



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research

جامعة قاصدي مرباح ورقلة
University of Kasdi Marbah Ouargla

كلية الرياضيات وعلوم المادة
Faculty of Mathematics and Sciences of matter

قسم الكيمياء

Department of chemistry

مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي

في الكيمياء

التخصص: كيمياء تحليلية

من إعداد الطالبتين: قريشي إكرام- حمودي محبوبة

بغنوان

تقنيات استخدام الإلكترودات المعدلة (Modified electrodes)

في التحاليل الكهروكيميائية عالية الدقة .

نوقشت علنا يوم: 22-05-2022

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	أستاذ محاضر "أ" جامعة قاصدي مرباح ورقلة	زنخري لويزة
مناقشا	أستاذ محاضر "أ" جامعة قاصدي مرباح ورقلة	زروقي حياة
مؤظرا	أستاذ محاضر "أ" جامعة قاصدي مرباح ورقلة	بالفار محمد الأخضر
مساعد مؤظر	أستاذ محاضر "أ" جامعة قاصدي مرباح ورقلة	هادف الدراجي

الموسم الجامعي: 2022/2021م

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الإهداء

الى روح أبي الطاهرة رحمة الله عليه

أهدي ثمرة جهدي هذا الى أعز وأغلى إنسانة في حياتي،
التي أنارت دربي بنصائحها، وكانت بحراً صافياً يجري
بفيض الحب والبسمة، الى من زينت حياتي بضياء البدر،
الى من منحنتي القوة والعزيمة لمواصلة الدرب، وكانت
سبباً في مواصلة دراستي، الى من علمتني الصبر
والاجتهاد، الى الغالية على قلبي

أمي

الى زوجي العزيز

. الى كل العائلة الكريمة، وعائلة زوجي حفظهم الله
. الى زميلتي محبوبه وكل زملاء الدراسة متمنية لهم
التوفيق.
. الى جميع أفراد الأسرة التربوية في الجزائر الحرة.
نسأل الله أن يجعل هذا العمل نبراساً لكل طالب علم.

أمين يارب العالمين

إكرام



اهدي ثمرة جهدي هذا الى أعز وأغلى إنسانة
في حياتي، التي انارت دربي بنصائحها، وكانت
بحراً صافياً يجري بفيض الحب والبسمة، الى
من زينت حياتي بضياء البدر وشموع الفرح،
الى من منحتني القوة والعزيمة لمواصلة
دراستي، الى من علمتني الصبر والاجتهاد الى
الغالية على قلبي

أمي

. الى كل العائلة الكريمة، وزملاء الدراسة
مُتمنية لهم التوفيق، الى صديقتي العزيزة إكرام.
. الى كل من ساعدني في كتابة هذه المذكرة،
الى كل الأشخاص الذين أحملُ لهم المحبة
والتقدير.
. الى كل من نسيهُ القلم وحفظه القلب.

محبوبة



شكر الله

قال رسول الله ﷺ: "من لم يشكر الناس، لم يشكر الله عز وجل"

أحمد الله تعالى حمداً كثيراً مباركاً ملئ السموات والأرض على ما أكرمني به من إتمام هذه الدراسة التي أرجو ان تنال رضاه.
ثم أتوجه بجزيل الشكر وعظيم الامتنان إلى كل من:

❖ الدكتور الفاضل /محمد الأخضر بالفار
والدكتور الفاضل /الهاتف دراجي، حفظهما الله
واطال في عمرهما، على تفضلهم بالإشراف
على هذه الدراسة وما اسدياه لنا من توجيهات
قيمة كانت لنا عوناً في مشوارنا البحثي ونسأل
الله لهم بمزيد من النجاحات، أمين.

❖ أعضاء لجنة المناقشة الكرام: الدكتورة
الفاضلة /زنخري لويظة رئيساً، والدكتورة
الفاضلة /زروقي حياة مناقشاً، حفظهما الله
لتفضلهما بقبول مناقشة هذه الدراسة.

❖ الى زوجي الغالي على جهده المبذول من
تنظيم وتنسيق للدراسة.

❖ وبعدها فالشكر موصول الى كافة الإطار
الأكاديمي.

رقم	عنوان
01	مقدمة عامة
	الفصل الأول عموميات حول طرق التحليل في الكيمياء الكهربائية
03	I- تعريف الكيمياء الكهربائية
03	1.I- مبدأ الكهرو كيمياء
03	2.I- أساسيات الكيمياء الكهربائية:
03	1.2. I- الخلايا الكهروكيميائية: <i>Electrochemical cells</i>
04	2.2. I- أنواع الخلايا الكهروكيميائية
04	3.2. I- القنطرة الملحية
05	4.2. I- الكمون الكيميائي: <i>Potential Chimique</i>
05	5.2. I- التيار في الخلايا الكهروكيميائية:
05	6.2. I- الأكسدة والاختزال في الخلايا الكهروكيميائية:
05	1.6.2. I- الأكسدة
06	2.6.2. I- الاختزال:
06	3.I- طرق التحاليل الكهروكيميائية
06	4. I- أهم تطبيقات الكيمياء الكهربائية
	الفصل الثاني عموميات حول الأقطاب الكهربائي
08	1.II تعريف الأقطاب: Definition of electrode
09	1.1.II تعريف الأنود: Definition of Anode
09	2.1. II تعريف الكاثود: definition of Cathode
09	2. II الأقطاب المستقطبة والغير مستقطبة
09	1.2. II الأقطاب المستقطبة كلياً
09	2.2.II الأقطاب الغير مستقطبة كلياً
09	3.II الأقطاب الخاملة
09	4.II قياس جهد الأقطاب: Measurement of electrode
10	1.4. II الأقطاب الانتقائية: Ion Selective Electrode
10	1.1.4. II الأقطاب الزجاجية: <i>Glass Electrodes</i>
10	1.1.4. II 1.1.1.4. II مميزات قطب الزجاج
10	2.1.1.4. II 2.1.1.4. II عيوب قطب الزجاج
11	2.4.II الأقطاب الترسيبية: Precipitate Electrodes
11	3.4.II أقطاب السوائل: Liquid electrodes
12	4.4. II أقطاب الغازات: Gas Electrodes

12	5.4.II أقطاب الإنزيمات: Enzyme Electrodes
12	6.4.II -قطب المرجعية القياسية: Reference electrodes
12	1.6.4.II قطب الهيدروجين القياسي: Standard Hydrogen Electrode
14	2.6.4.II -الكتروود الكالوميل المشبع: Saturated Calomel Electrode (SCE)
15	3.6.4.II -قطب الفضة/كلوريد الفضة: Silver/Silver Chloride Electrode
16	5.II الخصائص المهمة للقطب
16	1.5.II -الموصلية
16	2.5.II -مقاومة التآكل
16	3.5.II -الصلابة
16	4.5.II -الشكل
16	5.5.II -الحجم
	الفصل الثالث الإلكترودات المعدلة كيميائيا ومساهماتها في أهم البحوث المتطورة
18	1.III تعريف
18	2.III إكتشاف القطب الكهربائي المعدل
19	3.III أنواع الأقطاب الكهربائية المعدلة
19	1.3.III الأقطاب الكهربائية المعدلة بواسطة فيلم معدني
19	2.3.III الأقطاب الكهربائية المعدلة بواسطة فيلم بوليمار "حالة البوليبيرول"
19	1.2.3.III البلمرة الكهربائية للبيرول Electropolymerization of pyrrole
20	3.3.III القطب الكهربائي المعدل بواسطة بوليمار يحتوي على جزيئات معدنية دقيقة
20	1.3.3.III تقنية دمج الجسيمات المعدنية في أغشية البوليمار
21	4.III طرق لتحضير أنواع مختلفة من الأقطاب الكهربائية المعدلة
21	1.4.III التعديل الكيميائي (chemical modification)
21	2.4.III الإمتزاز (Adsorption)
21	3.4.III الإمتزاز الكهربائي (Electroadsorption)
22	4.4.III البلازما (Plasma)
22	5.III تطبيقات الأقطاب الكهربائية المعدلة
22	1. التحفيز الكهربائي (Electrocatalysis)
22	2. المواد المركبة التي تعتمد على ثاني أكسيد المنغنيز و فيلم بوليمار
23	6.III من بين آخر الإلكترودات المعدلة المصنعة
23	1.6.III تصنيع إلكترود جديد بعشاء PVC منتهي لأيون lanthanum (III)
23	2.6.III تعديل الإلكترودات المستخدمة في المجال الطبي
25	الخلاصة

مقدمة عامة :

تتمتع طرق التحليل الكهروكيميائي بمكانة متميزة بين طرق التحليل الآلي المختلفة وذلك لأسباب عديدة منها الدقة والحساسية والانتقائية العالية [1]، وتهتم تقنيات التحليل الكهروكيميائي بالتفاعل بين الكيمياء والكهرباء التي تؤدي إلى قياس مقادير كهربائية مثل التيار والجهد والشحنة، ولقد وجد أن استخدام هذه التقنيات لأغراض تحليلية له نطاقا واسعا بما في ذلك المراقبة البيئية ومراقبة الجودة [2].

إن تطوير أجهزة التحليل الكهروكيميائي فائقة الدقة وتقنيات أو مجسات المسح الضوئي عالية الدقة، وكذا التصنيع الدقيق للأجهزة التي تصل دقتها إلى 10^{-12} وحدة جزيئية هذا ما أدى إلى الميل إلى هذه الطرق من التحليل وتوسعها في مراحل وبيئات جديدة، كما يمكننا إستعمال عينات صغيرة (نانومولار) وبأحجام عينات صغيرة جدا

تحظى المجسات الكهروكيميائية بنصيب كبير من الإهتمام في تطوير أجهزة التحليل الكيميائي على عكس العديد من القياسات الكيميائية والتي تصل دقتها إلى 10^{-05} في أحسن الظروف [2].

إن سطح الإلكترود يلعب دورا رئيسيا في التقنيات الكهروكيميائية [3]، خلال العقود الأولى من القرن العشرين، إقتصرت دراسة التفاعلات الكهروكيميائية على استخدام الأسطح المعدنية [4] وبعد ذلك تم إقتراح نهج جديد لتصميم القطب بواسطة *HUBBARD* و *LANE* تهدف هذه الواجهات الجديدة المعروفة بإسم الأقطاب الكهربائية المعدلة إلى تحسين إنتقائية التفاعلات [5].

قدم *Moray et al* (1975) مصطلح "الإلكترودات المعدلة كيميائيا " لوصف الأقطاب الكهربائية التي تحتوي على جزيئات غريبة تم تجميدها عمدا على أسطحها ولقد توسعت الأبحاث حول هذه الأقطاب الكهربائية المعدلة بسرعة في السنوات القليلة الماضية ويتم إجراء هذه التعديلات الآن عن طريق الإمتزاز وكذلك عن طريق الرابطة الكيميائية التساهمية، لذلك يبدو أن المصطلح الأكثر ملائمة بشكل عام لمثل هذه الأقطاب هو "الأقطاب الكهربائية السطحية المعدلة" [6].

حيث تناولنا في هذه الدراسة في:

الفصل الأول: عموميات حول الطرق الكهروكيميائية في التحليل.

الفصل الثاني: عموميات حول الإلكترودات وأنواعها وخصائصها وإستعمالاتها.

الفصل الثالث: الإلكترودات المعدلة كيميائيا ومساهماتها في أهم البحوث المتطورة.

