

قياس الـpH

497 كيم

د/ أسماء العثمان

نظرية الـpH

- ماهو الـpH؟
- مقياس الـpH في المحاليل المائية
- لماذا نقيس قيمة الـpH؟

أقطاب الـpH

- مبدأ القياس
- قطب الـpH الزجاجي المزدوج
- اختيار قطب الـpH الصحيح للتطبيق المناسب

تخزين وتنظيف الأقطاب

- الصيانة والتخزين
- التنظيف وإعادة التهيئة

التعديلات والقياسات

- المعايرة باستخدام محاليل المنظمة للـpH
- التعويض عن درجة الحرارة

المحاور الرئيسية

نظرية الـpH

- ماهو الـpH؟
- مقياس الـpH في المحاليل المائية
- لماذا نقيس قيمة الـpH؟

أقطاب الـpH

- مبدأ القياس
- قطب الـpH الزجاجي المزدوج
- اختيار قطب الـpH الصحيح للتطبيق المناسب

تخزين وتنظيف الأقطاب

- الصيانة والتخزين
- التنظيف وإعادة التهيئة

التعديلات والقياسات

- المعايرة باستخدام محاليل المنظمة للـpH
- التعويض عن درجة الحرارة

المحاور الرئيسية

ما هو الـpH؟

يعرف رمز pH بدرجة الحموضة أو بالقوة الهيدروجينية أو بالأُس الهيدروجيني، وهو القياس الذي يحدد ما إذا كان السائل قاعدياً أو حمضياً أو متعادلاً.

لماذا هو حمضي؟

الحمض

- مرير
- غير مستساغ
- غير صالح للشرب او للأكل في الغالب

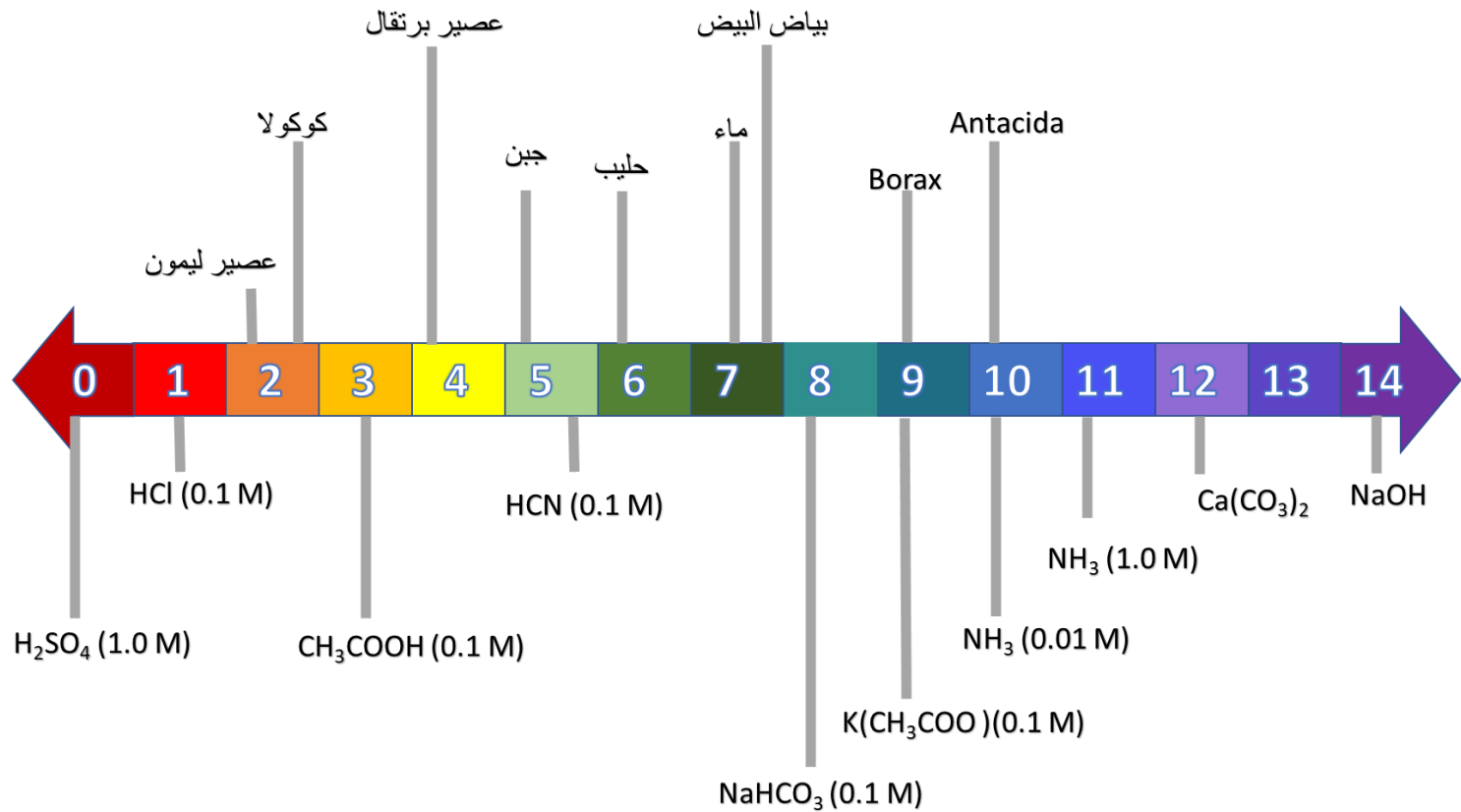
تتفكك الأحماض في الماء لتعطي أيونات الهيدروجين H^+ :

