۸ صورت گرفت (۳). وی ملاحظه کرد که چگونه یک محلول رنگی از داخل یک لوله موئین بداخل قطره آبی که از انتهای لوله آویزان بود جریان پیدا کرد. باین ترتیب که رنگ ابتدا بسمت پائین قطره رفت و بعد بسمت بالا جریان یافت. میتوان نظیر این جریان را در مورد جریان جیوه از داخل لوله موئین بسمت قطره جیوه‌ای که در انتهای لوله آویزان شده است انتظار داشت. این عمل سبب میشود که یک حرکت گردابی در داخل قطره بوجود آید که این حرکت بمحلول دور قطره منتقل میشود. وقتیکه مایع دارای جسم دی پلاریزان (Depolarizer) باشد این جریان سبب خواهد شد که ماکزیم‌های نوع دوم بوجود آیند.

میتوان نشان داد که سرعت حرکت این مایع بستگی بشدت جریان جیوه، پتانسیل الکتریکی قطره جیوه‌ای، قابلیت انتقال یا هدایت محلول و ویسکوزیته آن خواهد داشت و ماکزیم آن منطبق بر ماکزیم الکتروکاپیلاری است زیرا در این موقعیت لایه مضاعف الکتریکی مانع جریان نخواهد بود. در سایر پتانسیل‌ها یونهای مخالف مثبت یا منفی که بسمت بالا حمل میشوند سبب ایجاد یک بار اضافی میشوند و سبب تقلیل کشش سطحی در قسمت بالائی قطره میگرددند. هر قدر که قابلیت هدایت محلول بیشتر باشد تأثیر این عمل عکس کمتر است زیرا در این صورت قسمتی از بار اضافی در داخل محلول وارد شده و با آن از محیط بلافاصله مجاور قطره دور میشود. بهمین علت است که ماکزیم‌های نوع دوم بخصوص در محلول‌هایی که دارای غلظت الکترولیت زیاد هستند دیده میشود (برخلاف ماکزیم‌های نوع اول که دور شدن بار الکتریکی اضافی از سطح جیوه سبب میشود که عامل حرکت سطحی از بین برود).

فرومکین و لویش مقدار کم شدن جریان سطحی را که در نتیجه یونهای لایه مضاعف الکتریکی صورت میگیرد بدست آورده‌اند (۶) که این مقدار برابرست با :

$$U = U_0 \frac{r\eta + r\eta'}{r\eta + r\eta' + \frac{g^2}{x}}$$

که در آن U شدت جریان در فصل مشترك قطره و مایع ، U_0 شدت این جریان در نظیر پتانسیل ماکزیمم الکتروکاپیلاری است و η و η' بترتیب ویسکوزیته های جیوه و محلول هستند ، g دانسیته بار در سطح جیوه است و بالاخره K هدایت مخصوص مایع را نشان میدهد باید توجه داشت که U وقتی ماکزیمم خواهد بود که $g=0$ باشد یعنی در پتانسیل الکتروکاپیلاری ماکزیمم .

بعلاوه متذکر میشویم که پیدایش و ارتفاع ماکزیمم های نوع دوم تابع شدت جریان جیوه در لوله موئین است و بنظر میرسد که این شدت جریان دارای یک مقدار حد یا بحرانی (Critical Value) است که بالاتر از آن ، جریان مایع شروع میشود . اثر جریان جیوه بخصوص روی قطره های کوچک و در مرحله ابتدائی تشکیل قطره تأثیر بیشتری دارد .

ماکزیمم های معکوس (Inverted Maxima) :

باید توجه داشت که ماکزیمم هایی که در بالا شرح داده شدند حدهای انتهائی ماکزیمم ها هستند یعنی ماکزیمم های نوع اول در محلولهای رقیق و ماکزیمم های نوع دوم در محلولهای الکترولیتی غلیظ ظاهر میشوند . در شرایط بینابین غلظت الکترولیتها ، این دو دسته ماکزیمم رویهم تأثیر میکنند (۱۱ و ۲) یکی از حالات خاص این تأثیر ماکزیمم های معکوس را بوجود میآورد که در اینحالات جهت جریان محلول در جهت عکس حالت ماکزیمم های نوع اول است و شدت جریان آن بینابین شدت جریان در حالت ماکزیمم نوع اول و نوع دوم است .

در ماکزیمم های معکوس مثبت جریان مایع بسمت بالا است زیرا جریان اولیه که بوسیله جریان جیوه بداخل قطره القاء میشود در نتیجه اختلاف کشش سطحی تشدید میشود . این اختلاف کشش سطحی در نتیجه این بوجود میآید که قسمت زیرین قطره با محلول تازه تماس دارد در صورتیکه قسمت بالائی آن با محلولی که قسمتی از مواد الکترواکتیو خود را از دست داده است در تماس است . هانس (۱۰) ضمن تشریح یک ماکزیمم منفی که دارای جریان پائین رو است این پدیده را چنین تعبیر میکند :

جریان جیوه بداخل قطره سبب میشود که جیوه تازه بقسمت زیرین قطره برسد و سبب رقیق شدن ملقمه در آنجا گردد و اختلاف سطح حاصله سبب بوجود آمدن جریان پائین رو میگردد .