الفصل الأول
عموميات حول طرق التحليل في
الكيمياء الكهربائية

تمهيد:

تتمتع طرق التحليل الكهروكيميائية بمكانة متميزة بين طرق التحليل الآلي المختلفة لأسباب عديدة منها الدقة والحساسية والانتقائية العالية. بحيث تعتمد هذه الطرق على القياسات الكهربائية التي تشمل التيار والمقاومة والجهد في الخلايا الكهروكيميائية، لذا يمكن استخدام هذه الخواص (تيار. مقاومة. جهد) التي تعتمد بدورها على المحاليل المكونة للخلايا الكهروكيميائية في التحليل الكمي والنوعي [1].

I- تعريف الكيمياء الكهربائية:

تعتبر الكيمياء الكهربائية ثورة كيميائية حقيقية فتحت عصر الكيمياء الحديثة بحيث تتيح تحليل الروابط الموجودة بين الكيمياء والكهرباء.

حيث أنها أصبحت طريقة جيدة لدراسة التفاعلات التي تشمل انتقال الإلكترونات وتسمح بالحصول على عناصر مؤكسدة أو مرجعة دون إضافة عامل مؤكسد أو مرجع [6].

1.1- مبدأ الكهرو كيمياء :

في جميع الخلايا الكهروكيميائية هناك اختزال (Reduction) في أحد القطبين وأكسدة (Oxidation) في القطب الآخر بحيث يطلق على القطب الذي هو مقر الأكسدة اسم الأنود (Anode) ويطلق على القطب الذي هو مقر اختزال اسم الكاثود (Cathode) وبالتالي سوف نتحدث عن الأكسدة الأنودية (Anodic Oxidation) والاختزال الكاثودي (Cathodic Reduction)

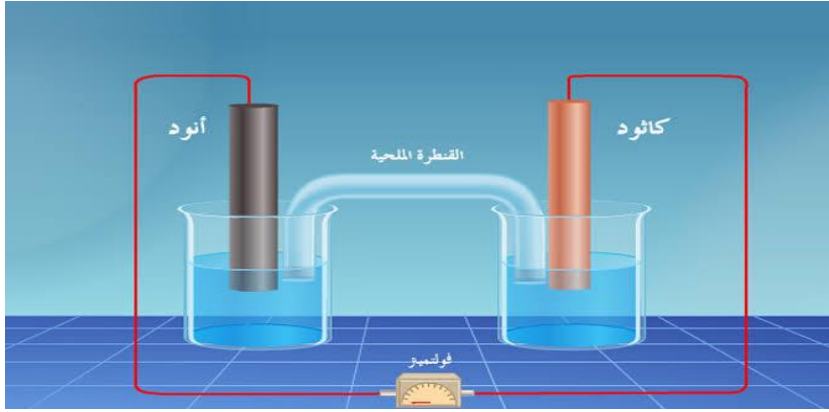
في الدارة الكهربائية الخارجية يتدفق التيار دائما من القطب الموجب الى القطب السالب وفق الانتقائية الكهربائية، وتتدفق الإلكترونات في الاتجاه المعاكس [7].

2. I - أساسيات الكيمياء الكهربائية:

1.2. I - الخلايا الكهروكيميائية : Electrochemical cells

في الكيمياء الكهربائية تستخدم كلمة خلية (cell) في الكثير من الأجهزة متعددة الأغراض والأشكال والقياسات ذلك بغرض حدوث تفاعلات كهروكيميائية عادة. تشمل هذه الخلايا بشكل عام على قطبين على الأقل بالإضافة الى الإلكتروليت (Electrolyte) [8].

تتولد الكهرباء انطلاقا من تفاعلات الأكسدة والاختزال التلقائية أو استهلاك الكهرباء لإنتاج تفاعلات الأكسدة والاختزال الغير تلقائية، تحتوي هذه الخلايا على اثنين من الأقطاب الكهربائية مفصولة عن بعضها البعض. غالبا ما يتم ربطها بواسطة موصل للإلكترونات والذي يسمى بشكل عام السلك المعدني [9]. تتصف الخلايا الكهروكيميائية التي لها القدرة على توليد التيارات الكهربائية على أنها خلايا فولتية أو خلايا جلفانية (نسبة الى العالم ليوجي جلفاني -Alessandor Luigi Galvanic) 1780 على سبيل المثال البطاريات أو خلايا الوقود، كما انه يوجد خلايا تقوم باستهلاك التيار الكهربائي لإجراء تفاعلات الأكسدة والاختزال بشكل غير تلقائي تسمى هذه الخلايا بخلايا التحليل الكهربائي أو بالخلايا الإلكتروليتية [10].



الشكل (1.I): الخلية الكهروكيميائية

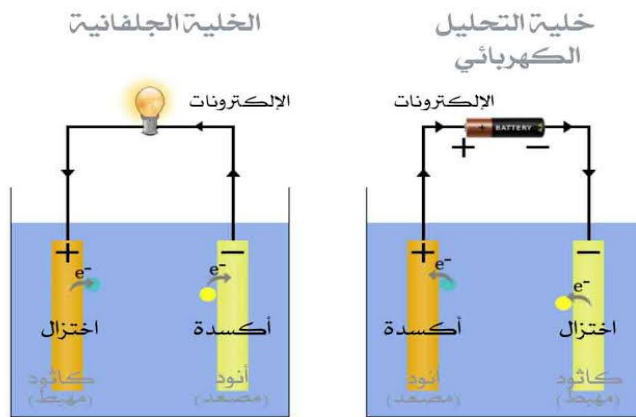
2.2. I أنواع الخلايا الكهروكيميائية: هناك نوعين وهما:

(1) الخلية الجلفانية: Galvanic cell

هي الخلية التي تقوم بتحويل الطاقة الكيميائية تلقائياً إلى طاقة كهربائية ومثال ذلك البطاريات التي تُخزن الطاقة الكهربائية. التفاعلات التي تحدث في هذا النوع من الخلايا هي تفاعلات أكسدة واختزال بحيث يتم سريان الإلكترونات من الكاثود (Cathode) عبر السلك الخارجي إلى الأنود (Anode) وعند استنفاد أحد مكونات أي من القطبين تعتبر الخلية ميتة أي أنها استهلكت [1].

(2) الخلية الإلكتروليتية: Electrolytic cell

وهي الخلية التي تحتاج إلى الطاقة من مصدر خارجي لحدوث التغير الكيميائي. ويمكن تحويل الخلية الجلفانية إلى خلية الكتروليتية وذلك بتوصيل طرف الموصل الموجب للبطارية (مصدر خارجي) بالقطب الموجب (يتم تفاعل أكسدة) في الخلية وطرف الموصل السالب بالقطب السالب (يحدث تفاعل اختزال) في الخلية بحيث يتم سريان الإلكترونات في الاتجاه المعاكس والتفاعلات تتحول إلى غير تلقائي [1].



الشكل (2.I): أنواع الخلايا الكهروكيميائية

3.2. I القنطرة الملحية :

وهي عبارة عن أنبوبة تحتوي على محلول مشبع من ملح الكتروليتي مثل كلوريد البوتاسيوم (KCL) ونترات البوتاسيوم (KNO₃) ، كبريتات البوتاسيوم (K₂SO₄) وما إلى ذلك، تتميز هذه المحاليل الملحية عادة بارتفاع تركيزها

ويتساوي او تقارب سرعة انتشار الايونات الموجبة والسالبة وذلك لتفادي جهد اتصال السائل Liquid Junction Potential. وعلى هذا فإن القطرة الملحية تعتبر مخزناً للأيونات (الموجبة والسالبة) ووسيلة لانتقال الايونات من قطب الى اخر بغرض الحفاظ على حالة التوازن الكهربائي في المحلولين والذي يعتبر شرطاً أساسياً لاستمرار سريان التيار الكهربائي [11].

تتمثل وظيفتها في السماح بحركة الايونات من محلول الى اخر دون خلط المحلولين [1].

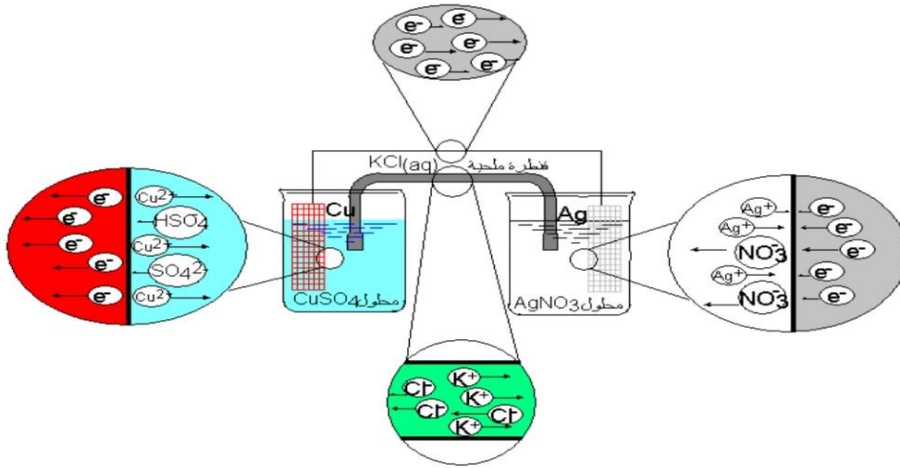
4.2.1- الكمون الكيميائي: Potential Chimique

الكمون الكيميائي هو الأداة الأساسية في الديناميكا الحرارية (Thermodynamique) المسؤولة على معالجة التوازن الكيميائي بحيث تجعل من الممكن التنبؤ بما إذا كان هذا التفاعل يمكن ان يحدث تلقائياً (أي تكون قيمة الطاقة الحرة سالبة $\Delta G < 0$)، أو التنبؤ بتكوين مواد متفاعلة ونواتج وذلك عند التوازن في تلك التجربة. كما أنه من الضروري أولاً في أي تجربة تحديد الكمون الكهربائي التي سيكون الأداة الأساسية المستخدمة لوصف التفاعلات الحادثة على مستوى الأقطاب الكهربائية وكذلك التوازنات بين كل مرحلة في المحلول [12].

5.2.1- التيار في الخلايا الكهروكيميائية:

يتم نقل الكهرباء خلال الخلية الكهروكيميائية بواسطة ثلاث طرق [1]:

- ❖ تُحملُ الكترولونات الكهرباء داخل الأقطاب وكذلك خلال الموصل الخارجي (السلك) الخارجي.
- ❖ تحمل الأيونات الموجبة والسالبة داخل الخلية عن طريق القطرة الملحية.
- ❖ التوصيل الأيوني للمحلول يزوج Coupled بالتوصيل الإلكتروني في الأقطاب بواسطة تفاعل الاختزال على المهبط وتفاعل الأكسدة على المصعد.



الشكل (3.1): التيار في الخلايا الكهروكيميائية.

6.2.1- الأكسدة والاختزال في الخلايا الكهروكيميائية:

1.6.2. I- الأكسدة: فقدان الذرات للإلكترونات ينتج عنها زيادة في عدد التأكسد [13].

I. 2.6.2-الاختزال: اكتساب الذرات للإلكترونات ينتج عنها نقص في عدد التأكسد [13].

3.I - طرق التحاليل الكهروكيميائية: [1]

تتضمن طرق التحاليل الكهروكيميائية قسمين رئيسيين وهما:

أ- التحليل المباشر: تقاس الخاصية الكهربائية (الجهد مثلاً) للمحاليل القياسية والمجهول وذلك برسم العلاقة بين الجهد ولو غار يتم التركيز نتعرف على التركيز المجهول
ب- التحليل غير المباشر: تقاس الخاصية الكهربائية (الجهد مثلاً) اثناء المعايرة باستخدام أقطاب مناسبة ويرسم العلاقة بين الجهد والحجم المضاف يمكن بذلك إيجاد نقطة التكافؤ ومن ثم يتم حساب التركيز المجهول بالطرق الحسابية الخاصة بالمعايير.