- $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ Hydrochloric acid
- $H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + 2SO_4^{2-}$ Sulfuric acid
- $HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$ Nitric acid
- $CH_3COOH \leftrightarrow H^+ + CH_3COO^-$ Acetic acid

درجة الحموضة تعتمد على وجود أيونات الهيدروجين.

مدى قياس الـpH: 0-14

أمثلة لبعض الطعمة، المشروبات، المنظفات، والكيمياويات



لماذا هو قاعدي؟

القاعدة

■ كاوية

■ صابونية الملمس

تتفكك القواعد في الماء لتعطي أيونات الهيدروجين OH^- :

- $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ Caustic soda
- $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ Ammonia
- $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ Carbonate

درجة القاعدية تعتمد على وجود أيونات الهيدروكسيل.

تعريف الـ pH

تعرف قيمة الأس الهيدروجيني pH بسالب لوغاريتم تركيز أيونات الهيدروجين، علماً بأنها قيمة دون وحدات.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

أي رقم يكتب بصيغة 10^x ، فان لوغاريتمها x

لذا تراكيز أيونات H^+ تعني:

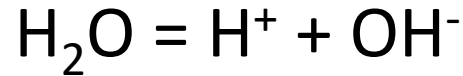
$$0.1 \text{ mol/L} = 10^{-1} \text{ mol/L} \rightarrow \text{pH} = 1$$