از بین بردن ماکزیمم های پلاروگرافی :

در پلاروگرافی عملی که معمولاً ما با اختلاف سطح معادل نصف جریان دیفوزیون ماکزیمم و شدت جریان دیفوزیون سروکار داریم ماکزیمم های پلاروگرافی درحقیقت مزاحم هستند و بایدحتی المقدور ازتولید آنها جلوگیری کرد خوشبختانه درخیلی از حالات هم میتوان ماکزیمم های نوع اول و دوم را حذف کرد . این عمل بوسیله اضافه کردن مقادیر بسیار جزئی از مواد فعاله سطحی (Surface-Active) مناسب

انجام میگیرد (مانند محلول ۱٪ ر. ژلاتین). افزودن این مواد سبب میشود که در ناحیه‌ای که پتانسیل نظیر پتانسیل جذب ماده فعاله سطحی در فصل مشترک جیوه و مایع است (بعلت ساکن ساختن سطح) ماکزیمم پلاروگرافی از بین میرود. این عمل را میتوان بوسیله تئوری ارتجاعی گیبس (Gibbs) توجیه کرد. بدین طریق که جذب ماده فعاله سطحی سبب کاهش کشش سطحی میشود و باعث میشود که بوسیله جریان مقدار بیشتری ماده فعاله سطحی بمحل‌هایی که دارای کشش سطحی بیشتر است اضافه شود که این عمل مآلاً سبب یکنواخت شدن کشش سطحی میشود. این موضوع نشان میدهد که چگونه میتوان ماکزیمم‌ها را با اضافه کردن مقادیر بسیار ناچیز مواد فعاله سطحی کاملاً از بین برد.

برای مثال میتوان گفت که میتوانیم ماکزیمم مثبت اکسیژن را کاملاً بوسیله عبور محلول از کاغذ صافی حذف کرد.

در مقالات آینده بعضی حالات اختصاصی دقیقاً مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

منابع مقاله

1. Antweiler, H. J. , Z. Elektrochem. 43, 596 (1937)
2. Antweiler, H. J. , Z. Elektrochem. 44, 719, 831, 888 (1938)
3. Antweiler, H. J. , Z. Elektrochem. 44, 663 (1938)
4. Brdicka, R. , Collection Czech. Chem. Commun. 8, 419 (1936)
5. Frumkin, A. N. , V. Levich, Zh. Fiz. Khim. 19, 573 (1945)
6. Frumkin, A. N. , V. Levich, Zh. Fiz. Khim. 21, 953 (1947)
7. Frumkin, A. N. , V. Levich, Zh. Fiz. Khim. 21, 1335 (1947)
8. Frumkin, A. N. , Zh. Fiz. Khim. 29, 1318 (1955)
9. Hans, W. , M. von Stackelberg, Z. Elektrochem. 55, 43 (1951)]
10. Hans, W. , F. von Sturm, Z. Elektrochem. 57, 416 (1953)
11. Hasselbach, H. , D. Jahn, K. Schwabe, Z. Physik. Chem. Sonderheft
July, 1958, 17.
12. Heyrovsky, J. , Actualités Scientifiques et Industrielles no. 90 (Paris, 1934)
13. Heyrovsky, J. , D. Ilkovic, Collection Czech. Chem. Commun. 7, 198
(1935)
14. Ilkovic, D. , Collection Czech. Chem. Commun. 4, 480 (1932)
15. Ilkovic, D. , Collection Czech. Chem. Commun. 8, 13 (1936)
16. Kolthoff, I. M., E. F. Orlemann, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14, 321
(1942)
17. Kryukova, T. A., B. N. Kabanov, Zh. Fiz. Khim. 13, 1454 (1939)
18. Kryukova, T. A., B. N. Kabanov, Zh. Obshch. Khim. 15, 294 (1945)
19. Kryukova, T. A., Zh. Fiz. Khim. 21, 365 (1947)
20. Kryukova, T. A., Z. Physik. Chem. (Leipzig) 212, 247 (1959)
21. Levich, V. , Zh. Fiz. Khim. 21, 689 (1947)
22. Orlemann, E. F., I. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc. 64, 833 (1942)
23. Stackelberg, M. von, H. J. Antweiler, L. Kieselbach, Z. Elektrochem.
44, 663 (1938)
24. Stackelberg, M. von, Fortschr. Chem. Forsch. 2, 229 (1951)
25. Stackelberg, M. von, R. Doppelfeld, Advan. Polarog., Proc. Intern.
Congr., 2nd, Cambridge, Eng., 1959, 1, 68 (Pub. 1960)