الجدول التالي (-II) يمثل الطرق الكهروكيميائية المختلفة والخاصية المقاسة والمتحكم فيها [1]

م	الخاصية المقاسة	الخاصية المتحكم فيها	اسم الطريقة
1	الجهد E	التيار I = صفر	الطرق الجهدية المباشرة بواسطة الأقطاب الانتقائية. Ion Selective Potentiometry
2	الجهد مقابل الحجم المضاف	التيار I = صفر	الطرق الجهدية الغير مباشرة (المعايير الجهدية). Potentiometric titrations
3	وزن المادة المفصولة (المترسبة على الأنود)	الجهد	الطرق الجهدية الغير مباشرة (المعايير الجهدية). Potentiometric titrations
4	التيار مقابل الجهد المطبق	التركيز	Voltammetry فولتاميتري
5	التيار مقابل الحجم المضاف	الجهد	Amperometric titrations التياراتية المعايريات
6	كولومب (التيار × الزمن)	الجهد	Calometry الكولوميتري
7	المقاومة (التوصيل)	التركيز	Conductance التوصيل
8	1/R (التوصيل) مقابل الحجم المضاف.	التركيز	Conductometric titrations المعايريات التوصيلية

I. 4-أهم تطبيقات الكيمياء الكهربائية : [13]

I. 4.1- التطبيقات الحياتية:

- ❖ تحضير غاز الهيدروجين من عملية التحليل الكهربائي للماء.
- ❖ قياس الجهد الكهربائي (مثلاً قياس التيار والفولتية).
- ❖ تحضير غاز الأوزون.
- ❖ إنتاج المواد الكيميائية.

I. 2.4- تطبيقات أنظمة الطاقة :

- ❖ تحضير تيار كهربائي وعلى وجه الأخص للأجهزة المحمولة:
- ❖ إنتاج الخلية الجلفانية.
- ❖ البطاريات بأنواعها.
- ❖ بطارية السيارات.
- ❖ بطارية الوقود.

الفصل الثاني

عموميات حول الأقطاب الكهربائية

تمهيد:

نظراً لنقل الإلكترونات بين القطب والالكتروليت يكون غير متجانس فإن تطوير التفاعلات الكهروكيميائية الاصطناعية تتطلب اهتماماً وثيقاً، بالإضافة الى تحسين كثافة التيار المطبق او فرق الجهد عبر الخلية.

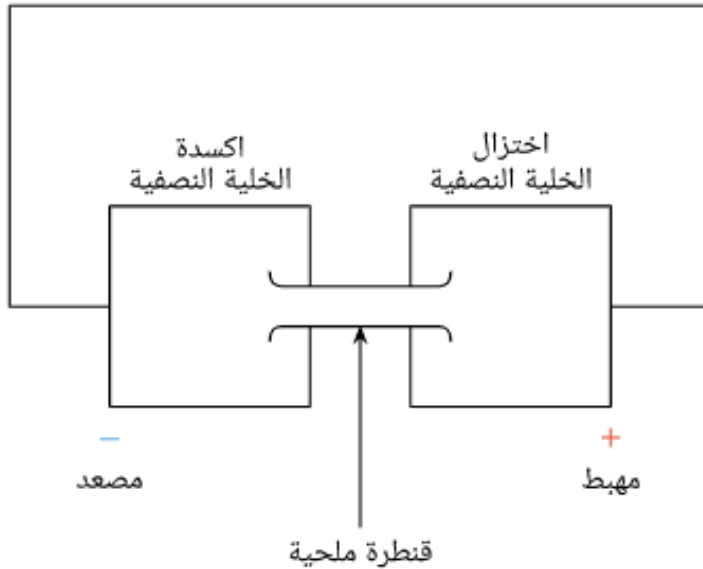
يمكن اجراء التفاعلات الكهروكيميائية في خلايا دفعيه او خلايا تدفق او في خلايا مقسمة او غير مقسمة ,ولكن مع ذلك فإن الأقطاب الكهروكيميائية (electrochemical electrodes) هي التي تُشكل الاختلاف الأكثر أهمية لأنها محط نجاح و انتقائية تحول معين بشكل كبير على المادة .لا تُحدد مادة القطب الكهربائي نفسها آلية نقل الإلكترونات فحسب بل تُحدد مسافة فصل القطب وشكله ومساحة السطح المغمور وتجانس المجال وكثافة التيار الناتج بحيث كل ذلك يمكن ان يؤثر على نتيجة التفاعل في حين ان مادة القطب الكهربائي هي معلومة إضافية تتطلب التحسين يمكن استغلالها للتحكم في انتقائية التفاعل وتغييرها لسير التفاعل من خلال التحفيز الكهربائي او التحفيز الكهربائي المعدل كيميائياً [14].

1.II تعريف الأقطاب: Definition of electrode

الإلكترود أو القطب الكهربائي يُسمى أيضاً المسرى الكهربائي هو عبارة عن موصل كهربائي يتلامس مع جزء آخر غير معدني (الإلكتروليت) وذلك لتكوين دارة كهربائية.

ترجع تلك التسمية إلى العالم فرادي Faraday حيث أخذ كلمة *électrode* عن كلمة *electron* اليونانية والتي تعني الكهرمان، التي اخذت عنها كلمة كهرباء وأضاف عليها كلمة *hodos* والتي تعني مسلك أو طريق.

تُصنف الأقطاب الكهربائية الى تصنيفان هما قطب الأنود وقطب الكاثود حيث وجودهما داخل الخلية يدل على النقطة التي تنتقل فيها الكهرباء الى الخلية والى أين تغادر [12].



الشكل (1-II): خلية كهروكيميائية توضح قُطب الأنود وقُطب الكاثود

1.1.II تعريف الأنود: Definition of Anode

الأنود هو قطب كهربائي يُسمى أيضاً بالمصعد (القطب السالب) يوجد داخل الخلية الكهربائية تنطلق منه الإلكترونات وتتجه نحو جزيئات أخرى في أجزاء مختلفة من الخلية أو خارج الخلية بحيث يحدث انخفاض في عدد الإلكترونات عن طريق تفاعل الأكسدة [18].

2.1. II تعريف الكاثود: definition of Cathode

الكاثود هو قطب كهربائي يسمى أيضاً مهبط يتواجد داخل الخلية الكهربائية "إما جلفانية أو إلكتروليتيّة"، والتي تدخل فيها الكاتيونات سالبة الشحنة. يشار إلى الكاثود دائماً بالقطب الموجب، على الرغم من وجود شحنة سالبة صافية. هذا بسبب حدوث زيادة موجبة في عدد الإلكترونات في هذا الجانب، ولهذا السبب سيتم دائماً تمييز جانب الكاثود بالإشارة الموجبة على البطارية، سواء كان قابلاً لإعادة الشحن أم لا [18].

II 2. الأقطاب المستقطبة والغير مستقطبة:

حيث ان هذا التصنيف يعتمد اساساً على ما يحدث عند الطبقة الفاصلة بين القطب والالكتروليت.

II 1.2. الأقطاب المستقطبة كلياً :

لا يتم فيها عبور أي شحنة فعلية بين الحد الفاصل للقطب والالكتروليت (الكهرو ليت) بحيث ان التيار الوحيد الحاصل هو تيار انزياح ويتصرف القطب والالكتروليت كلبوسي مكثفة تحدث عليهما تغيرات في عدد الشحنات فقط [18].

II 2.2. الأقطاب الغير مستقطبة كلياً:

في هذه الحالة تعبر الشحنات بحرية بين القطب والكهرو ليت بدون الحاجة الى استطاعة نبذها لحصول هذا العبور. بحيث انه لا يمكن تصنيع أقطاب مثالية سواءً مستقطب أو غير مستقطب ولكن يمكن تصنيع أقطاب تقترب صفاتها من أحد النوعين، فالأقطاب المصنوعة من البلاتين (Pt) تقارب خواصها الأقطاب المستقطبة لأنها بالأصل خامدة بشكل نسبي ومن الصعب عليها أن تتأكسد أو تتحلل [18].

II 3. الأقطاب الخاملة:

وهي عبارة عن قطب كهربائي لا يشارك في آلية التفاعل ولديه القليل من الركيزة والمشاركة الكبيرة للقطب الكهربائي في المستويات العالية من التحفيز الكهربائي. بحيث تكون آلية نقل الإلكترونات من النوع الخارجي هي الأكثر انتشاراً، مما ينتج عنه إمكانيات زائدة عالية لتفاعلات محددة. أشهر المواد الخاملة المعروفة هي الألماس المشبع بالبورون BDD (BDD لديه أعلى جهد مفرد معروف لتفاعلات تطور الأكسجين والهيدروجين، مما يشير إلى مستويات منخفضة جداً من التفاعل) [14].

II 4. قياس جهد الأقطاب: Measurement of electrode

يتم قياس الجهد سواءً للمحلول المراد تحليله أو الأقطاب بواسطة جهاز قياس الجهد (جهاز الرقم الهيدروجيني أو الأيون متر) تحت ظروف مُحكمة باستخدام نوعين من الأقطاب وهما: الأقطاب الانتقائية والأقطاب المرجعية [1].

II 1.4- الأقطاب الانتقائية: Ion Selective Electrode

الأقطاب الانتقائية عبارة عن أقطاب تستجيب لأيون معين بصورة انتقائية في وجود الأيونات الأخرى، أي أن القطب الانتقائي يعتمد جهده على تركيز أيون معين وعليه يكون لكل أيون قطب خاص به. هذه الأقطاب تسمى أيضاً بأقطاب الأد Indicator electrodes. تأتي هذه الأقطاب تحت مجموعة رئيسية وهي الأقطاب الزجاجية، الأقطاب الترسيبية، أقطاب السوائل، أقطاب الغازات وأقطاب الأنزيمات [1].