$$0.01 \text{ mol/L} = 10^{-2} \text{ mol/L} \rightarrow \text{pH} = 2$$

$$0.001 \text{ mol/L} = 10^{-3} \text{ mol/L} \rightarrow \text{pH} = 3$$

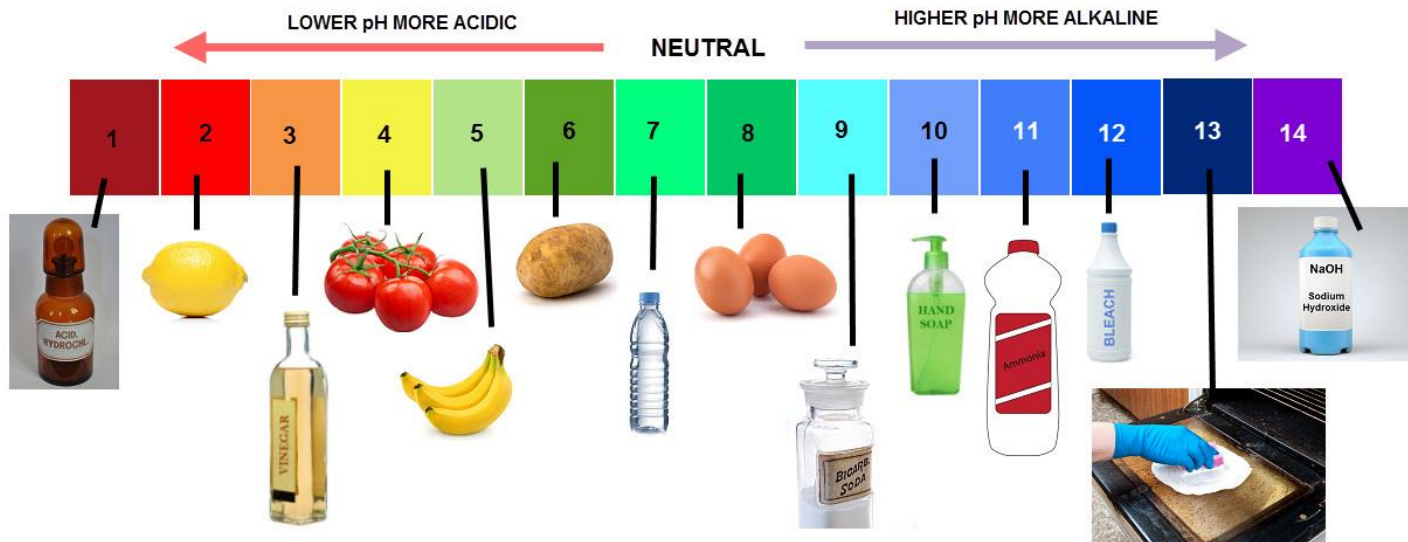
مدى الـ pH

تم قياس مدى الـ pH بواسطة تفكك الماء



نواتج ضرب هذه التراكيز للأيونات ثابتة

$$C_{\text{H}^+} \times C_{\text{OH}^-} = 10^{-14} \quad (25^\circ\text{C})$$



لماذا نقيس الـpH؟

- لإنتاج مواد محددة الخواص
- لإنتاج مواد بأقل تكلفة
- لتجنب المخاطر للإنسان، المواد، البيئة
- لاستكمال متطلبات التنظيمية
- لحماية الأجهزة والمعدات
- للحصول على معلومات جديدة، للبحث والتطوير

أين نقيس الـpH؟

- البيئة ومحطات تحلية المياه
- ماء الصنبور
- ماء المصانع
 - التبريد/ التسخين
 - عمليات الانتاج
- ماء الصرف الصحي
- العمليات الكيميائية
- المسابح
- محطات الطاقة النووية
- مصانع ال/أكولات والمشروبات
- مصانع الأدوية والتجميل
-

نظرية الـpH

- ماهو الـpH؟
- مقياس الـpH في المحاليل المائية
- لماذا نقيس قيمة الـpH؟

أقطاب الـpH

- مبدأ القياس
- قطب الـpH الزجاجي المزدوج
- اختيار قطب الـpH الصحيح للتطبيق المناسب