II 1.1.4- الأقطاب الزجاجية : Glass Electrodes

هناك العديد من الأقطاب الزجاجية التي تستجيب لأيونات مُختلفة منها البوتاسيوم والصوديوم والهيدروجين وهذا الأخير يُعرف بقطب الزجاج الهيدروجيني pH glass electrode [1]. يتكون من غشاء رقيق من الزجاج يحتوي على كمية صغيرة من الماء يستخدم كوسط توصيل نظراً لوجود أيونات الهيدروجين والتي يُمكن تحريكها داخل وخارج سطح الزجاج. غشاء الزجاج يعمل عمل غشاء شبه مُنفذ يسمح بمرور أيونات الهيدروجين فقط فإذا وجد محلولين يختلفان في تركيز أيونات الهيدروجين ومنفصلين عن بعضهما بواسطة غشاء الزجاج فأى اختلاف في الجهد بينهما يؤدي الى تكوين توازن بواسطة التوصيل الكهربائي خلال الزجاج، وفي هذه الحالة فإن الإلكترود يشبه خلية التركيز Concentration Cell . يُظهر الكترود الزجاج استجابة سريعة جداً للتغيرات الواسعة من درجات الحموضة في المحاليل المنظمة، وفي التغيرات من محلول منظم الى محلول غير منظم تكون الاستجابة أكثر بطئاً. وكما هو متوقع كلما زادت درجة حرارة المحلول المراد اختياره كلما زادت سرعة الاستجابة. ولقياس رقم الحموضة بهذا الإلكترود فإن:

$$E = K + 0.0591 \text{ PH} \rightarrow \text{PH} = E - K / 0.0591$$

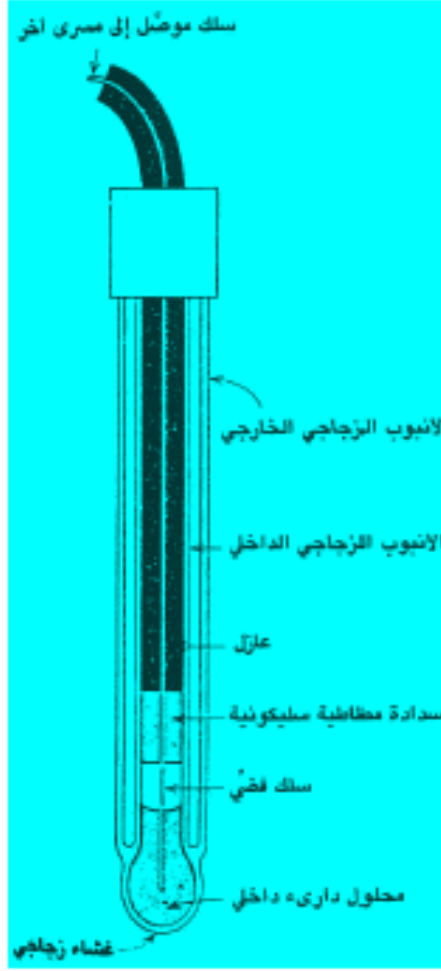
وهذا الإلكترود يقيس رقم الحموضة من 1 _ 10 [15].

II 1.1.1.4- مميزات قطب الزجاج [15]:

- ❖ لا يتأثر بالمواد المؤكسدة القوية أو المواد المختزلة القوية.
- ❖ لا يتأثر بالمواد المتطايرة.
- ❖ لا يتأثر بالمواد التي تحدث تسمم.
- ❖ قياسات درجة الحموضة pH يمكن عملها على كميات صغيرة جداً من السائل.

II 2.1.1.4- عيوب قطب الزجاج [15]:

- ❖ يخطئ هذا الالكترود في قياس أرقام حموضة عالية وهذا يرجع إلى أن الكترود الزجاج في وجود محلول قلوي قياس يعطي جهداً أعلى من الحقيقي مما يؤدي الى خطأ في قياس رقم الحموضة.
- ❖ يحتاج هذا الالكترود الى جهداً كهربائياً عالياً حتى يُمكن للتيار الكهربائي أن يمر خلال هذا الالكترود.
- ❖ سهولة كسره.



الشكل (2.11): قطب الزجاج

2.4.11 - الأقطاب الترسيبية: Precipitate Electrodes

يستجيب هذا النوع من الأقطاب للأيونات السالبة، مثل I^- ، Cl^- ، Br^- ، S^{2-} مقارنةً بالأقطاب الزجاجية التي تستجيب للأيونات الموجبة.

يُستبدل غشاء في هذه الزجاج الحالة بأغشية راسب الفضة الهاليدية. في حالة الكبريت يُستخدم راسب Ag_2S . في هذا النوع من الأقطاب نجد ان ايونات الفضة تكون حرة الحركة للتوصيل الكهربي خلال المادة الصلبة. كما ويجب الإشارة إلى أن مبدأ العمل للأقطاب الترسيبية مشابه تماماً للأقطاب الزجاج [1].

3.4.11 - أقطاب السوائل: Liquid electrodes

ينشأ جهد أقطاب السوائل عبر سطح تلامس بين السائل المحتوي على الأيون المراد تحليله (محلول خارجي) ومبادل أيوني سائل لا يمتزج بالماء (محلول داخلي) مرتبط انتقائياً مع الأيون المراد تحليله. هذا النوع من الأقطاب يُناسب أيونات ثنائية التكافؤ مثل الكالسيوم والماغنيسيوم (Ca^{2+} ، Mg^{2+}) وبعضاً من الأيونات فمثلاً قطب الكالسيوم الانتقائي يتكون من:

- ❖ غشاء رقيق مُرتبط انتقائياً مع أيونات الكالسيوم.
- ❖ محلول داخلي يحتوي على تركيز ثابت من كلوريد الكالسيوم.
- ❖ قطب مرجع داخلي من سلك الفضة مُغطى بكلوريد الفضة.

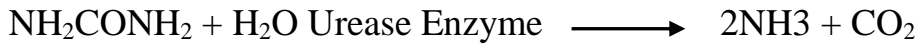
المادة النشطة للغشاء الرقيق يتكون من مبادل أيوني سائل لا يمتزج بالماء يتكون من ثنائي الكيل فوسفات الكالسيوم $Ca_2(POO)_2(RO)_2$ والذي يكون جزءاً من قرص نفاذ غير آلف للماء hydrophobique. هذا القرص يمثل الغشاء الرقيق الذي يفصل المحلول الداخلي عن المحلول الخارجي الذي يحتوي على الأيون المراد تحليله [1].

II 4.4. أقطاب الغازات : Gas Electrodes

تكون هذه الأقطاب حساسة وانتقائية لتعيين الغازات الذاتية مثل: الأمونيا ثنائي أكسيد وثنائي أكسيد الكبريت وكبريتيد الهيدروجين وتطلب القياس بواسطة هذه الأقطاب تثبيت درجة الحرارة والضغط التناظري وضبط الدالة الحامضية والشدة الأيونية [16].

II 5.4. أقطاب الإنزيمات: Enzyme Electrodes

يعمل الإنزيم في هذه الأقطاب حالة وسطية بين المواد غير الأيونية وISE لتكوين الأيونات الناتجة من التفاعلات ومن أمثلة هذه الأقطاب قُطب غشاء اليوريز إذ يُستعمل الإنزيم Urease enzyme في تحليل اليوريا وفق التفاعل الآتي:



إذا يُغمر القُطب في محلول اليوريا التي تنتشر في طبقة الجل الموجودة في الغشاء الحساس لليوريا، أما الإنزيم سيحلل اليوريا مكون أيونات NH_4^+ التي تؤدي إلى حدوث تغيير في الجهد عند حوالي 30-60 ثانية، وتعد هذه الأقطاب مهمة في المجالات الطبية وفي الكيمياء الحياتية [16].

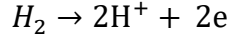
II 6.4. قطب المرجعية القياسية : Reference electrodes

لا توجد طريقة لتقدير الجهد المطلق لإلكترود منفرد، لذلك فلا بد من استخدام إلكترود ثانٍ والذي له جهد معروف وثابتاً ولا يتأثر بتركيز المادة المراد تحليلها [15]. لكي يعمل قُطب الزجاج على قياس الرقم الهيدروجيني للمحاليل فمثلاً لا بد من وجود قُطب مرجعي خارجي لتكملة الدارة الكهربائية في الخلية. يعتبر قُطب الهيدروجين القياسي Standard Reference Electrode من أهم أنواع الأقطاب المرجعية الذي جهده يكون مساوياً إلى الصفر عند جميع درجات الحرارة ولكن لصعوبة تجهيزه يستخدم حالياً الكترودات مرجعية أخرى أسهل في استعمالها ومن أهمها الكترود الكالوميل المُشبع والكترود الفضة/كلوريد الفضة [1].

II 1.6.4. قطب الهيدروجين القياسي : Standard Hydrogen Electrode

كثيراً ما تحتوي المحاليل على أيونات الهيدروجين وكان من الممكن أن تدرس أمثال هذه المحاليل بالطرق الكهروكيميائية بسهولة لو أنه كان من المُستطاع استخدام قضيب من الهيدروجين الصلب كاقطب الهيدروجين ولكن هذا مُستحيل حيث أن

الهيدروجين لا يُمكن أن يضل صلبا فوق 259 درجة مئوية [15]. أكتشف أنه يُمكن استخدام صفيحة من البلاتين مغطاة بالبلاتين الأسود لتمتص غاز الهيدروجين Electroplating من محلول يحتوي على كلوريد البلاتين يعلق بالقطب ويلحم ويقفل عليه بأنبوبة زجاجية ويؤخذ طرف آخر ليتصل بالخلية والقطب البلاتيني يُحاط بأنبوبة خارجية مغموسة في محلول مُخفف. يُضغظ غاز الهيدروجين باستمرار تحت واحد ضغط جو جزء من الغاز يمتص بواسطة القطب البلاتيني والجزء الآخر من أيون الهيدروجين يُمتص بالمحلول حتى الوصول الى حالة الاتزان بين الغاز المُمتص على سطح القطب وأيون الهيدروجين في المحلول. حيث ان معدن البلاتين يعمل كمعدن حامل لا يدخل في التفاعل



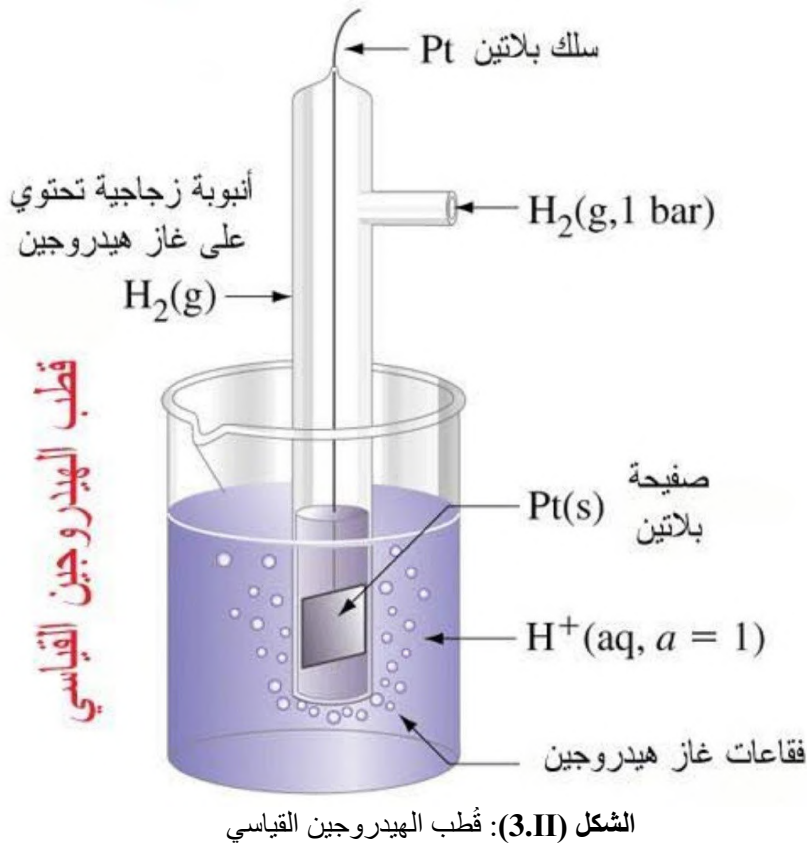
والجهد للقطب الهيدروجيني القياسي يساوي صفر وهذا القطب لا يستخدم كعامل مؤكسد مثل أيون الحديد الثلاثي يُمكن اختزاله بواسطة الهيدروجين في وجود البلاتين [10].

1-مميزات قطب الهيدروجين [15]:

- ❖ الكترود واختبر على أنه الكترود قياسي أو الكترود مُرجع.
- ❖ لا يتأثر أي أخطاء ملحية No Salt Error.
- ❖ يمكن استخدامه على مدى درجات الحموضة (pH) المُكلمة للمحاليل المُنظمة Buffer Solution

2-عيوب قطب الهيدروجين [15]

- ❖ البروتينات تغطي هذا الالكترود تجعله حامل وغير نشط.
- ❖ المركبات العضوية القابلة للهدرجة تتدخل.
- ❖ الموارد المؤكسدة مثل البرمنجنات او الحديديك تسبب أخطاء خطيرة حيث تؤدي الى اكسدة غاز الهيدروجين وبالتالي تؤدي الى تغير رقم الحموضة من الرقم الأصلي.
- ❖ يتسم هذا الالكترود بسهولة بالعوامل المسممة.
- ❖ وجود الغازات يؤدي الى عدم وصول هذا الالكترود الى حالة اتزان سريعة.



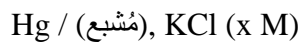
2.6.4.II - الكترود الكالوميل المشبع: Saturated Calomel Electrode (SCE)

هذا عبارة عن نصف خلية ويتكون من أنبوبة زجاجية تحتوي على سطح من الزئبق في قاع الأنبوبة مع عجينة من الزئبق و Hg وكلوريد الزئبقوز $HgCl_2$ (Calomel) كالوميل فوق سطح الزئبق فوق العجينة محلول مُشبع من كلوريد البوتاسيوم مع كلوريد الزئبقوز لعمل إنصال الكهرباء يوجد ذراع به ملح كلوريد البوتاسيوم معجون مع آجار (آجار يوضع في أي محلول يحتوي على قطب الكالوميل المتصل بسلك من بلاتين ملحوم بالأنبوبة في مركزها) . وجهد قطب الكالوميل مع استخدام القطب الهيدروجيني كمرجع كما هو في الجدول (2) [10].

الجدول (1.II): أكسدة _ إرجاع. كمون الكترود الكالوميل المشبع.

Calomel electrode		Oxidation potential		Reduction potential	
Sat:	KCl	- 0.2415	volt	+ 0.2415	volt
N:	KCl	- 0.2812	volt	+ 0.2812	volt
0.1N	KCl	- 0.333	volt	+ 0.3335	volt

يُمكن تمثيل قطب الكالوميل كالاتي:



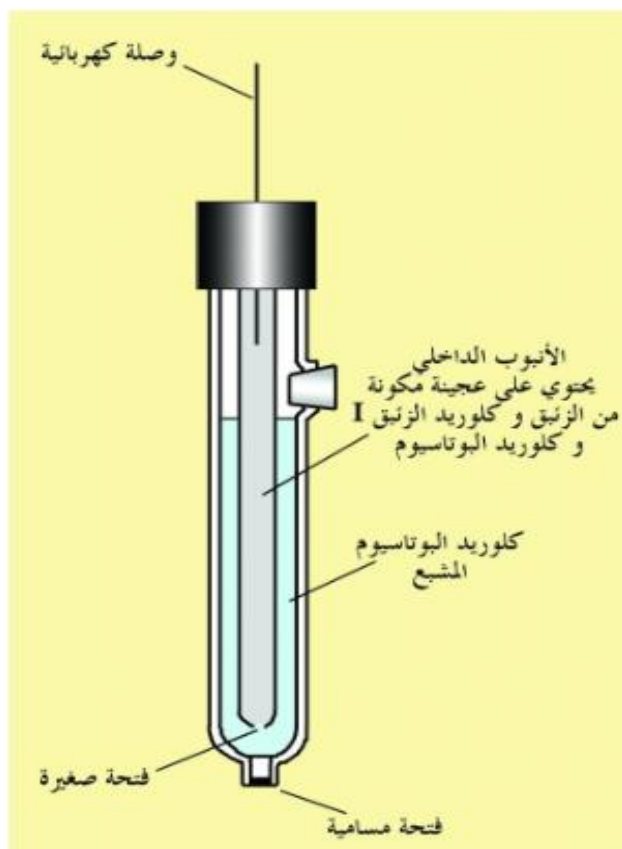
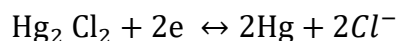
حيث أن:

Hg_2Cl_2 يُمثل الكالوميل.

xM يُمثل التركيز المولاري لكلوريد البوتاسيوم.

وهناك ثلاثة تراكيز شائعة الاستخدام منها 0.1، 1.0 والمُشبع حوالي 4.6 مولر.

ويعتبر قُطب الكالوميل المُشبع الأكثر استخداماً وذلك لسهولة تحضيره. يُمكن تمثيل نصف الخلية كالاتي [1]:



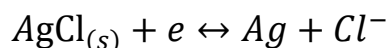
الشكل (4.11): قُطب الكالوميل المُشبع

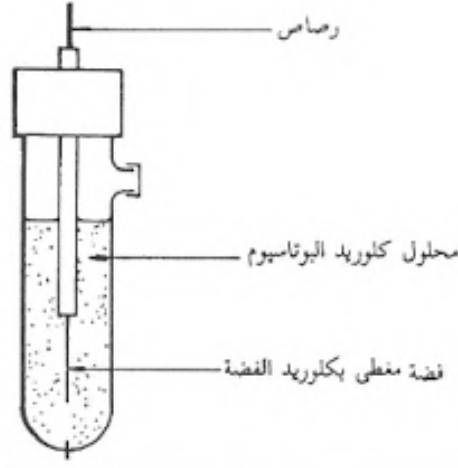
3.6.4. II - قُطب الفضة/كلوريد الفضة: Silver/Silver Chloride Electrode

هذا القُطب ممكن استعماله ولكنه صعب التحضير. فهو يتكون من سلك من الفضة مُغطى كهربائياً بطبقة رقيقة جداً من كلوريد الفضة ومغمور في محلول معروف التركيز من كلوريد البوتاسيوم.

كما انه يمكن قياس جهد هذا القُطب بالنسبة لجهد الهيدروجين حيث جهده يساوي 0.199 فولت في درجة حرارة 25 م [15].

يُمكن تمثيل نصف الخلية كالاتي [1]:





قطب الفضة/كلوريد الفضة

الشكل (5. II): قُطب الفضة/كلوريد الفضة

5. II الخصائص المهمة للقطب [17]:

يتم تحديد هذه العناصر من خلال الخصائص المتأصلة للمادة.

II 1.5-الموصلية:

هو مقياس قدرة المادة على حمل أو توصيل التيار الكهربائي، حيث غالباً يتم إعطاؤه كنسبة مئوية من معيار النحاس IACS 100% (معيار النحاس الدولي) اما الفضة ف لديها كما لها أعلى قدرة موصلية. IACS 105%

II 2.5-مقاومة التآكل:

وهي قدرة المادة على مقاومة التحلل الكيميائي. المواد التي لديها مقاومة قليلة للتآكل سوف تتحلل بسرعة في البيئات المسببة للتآكل مما يؤدي الى عمر أقصر، تُشتهر معادن مجموعة البلاتين بمقاومتها العالية للتآكل.

II 3.5-الصلابة:

هو مقياس يبين مدى مقاومة المادة لأنواع مختلفة من التشوهات الدائمة الناتجة عن القوة المطبقة. تعتمد الصلابة على ليونة المادة، المرونة، والقوة الشد والمتانة.

II 4.5-الشكل:

ويشير الى الشكل التي يجب ان تلائمه المادة الكهربائية من أجل تنفيذ عملها، تتضمن بعض الأشكال أطراف تلامس ودبابيس، مأخذ، ألواح، أسلاك.

II 5.5-الحجم:

يتعلق الحجم بالسلك والطول والعرض أو بالقطر الخارجي للشكل الذي تتخذه المادة.
-الموصفة الأخرى التي يجب مراعاتها هي السمية وهي مهمة بشكل خاص عندما تعمل المادة في بيئات مكشوفة أو مفتوحة.

الفصل الثالث: الإلكترونيات
المعدلة كيميائياً ومساهمتها في
أهم البحوث المتطورة

تمهيد:

في السنوات الأخيرة ظهر إهتمام متزايد بتطوير فئة جديدة من الأجهزة الكهروكيميائية و التي تسمى الأقطاب الكهربية المعدلة (CMEs) *chemically modified electrodes*، تتميز الأقطاب الكهربية التقليدية بسلوك كهروكيميائي غير محدد بشكل عام , فهي في الواقع تعمل كمواقع لنقل الإلكترون ، يمكن توجيه الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للأقطاب الكهربية المعدلة و تكيفها لتحسين أدائها الوظيفي ، يمكن أن يؤدي التعديل الكيميائي لسطح الأقطاب الكهربية بالفعل إلى مجموعة متنوعة من التأثيرات بما في ذلك تأخير أو تسريع معدلات التفاعلات الكهروكيميائية و حماية الأقطاب الكهربية و الظواهر الكهروضوئية و تحسين خصوصية و حساسية التحليل الكهربائي. [19]

1.III تعريف:

الأقطاب الكهربية المعدلة (Modified electrodes) : هي مواد قطبية خضعت لترسبات مادة على سطحها تمنح هذه المادة هذا القطب الجديد كل خواصها الكيميائية و الفيزيائية و البصرية (الكهروكيميائية, التحفيزية, الكيميائية, الضوئية) لأنواع الممتصة أو الملصقة بسطحها مما يثبط بعض عمليات القطب و يعزز أخرى , لذلك يمكن أن يكون التعديل عاملاً مساعداً مهماً في الحصول على إنتقائية أكبر ويمكن إجراء هذا التعديل على مصفوفات الأقطاب الكهربية الدقيقة لإنتاج مجسات كيميائية محددة دقيقة و عادة ما تكون الطبقة المعدلة نشطة كهربائياً حيث تعمل كوسيط بين المحلول و ركيزة القطب في نقل الإلكترون [20].

2.III إكتشاف القطب الكهربائي المعدل :

في 1975 أشار *L.L. Miller et al* في عملهم إلى تحضير "قطب لولبي" أدخلوا مجموعة COOH - عن طريق أكسدة الهواء لإلكترود الجرافيت عند 160°C ثم صنعوا كلوريد حامض مع كلوريد الثيونيل SOCl_2 لإنشاء إلكترود مرتبط بالأميد باستخدام تجميد كاشف غير متماثل *(S)_phenylalanine methyl ester* عند إستخدامها في التحليل الكهربائي ل *4-acetylpyridine* , فمن خلاله يمكن الحصول على المنتجات النشطة بصرياً. ولقد كان هذا مؤشراً واضحاً على أنه من خلال التعديل المناسب للسطح، يمكن إجراء التفاعلات للمضي قدماً عبر مسار محدد مسبقاً [21]

في 1975 أيضاً ' أظهر *Moray et al* لأول مرة كيف يمكن إستخدام تسلسل إصطناعي مصمم لتعديل متعمد لسطح قطب كهربائي , في هذا العمل إستفاد *Moray et al* من تفاعل السيلانات العضوية التي تستخدم عادة في تحضير الأطوار المرتبطة بالتطبيقات الكروماتوغرافية و طبقوها على أقطاب SnO_2 , حيث كان من المعروف أن هذه المجموعات تحتوي على مجموعة OH سطحية تفاعلية , قاموا بتثبيت مجموعة من الأنواع الكيميائية و تمكنوا من متابعة مسار الخطوات التركيبية من خلال إستخدام *ESCA* (التحليل الطيفي الإلكتروني للتحليل الكيميائي) و لقد تم إحراز تقدم كبير عندما وجدوا أن الأقطاب المعدنية المؤكسدة سطحية على سبيل المثال Pt و Au تحتوي على مجموعات هيدروكسي سطحية متشابهة كما أن لها قابلية لتعديل السطح. [22]