تخزين وتنظيف الأقطاب

- الصيانة والتخزين
- التنظيف وإعادة التهيئة

التعديلات والقياسات

- المعايرة باستخدام محاليل المنظمة للـpH
- التعويض عن درجة الحرارة

المحاور الرئيسية

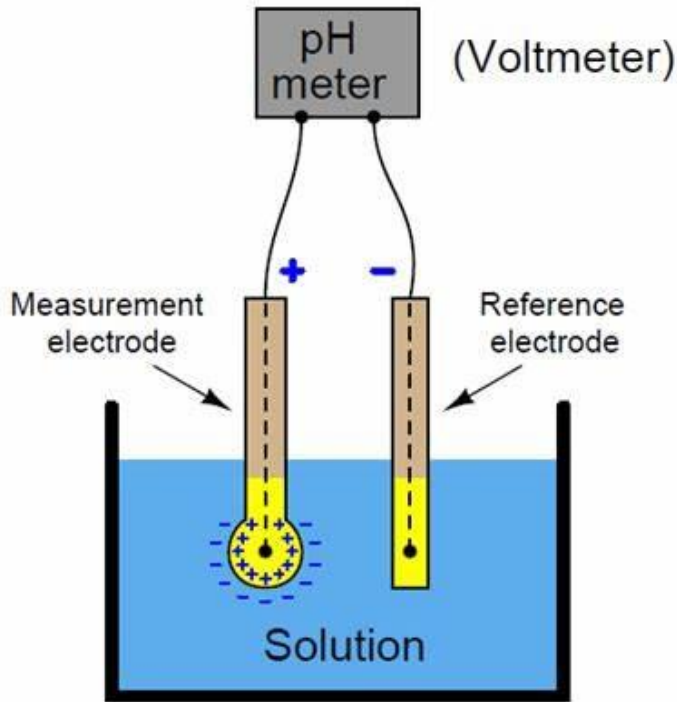
مبدأ قياس الـ pH

يقاس pH عن طريق فرق الجهد (potentiometry)

فنظام القياس يحتوي على:

قطب pH الزجاجي

قطب المرجع



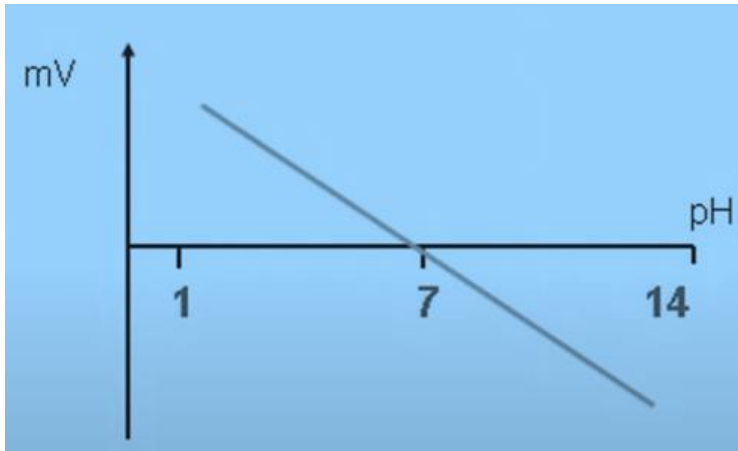
الفرق في الجهد بـ (mV) يقاس كالتالي

$$\Delta E = E_{\text{glass}} - E_{\text{reference}}$$

معادلة Nernst

$$E = E^{\circ} + 2.3 RT/F \cdot \log C_{H^+}$$

$$E = E^{\circ} - 2.3 RT/F \cdot pH$$



E الجهد المقاس

E° الجهد القياسي

R ثابت العام للغازات

T درجة الحرارة بالكالفن

F ثابت فاراداي

2.3 RT/F جهد Nernst (الميل)

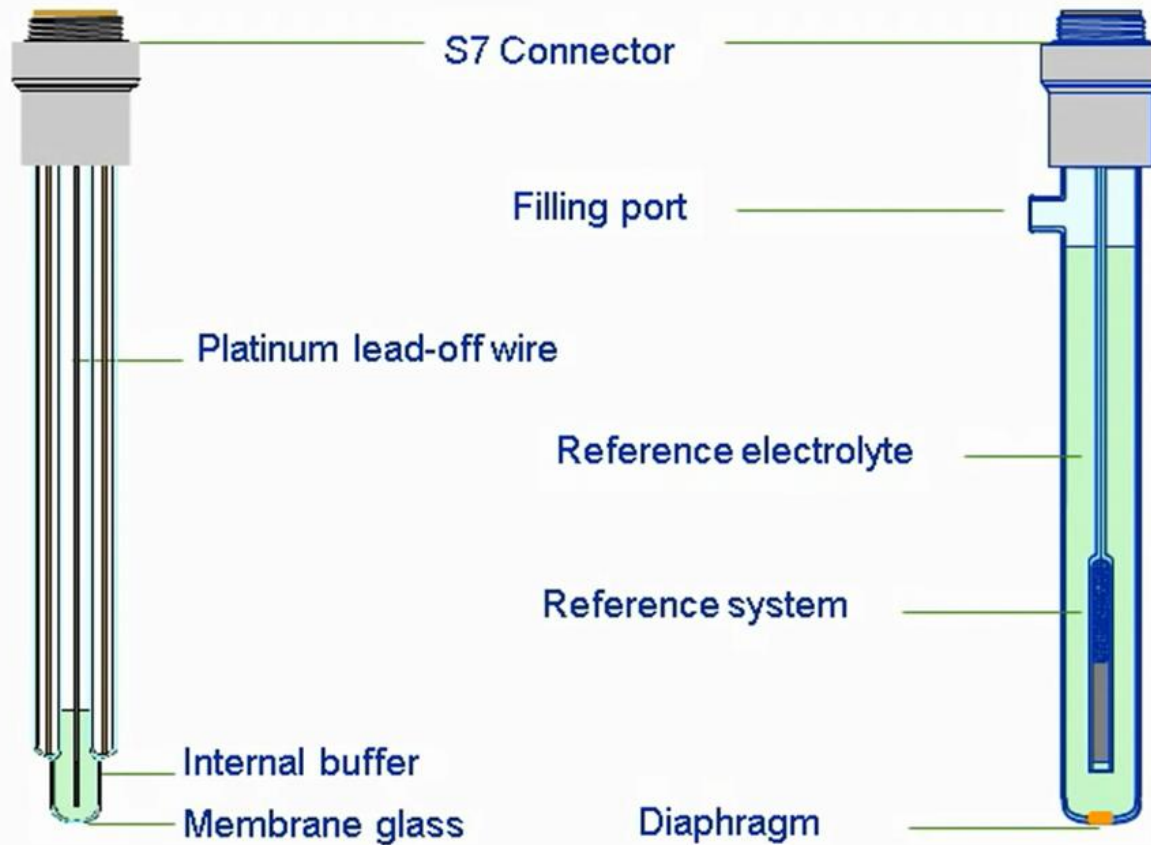
C_{H^+} تركيز أيونات H^+ بالمحلول

فرق الجهد لوحددة 1pH = 59.16 ميلي-فولت عند 25 م°