3.III أنواع الأقطاب الكهربائية المعدلة :

1.3.III الأقطاب الكهربائية المعدلة بواسطة فيلم معدني :

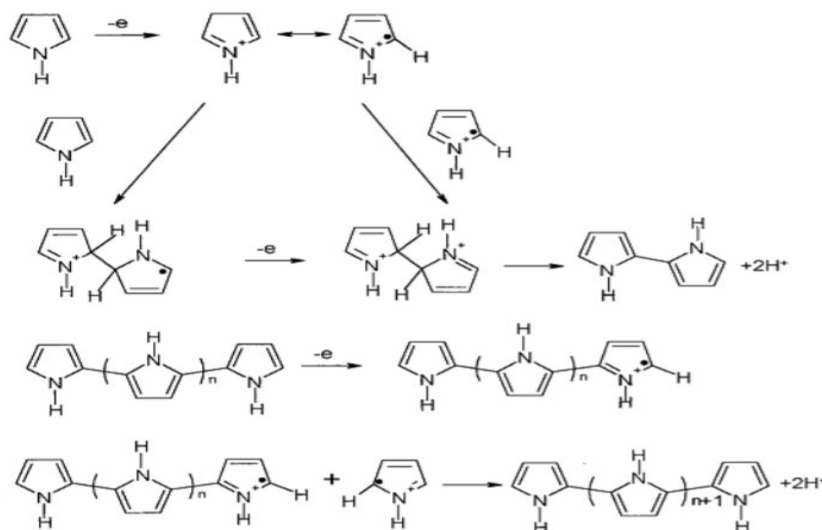
في عام 1986 استخدم Pletcher et al قطبا كربوناً زجاجياً يتم ترسيبه كهربائياً من النيكل المعدني، وتجدر الإشارة إلى أن طبقة النيكل ثابتة باستمرار متجددة وفي نفس الوقت تطور تفاعل الهدرجة. يتمتع هذا القطب الجديد بميزة كبيرة تكمن في إمكانية تكرار سطح الحافة والتي تتحقق من خلال الترسيب المنتظم للنيكل. [23]

2.3.III الأقطاب الكهربائية المعدلة بواسطة فيلم بوليمار "حالة البوليبيرول" :

1.2.3.III البلمرة الكهربائية للبيرول *Electropolymerization of pyrrole*

يعتبر التكوين الكهروكيميائي للبوليميرات شبه الموصلية عملية خاصة للغاية والتي مع ذلك لها أوجه تشابه مع الترسيب الكهربائي للمعادن [24]

يكنم الاختلاف الرئيسي في حقيقة أن الأنواع المشحونة "سلانف البوليمار" يتم إنتاجها مبدئياً عن طريق أكسدة المونومر على سطح القطب للحصول على فيلم من البوليمار، وهذا يعني إمكانية حدوث العديد من التفاعلات الكيميائية والكهروكيميائية التي تعقد آلية البلمرة الكهربائية وهذا يترك لنا عدة أسئلة دون إجابة فيما يتعلق بالدور الدقيق للأوليغومرات في الترسيب الأولي، فإن الطرق الكهروكيميائية جعلت من الممكن تحديد المراحل الأساسية للبلمرة بحيث تتكون المرحلة الكهروكيميائية الأولى من التركيب الكهربائي في أكسدة المونومر إلى جذور الكاتيون، مع خروج إلكترون من زوج إلكترون النيتروجين، أما في المرحلة الثانية فيتشكل الثنائي عن طريق إقتران اثنين من جذور الكاتيون، يستمر التفاعل مع نزع توتر الثنائي مما يؤدي إلى إعادة تنظيمه بشكل الأخير المحور الرئيسي للمرحلة الكيميائية [25]



الشكل (III.1) آلية أكسدة وإختزال البوليبيرول

تتأكسد الثنائيات الكهروكيميائية بسهولة أكثر من المونومر، وهو موجود في شكل جذري ويخضع لإقتران جديد، تتناقص إمكانات الأكسدة مع زيادة طول السلاسل، وتستمر عملية البلمرة الكهربائية بالمرور عبر مراحل كهروكيميائية وكيميائية متتالية، كما هو موضح في الشكل (III.1) فتصبح الأوليغومرات ذات الكتلة الجزيئية العالية غير قابلة للذوبان في الوسط الإلكتروليتي وتترسب على سطح القطب الكهربائي، ثم يتم الحصول على طبقة سوداء رقيقة من البوليمر الممتصة عند القطب والتي تشكل المركب التفاعلي للمصدر.

III.3.3 القطب الكهربائي المعدل بواسطة بوليمار يحتوي على جزيئات معدنية دقيقة :

III.3.3.1 تقنية دمج الجسيمات المعدنية في أغشية البوليمار :

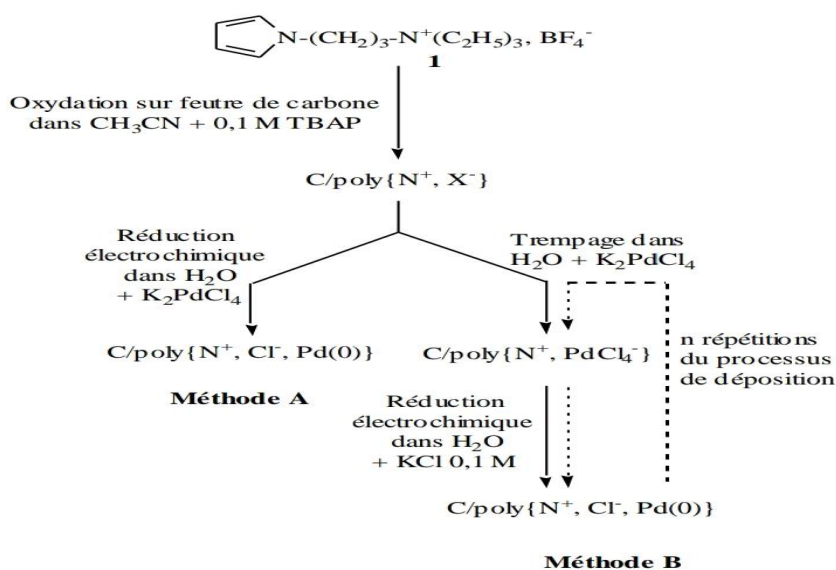
يتم إجراء دمج الجسيمات المعدنية الدقيقة في أغشية البوليمار بشكل أساسي وفقا لطريقتين ملخصة في الشكل (III.2)

• Methode A :

يتم في هذه التقنية الإختزال المباشر ل EM في محلول ملح معدني، يتم دمج البلاديوم في فيلم البوليمار عن طريق الإختزال المباشر للقطب الكهربائي المعدل عند الجهد المفروض في محلول مائي من K_2PdCl_4 ، خطوة تبادل أيوني مستقلة . أنظر الشكل (III.2)

• Methode B :

التبادل الأيوني ، ثم الإختزال الكهروكيميائي و تعتمد هذه الطريقة على غمر بسيط للقطب الكهربائي المعدل في محلول مائي من K_2PdCl_4 ، فيتم تبادل أيونات $PdCl_4$ مع أيونات ClO الموجودة مبدئيا في فيلم البوليمار بعد الشطف بالماء لإزالة الفائض من الأيونات غير المحتفظ بها في الفيلم ، ثم الإختزال الكهروكيميائي ذو جهد $E = -0.2 V/ECS$ في وسط مائي خالي من البلاديوم يجعل من الممكن ترسيب البلاديوم في فيلم البوليمار ، يمكن تكرار عملية الدمج عدة مرات لزيادة كمية المحفز ، و هذه الطريقة تؤدي إلى توزيع أفضل للجسيمات في فيلم البوليمار [26.27] .



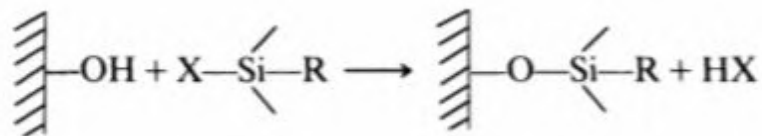
الشكل (III.2) :طريقتان لتحضير قطب كهربائي:

(A) الإختزال الكهروكيميائي المباشر؛ (B) الإختزال بعد خطوة التبادل الأيوني

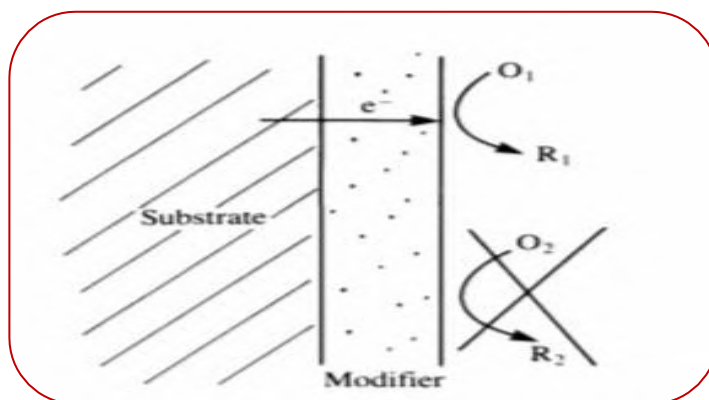
4.III طرق لتحضير أنواع مختلفة من الأقطاب الكهربائية المعدلة : [28]

1.4.III التعديل الكيميائي (chemical modification) :

يتم تجميد الأنواع النشطة كهربائياً على سطح القطب بواسطة تفاعل كيميائي، عادة ما يتم استخدام حقيقة أن القطب الكهربائي مغطى بمجموعة هيدروكسيل بسبب الأوكسجين الموجود في الغلاف الجوي، على سبيل المثال عملية السيلنة (the silanization process)



تكون عملية السيلنة في تواجد X أو Cl، ثم تتفاعل مجموعة السيلان مع الأفراد محل الإهتمام، تميل هذه الطرق إلى إعطاء طبقات أحادية بإستثناء الترابط الكيميائي للبوليمرات على سبيل المثال فيروسين مبلمر



الشكل (3.III): عمل قطب كهربائي معدّل السطح، منع إختزال O₂ إلى R₂

2.4.III الإمتزاز (Adsorption) :

يمكن أن يكون الإمتزاز قابلاً للإنعكاس أو لا رجوع فيه، ولقد تم استخدام هذه الطريقة بشكل خاص لتحضير الأقطاب الكهربائية المعدلة بالبوليمار، يُطلى محلول البوليمر إما على القطب ويتبخّر المذيب أو يغمر القطب في محلول من البوليمر على سبيل المثال البوليمرات التي تسمح بمرور الشحنة عبر الفيلم: بولي فينيل بيريدين (PVD) وبولي فينيل فيروسين (PVF).