أقطاب الـ pH

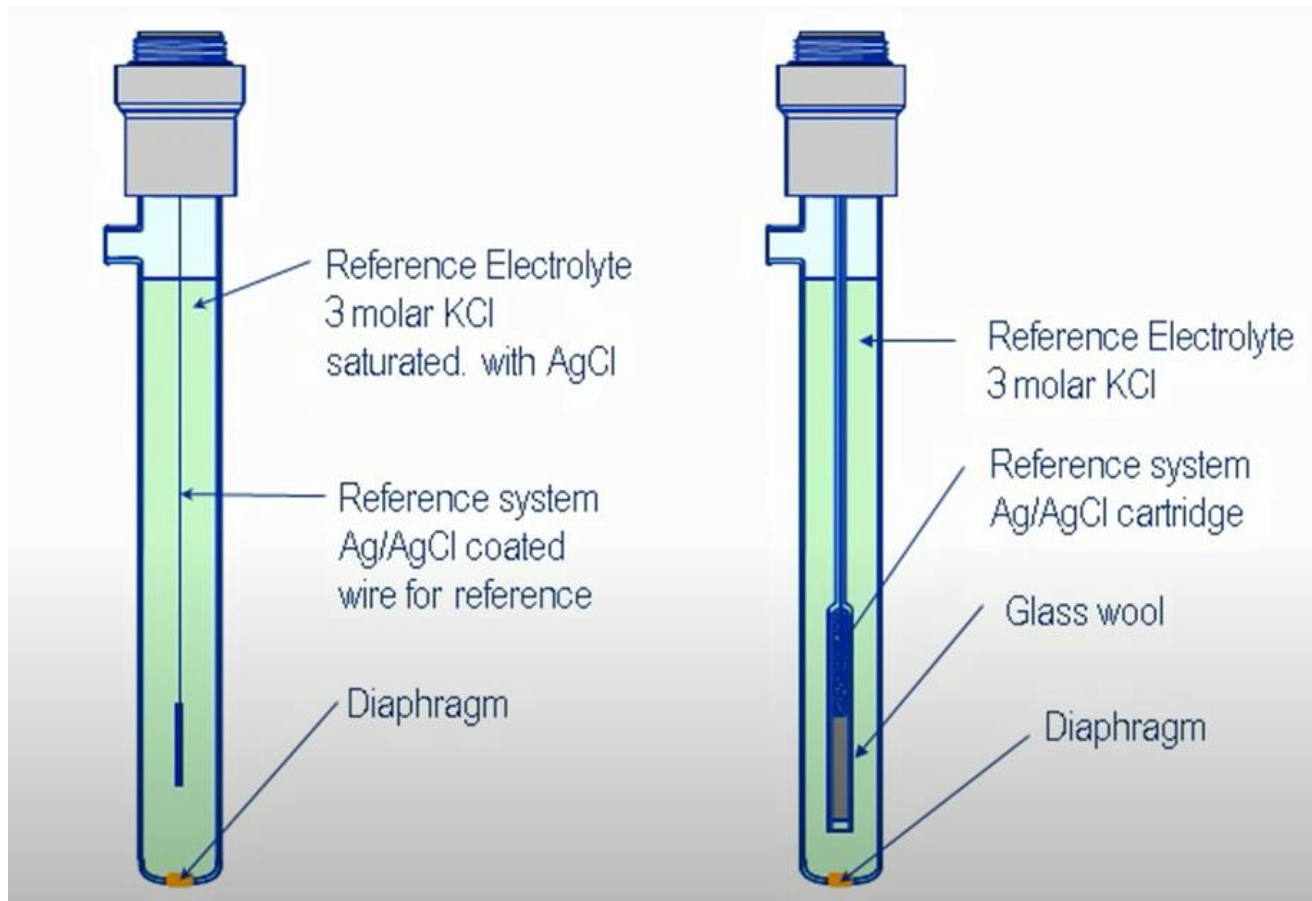
pH glass electrode

reference electrode



Reference Electrolyte
3 molar KCl saturated with AgCl

الأقطاب المرجعية



قطب الـ pH الزجاجي المزدوج

- Screw Cap, S7 or MultiPin head

- Refill opening, SafeLock™

- Reference electrolyte

- ARGENTHAL® Reference System

- Silver Ion Trap

- Ceramic junction

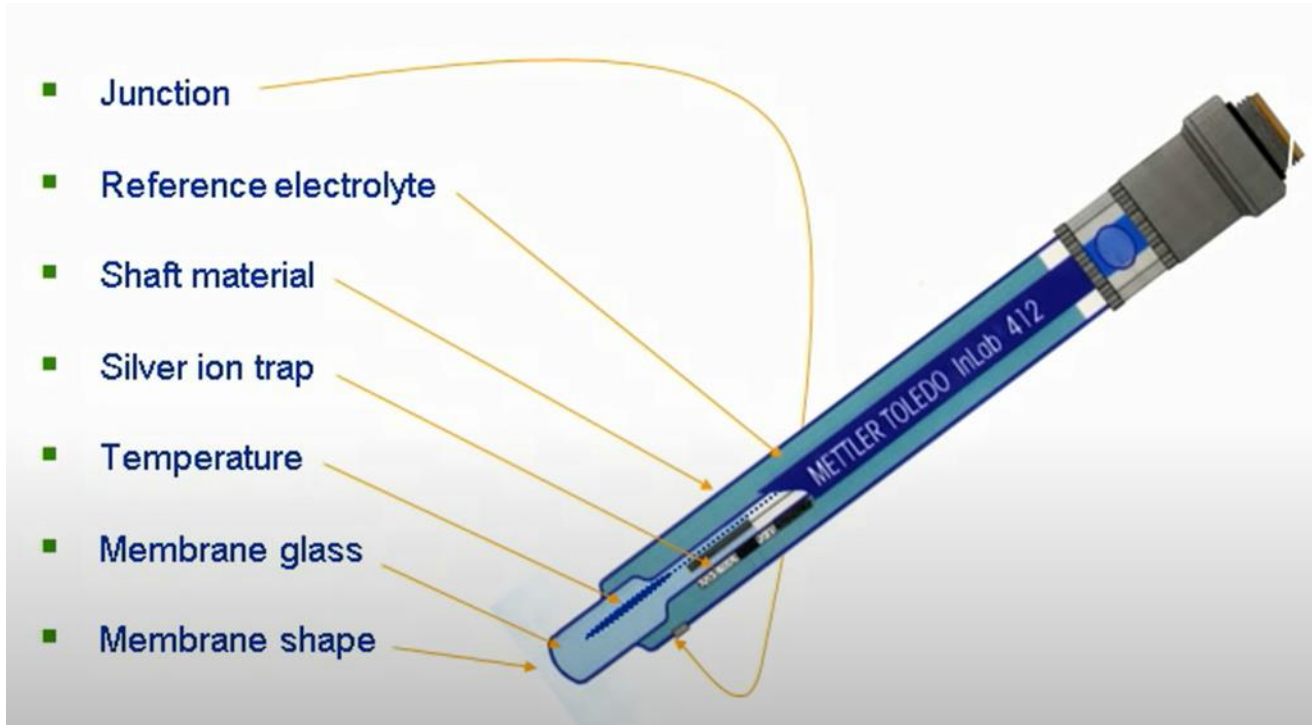
- Integrated temperature probe

- pH sensitive glass membrane



اختيار قطب الـ pH الصحيح