3.4.III الإمتزاز الكهربائي (Electroadsorption) :

يتم إجراءه بإستخدام جهد قطب كهربائي مطبق، الكمية المودعة هي دالة لوقت الترسيب، حيث يكون التكوين متعدد الطبقات ممكناً

4.4.III البلازما (Plasma) :

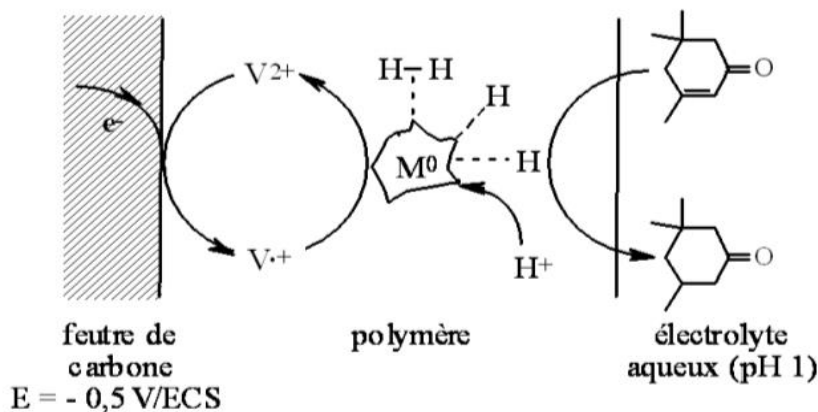
يتم استخدام البلازما لتنظيف سطح القطب مما يترك ذرات سطحية غير مترابطة وبالتالي سطح نشط كيميائياً وفي أغلب الأحيان نستخدم الكربون كثيراً لهذا الغرض.

5.III تطبيقات الأقطاب الكهربائية المعدلة :

إن أهمية القطب الكهربائي المعدل مرتبطة بحقيقة أنه يكتسب الخواص الكيميائية والكهروكيميائية والبصرية للكواشف التي تترسب على سطحه لذلك فإن مجالات التطبيق متعددة مثل: التركيب الكهربائي، التحفيز الكهربائي، [29] وعلى وجه الخصوص الهدرجة التحفيزية الكهربائية والتي نوضحها في الفقرة التالية:

1. التحفيز الكهربائي (Electrocatalysis) :

تعتمد عمليات الأكسدة الكهروكيميائية أو الإختزال عن طريق التبادل الإلكتروني المباشر بين قطب كهربائي معدني و ركيزة في محلول بشكل أساسي على أكسدة هذه الركيزة أو إختزالها عند القطب , و مع ذلك يمكن أن يكون هذا التفاعل صعباً أو حتى مستحيلاً لأسباب حركية , أو في الحالة التي يكون فيها إحتمال الأكسدة أو الإختزال خارج مجال إستقرار المذيب , يوفر التحفيز الكهروكيميائي حلاً لهذه المشكلة من خلال إشراك وسيط الأكسدة أو محفز يعمل كحامل M و الإختزال إلكترون بين القطب و الركيزة , مما يجعل من الممكن تسريع الحركية لتقليل الإمكانات التي عندها تحدث الأكسدة أو الإختزال و تسهيل إمتصاص الركيزة على سطح القطب . [30]



الشكل (4.III): النقل الإلكتروني غير المباشر بين قطب كهربائي وركيزة عبر وسيط M (مثال على الإختزال)

2. المواد المركبة التي تعتمد على ثاني أكسيد المنغنيز و فيلم بوليمار :

في الوقت الحالي يشهد البحث عن مواد مركبة جديدة تعتمد على فيلم بوليمر وتحتوي على MgO_2 نموًا كبيراً، من بين الأعمال التي تم تنفيذها يمكن ذكر تلك التي قام بها *Hwang et al* والتي تتمثل في تصنيع كاثود poly aniline وثنائي أكسيد المنغنيز لبطارية ليثيوم بوليمار جديدة قابلة لإعادة الشحن، تمت دراسة الخواص الكهروكيميائية ومعامل إنتشار أيونات Li^{+3} في الكاثود والواجهة بين إلكتروليت البوليمر الصلب والكاثود عن طريق قياس الفولتامتر الحلقى (cyclic voltammetry) والتحليل الطيفي للمقاومة. [31]

قام *Wenbin* بتصنيع أقطاب كهربائية متناهية الصغر عن طريق توزيع جزيئات MnO_2 النانوية في فيلم بوليأنيلين، للتطبيقات في المكثفات الكهروكيميائية، كشف التحليل الحراري الوزني والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (infrared spectroscopy) أنه يمكن التحكم في تكوين MnO_2 poly aniline عن طريق تعديل وقت البلمرة، فلقد ثبت أن هذه المادة تتمتع بناقلية عالية بالإضافة إلى تحسين كثافة تيار الشحن والتفريغ مقارنة بكثافة مادة poly aniline النقية MnO_2 . [32]

وفي عام 2007 أعد *Emerson* أقطاباً كهربائية مركبة عن طريق الترسيب الكهربائي MgO على رقيقة Ti (titane) معدلة بواسطة غشاء بولي [3-methyl thiophene] المترسب بواسطة عملية غلفانوستاتية أظهرت هذه الدراسة عملية مقارنة لهذه المادة المركبة مع مادة titane المعدلة بطبقة من ثاني أكسيد المنغنيز (Ti/Mno) عن طرق قياس الفولتامتر الدوري وعن طريق المسح المجهر الإلكتروني (scanning electron microscopy) تحسناً كبيراً في الناقلية النوعية للأكسيد وذلك لوجود فيلم البوليمر. [33]

وفي عام 2008 أعدت *Sharma And Rastogi* المركبات النانوية على أساس بولي بيرول وثاني أكسيد المنغنيز (Mno/ppy) كمادة قطب كهربائي عن طريق التوليف الكهروكيميائي ل Mno في أغشية البولي بيرول، لقد أظهرنا أن ترسيب MnO و polypyrrole يؤدي إلى مصفوفة مسامية من PPY تسمح بمساحات سطحية عالية جداً ونشاط ملحوظ للمادة بسبب جزيئات Mno النانوية المتكونة، يساهم MnO_2 الموجود على السلاسل في تحسين ناقلية وإستقرار مادة المركب النانوي وذلك بفضل التفاعلات بين سلاسل البوليمر. [34]

6.III من بين آخر الإلكترونيات المعدلة المصنعة :

1.6.III تصنيع إلكتروود جديد بغشاء PVC منتقي لأيون (III) lanthanum :

يعتمد على معقد بار ألدهيد فينيل هيدرازون مع اللانثانوم الثلاثي كمادة فعالة إلكترو كيميائياً: أبدأ الإلكترونيات الغشائية المحضرة إنتقائية جيدة تجاه أيون Li^{+3} في وجود العديد من الأيونات المعدنية الأخرى ، كما درس تأثير العديد من البارامترات على أداء هذا الإلكترونيات مثل : تركيب و طبيعة المادة الملونة و كمية الإضافة المستخدمة ضمن الغشاء ، فكانت إستجابة الإلكترونيات نيرنستية أو بقرب النيرنستية تبعاً لطبيعة الملدن المستخدم عند ثبات النسب الأخرى من مكونات الغشاء ($1 \times 10^{-1} M . 1 \times 10^{-2} M$) بميل 20 ± 1 mV وجد كشف بحدود 7×10^{-8} كما أنه يعمل ضمن مجال pH واسع يتراوح بين { 8_8.3 } و زمن إستجابة أقل من 50 ثانية . واستخدم الإلكترونيات المقترح بنجاح لتحديد أيون Li^{+3} في صفات ما فيه قياسية، كما يمكن إستخدامه بصفة إلكتروود كاشف في المعايرة الكيمونية بإستخدام EDTA. [35]

2.6.III تعديل الإلكترونيات المستخدمة في المجال الطبي :

إنشاء مستشعر جلوكوز غير إنزيمي عالي الأداء ، في السيناريو الحالي وجد أن مرض السكري (الناتج عن نقص الأنسولين و الذي يتميز بمستويات السكر في الدم غير الطبيعية) يساهم بشكل كبير في العديد من الأسباب الرئيسية للوفيات في العالم ، لذا ركز الباحثون على إنشاء مستشعر جلوكوز غير إنزيمي عالي الأداء ، فإن اختياراً دائماً للمواد و الهيكل

الثانوي يحمل إستراتيجية فعالة ، بحيث أظهرت الهياكل النانوية الهجينة (مزيج من إثنين أو أكثر من الهياكل النانوية المرغوبة) خصائص جيدة مع وضائف محسنة و تحسين الأداء في مختلف التطبيقات ، لقد حفزنا هذا على تطوير النظام هيكلي متناهي الصغر ، يستخدم مزيجا من مواد متناهية الصغر مختلفة تكمل بعضها البعض من حيث المميزات المحددة المطلوبة لمستشعر الجلوكوز عالي الأداء

- تم محاذاة رأسيا على أقطاب ZnO nanorods قمنا بتطوير CuO و ثم تعديلها بإستخدام (FID) أكسيد القصدير المخدر بالفلور لتحقيق مستشعر الجلوكوز إنزيمي عالي الأداء، يوفر هذا المزيج مساحة كبيرة و بنية سهلة للركيزة ZnO.CuO من النوع القابل للإختراق لتسهيل الميزات الكهروكيميائية المحسنة تجاه أكسدة الجلوكوز ، كنتيجة لذلك تظهر الأقطاب الكهربائية الملقفة حساسية و مدى خطير يصل إلى 8.45 عالية ($2961.7 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{mA} \cdot \text{m}^{-2}$) وزمن إستجابة قصير (2 ثانية) و حد أدنى للكشف مع إمكانية إستنساخ ممتازة ، التكرار ، الإستقرار ، الإنتقائية ،

و قابلية الكشف عن الجلوكوز في عينات المصل البشري و بالتالي تم إجراء تحد كبير يتمثل في ربط الهياكل النانوية بسطح الإلكترود مع الإبقاء على التشكيل الهندسي و مساحة السطح العالية و الميزات الفيزيائية لتطبيقات الإستعشار . [36]

الخلاصة :

يعتمد أداء المستشعرات الكهروكيميائية بشكل كبير على نوع مواد القطب المستخدمة أثناء التحليل , تشمل أنواع الأقطاب الكهربية غير المعدلة المستخدمة في التحليل الكهربي الكربون C و Au و Hg و Pt و ما إلى ذلك , فتم العثور على هذه الإلكترودات لتكون حساسة إلى حد ما و لكن البعض من هذه الأقطاب الكهربية بسبب خصائصها الكامنة تحد من إستخدامها في التحليل الكهروكيميائي و تشمل : تلوث سطح القطب بسبب عملية الإمتزاز , الترسيب غير المرغوب فيه و معدلات التفاعل البطيئة الكهروكيميائي الخاص , و الذي يتطلب تطبيق إمكانات أعلى , العيب الرئيسي الآخر للأقطاب التقليدية المذكورة أعلاه هو سلوك الأكسدة و الإختزال غير المحدد , أي أن هذه الأقطاب تعمل كمواقع نقل إلكتروني غير متجانسة .

من أجل مواجهة التحديات الجديدة أثناء التحليل الكهربي في الميادين الطبية و البيئية المعقدة , من الضروري تحسين الحساسية و الإنتقائية لأجهزة الإستشعار الكهروكيميائية , أفضل نهج حتى الآن من أجل تحقيق الأهداف المذكورة أعلاه أثناء التحليل الكهربي هو تعديل سطح القطب كيميائياً , ينتج عنه سطح قطب المُتحكم فيه ناقلاً للشحنة بالإضافة إلى خصائص نقل الشحنة يعزز عملية الأكسدة و الإختزال المحددة , و يتجنب تلوث القطب , و تأخير و تسريع معدلات التفاعل الكهروكيميائي , فلذلك تظل دراسة الأقطاب الكهربية المعدلة مجالاً ذا نشاط عالي.

هذه التقنية من شأنها أن تمنح للباحثين في مجال الكيمياء آفاقاً واعدة خاصة في مجال الكيمياء الصيدلانية و البوليمرات العضوية الملوثة للبيئة في وقت قياسي وبتكلفة معقولة و نتائج عالية الدقة

التوصيات: مع إزدياد الحالات المرضية الغير مفهومة في الجنس البشري والتي من أسبابها الملوثات البيئية بمختلف أنواعها و آثارها الجانبية لبعض الأدوية الصيدلانية فلا بد من إعتناء هذه التقنيات الكهروكيميائية في مخابر الكهرو كيمياء في إيجاد الإجابات السريعة.

قائمة الرموز :

CME _s	Chemically Modified Electrodes
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
ME	Modified Electrodes
PVD	Poly Vinyl Pyridine
PVF	Poly Vinyl Ferrocene
PPy	Poly Pyrrole
SEM	Scanning Electron Microscopy

قائمة الجداول

رقم	عنوان	الجدول
06	الطرق الكهروكيميائية المختلفة و الخاصية المقاسة و المتحكم فيها	الجدول (1. I)
14	أكسدة_إرجاع كمن إلكترون الكالوميل المشبع	الجدول (1.II)

قائمة الأشكال

رقم	عنوان	الأشكال
04	الخلية الكهروكيميائية	الشكل (1.I)
04	أنواع الخلايا الكهروكيميائية	الشكل (2.I)
05	التيار في الخلايا الكهروكيميائية	الشكل (3.I)
08	خلية كهروكيميائية توضح قطب الأنود و قطب الكاثود	الشكل (1.II)
11	قطب الزجاج	الشكل (2.II)
14	قطب الهيدروجين القياسي	الشكل (3.II)
15	قطب الكالوميل المشبع	الشكل (4.II)
16	قطب الفضة/كلوريد الفضة	الشكل (5.II)
19	آلية أكسدة و إختزال البوليبيرول	الشكل (1.III)
20	طريقتان لتحضير قطب كهربائي	الشكل (2.III)
21	عمل قطب كهربائي معدل السطح	الشكل (3.III)
22	النقل الإلكتروني غير المباشر بين قطب كهربائي و ركيزة عبر وسيط M	الشكل (4.III)



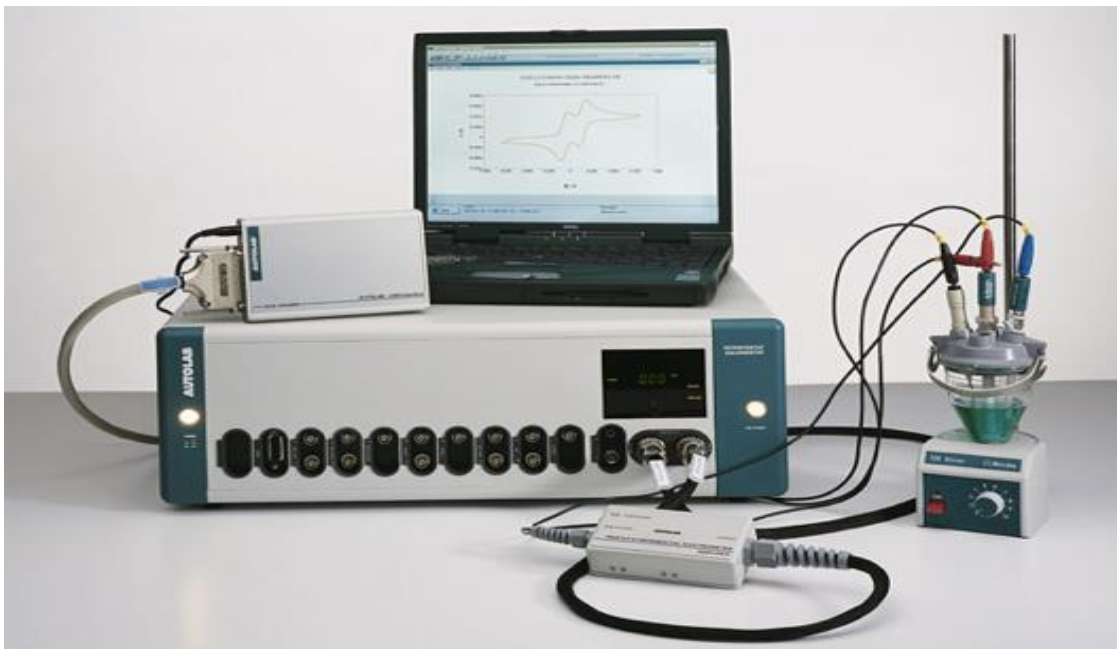
الشكل 1: جهاز Volta Labs



الشكل 3: جهاز Metronome



الشكل 2: جهاز PH Meter



الشكل 4: جهاز Cyclic Voltammetry



الشكل 5: جهاز Infrared Spectrophotometer



الشكل 6: جهاز Scanning Electron Microscopy



الشكل 7: جهاز Ion Meter

المراجع باللغة العربية:

- [1] طرق التحليل الكهروكيميائي 264 كيم _ المملكة العربية السعودية المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني، الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج (طبعة 1429 هـ).
- [7] مبدأ الكهرو كيمياء (مجموعة).
- [10] أساسيات الكيمياء الفيزيائية، د. عبد العليم سلمان أبو المجد و د. فاطمة حافظ كمال محمد.
- [11] الكيمياء الكهربائية، د. عاطف خليفة؛ ماجيستر الكيمياء العضوية _ الباب الثامن.
- [15] أسس التحليل الدقيق، د. جمال الدين طنطاوي و د. نبيل منصور و د. عبد السلام مرعى و د. عبد السلام م و د. عواطف خميس؛ كلية الزراعة _ جامعة الاسكندرية.
- [16] مقدمة عن الأقطاب الغشائية الأيونية ion selective electrode ، أحمد فتحي.
- [17] الخصائص المهمة للإلكترودات.
- [18] الحركيات والكيمياء والكهربائية، د، عبد المجيد محمد الدباغ.
- [35] هاجر نصر ناصر .2015. تصنيع إلكترود جديد بغشاء PVC منتقي لأيون اللاتانيوم يعتمد عل معقد بار ألدهيد فينيل هيدرازون مع اللاتانيوم كمادة فعالة إلكتروكيميائيا، مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية، سلسلة العلوم الأساسية مح 37 , ع1 ص 33, 48 _ (2015).

المراجع باللغة الأجنبية:

- [2] Analytical Electrochemistry Scnd Edition. Joseph wang. Copyright 2000 wiley-vch.
- [3] Jornal of the electrochemical society interface. 2008 _ third edition by krishman rajeshwari.
- [4] p.w. hill, RH,petrucci M dion ، lamoureux ؛ chimie generale ,edition de nouveau pedagogique INE ,paris (2002) .
- [5] R.F lane، A.T hubbard، j. chem ,77(1973) 1401.
- [6] surface modified electrodes by k. p. suelland, A.G keenan department of chemistry university of miami FL33124 USA.
- [8] kerysa,G ota. K savinell R (2014). Components of electrochemical cells eneychoedia of applied electro ch.
- [9] Rabab salal ibrahim 5/7/2020 research gate. cairo university all about the electrovhemical cell and its diffrent types .
- [12] Electrochimie physique et analytique,Hubert H. Girault ; deuxième édition et augmentée.
- [13] Chemistry (pp.163.175). New York .springer.
- [14] Reference electrodes and partctice edited by dvid J.G. ives. George j. janz.

-
- [19] electrodes chimiquement modifiées application en electroanalyse. february 2018 ,
edition universitaires européennes ISBN :987_620_2_26574_4.
- [20] A.J heeger, AG. mac diarmid .H. shirakaw ,chemica . scripta .17.115(1981)120.
- [21] B.F watkins, J.R behling, E kariv et L.L. miller, J amer. chem.soc. 97(1975).
- [22] R. moses, L. wier et R. W. Murray, anal.chem. 47(1975)1882.
- [23] F. rreverchon, technique d'ingénieur, genie chimique des matériaux usines parie J5.
- [24] L. coche, UJF; corenoble (1989).
- [25] J.P evan. the electrochemistry of conducting polimers. Advances in electrochemical
science and engineering, L (1990)75.
- [26] I.M.F.DE. oliviera ;J.C moutet , S. hammar thibaunlt ; J. mater . chem ;2(1992)167 .
- [27] M. J, lain, D.pletcher ; electrochimica . acta ; 32(1987)109.
- [28] Christopher. A. brett; and ana maria oliveira brett, electrochemistry 92(29087)109.
- [29] G,bellot,s_desjarsins et J.lessad tetrabedrom ;lett ,25(1984)5347.
- [30] C.PA ndriex ;j.M.dunas bouchiat et J .M saveant ;j.electroanal.chem,87(1978)93.
- [31] KS.hwang, cW.lee, T.H. yoon, y.s.son jornal of power sources, 79, 255(1999)230.
- [32] Ni.wenbin ,degchao wang ,zhorgjie huang ,jianweu zhao ,cuoeng cui.materials
chemistry and physics 124,1151(2010)1154.
- [33] Ci.rios Emerson,v.Rosario.Adriane ;M.Q.mello,Regina et Liliana micaroui ; journal of
power sources ,163,1137(2007)1142.
- [34] R.K sharma, A.C Rastoji, S.B desu ; electrochimica acta, 53,7690(2008)7695.
-

الملخص:

تشتمل الأقطاب الكهربائية المعدلة كيميائياً (CMEs) على نهج حديث لأنظمة الأقطاب الكهربائية و الذي له مجموعة واسعة من التطبيقات الكهروكيميائية الأساسية , بما في ذلك العلاقة بين نقل الإلكترون غير المتجانس و التفاعل الكيميائي مع كيمياء سطح الإلكترود , و الظواهر الكهروستاتيكية في القطب , وظواهر النقل الإلكتروني و الأيوني في البوليميرات و تصميم الأجهزة و الأنظمة الكهروكيميائية للتطبيقات في الإستشعار الكيميائي و كذا تحويل الطاقة و تخزينها و الحماية من التآكل , و التركيبات الكهروضوئية بالمقارنة مع مفاهيم الأقطاب الكهربائية الأخرى .

فإن السمة المميزة ل CMEs هي أن فيلماً رقيقاً بشكل عام من مادة كيميائية محددة يتم ربطه أو تغليفه على سطح القطب لتزويد هذا القطب بالمواد الكيميائية والكهروكيميائية والضوئية الكهربائية والنقل وغيرها من الخصائص المرغوبة للفيلم ومصممة كيميائياً.

في هذا العمل حاولنا تحديد وتعريف المصطلحات الأكثر إستخداماً في المجال المتنامي ل CMEs ومجالات إستخدامه في البحوث المتطورة.

الكلمات الدالة: الكيمياء الكهربائية، الأقطاب الكهربائية، البوليميرات، الأقطاب الكهربائية المعدلة كيميائياً، التطبيقات الكهروكيميائية.

Summary:

Chemically modified electrodes (CMEs) comprise a relatively modern approach to electrode systems that finds utility in a wide spectrum of basic electrochemical investigations, including the relationship of heterogeneous electron transfer and chemical reactivity to electrode surface chemistry , electrostatic phenomena at electrode surfaces , and electron and ionic transport phenomena in polymers , and the design of electrochemical devices and systems for applications in chemical sensing , energy conversion and storage , corrosion protection, and electro-organic syntheses , compared with other electrode concepts in electrochemistry , the distinguishing feature of a CME is that a generally thin film of a selected chemical is bonded or coated onto the

electrode surface to endow the electrode with the chemical, electrochemical ,optical, electrical, transport ,and other desirable properties of the film in a rational, chemically designed manner

In this report, we have attempted to indentify and define the most widely used terminology in the growing field of CME_s, and areas of use in advanced research.

Key words: Electrochemistry, Electrodes, Polymers, Chemically modified electrodes, Electrochemical applications