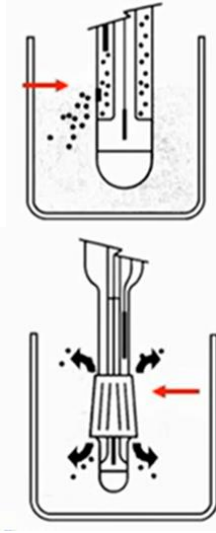
بعض النقاط الهامة التي يجب مراعاتها عن اختيار قطب الـ pH للعينة معينة



الأقطاب: أمثلة لـ Junctions

السيراميك

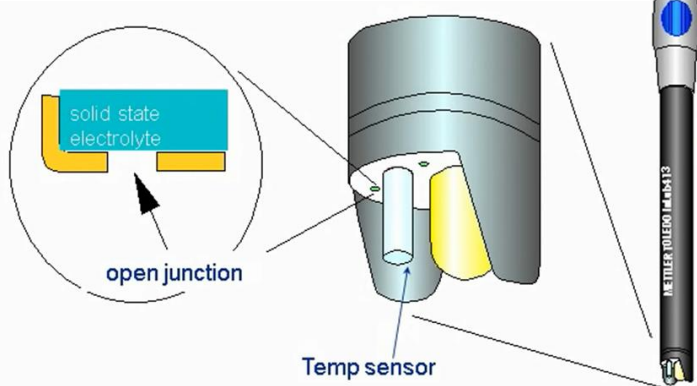
(frit) مصنوع من السيراميك، الارتباط حامل كيميائيا،
تدفق بطيء للاكتروليت تقريبا 1 مل/24 ساعة



الزجاج المطحون

الزجاج المطحون مع غطاء متحرك.

تدفق سريع للاكتروليت تقريبا 4 مل/24 ساعة



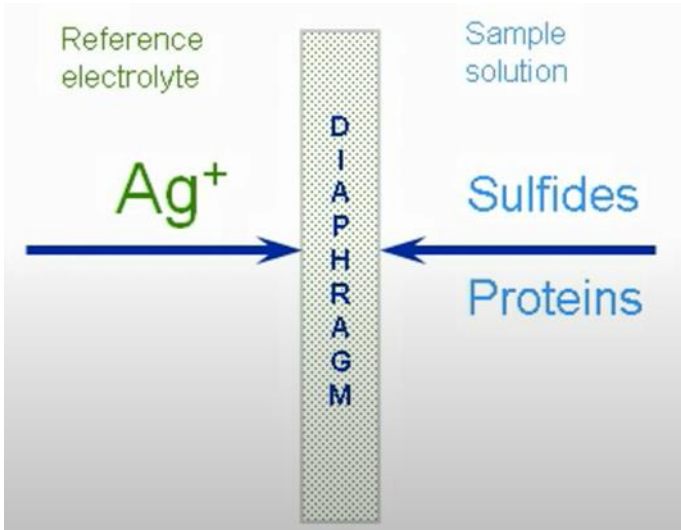
النظام المفتوح

بوليمر الكتروليت، للعينات الملوثة

ما السبب المحتمل الذي يجعل قراءة الـ pH غير ثابتة؟

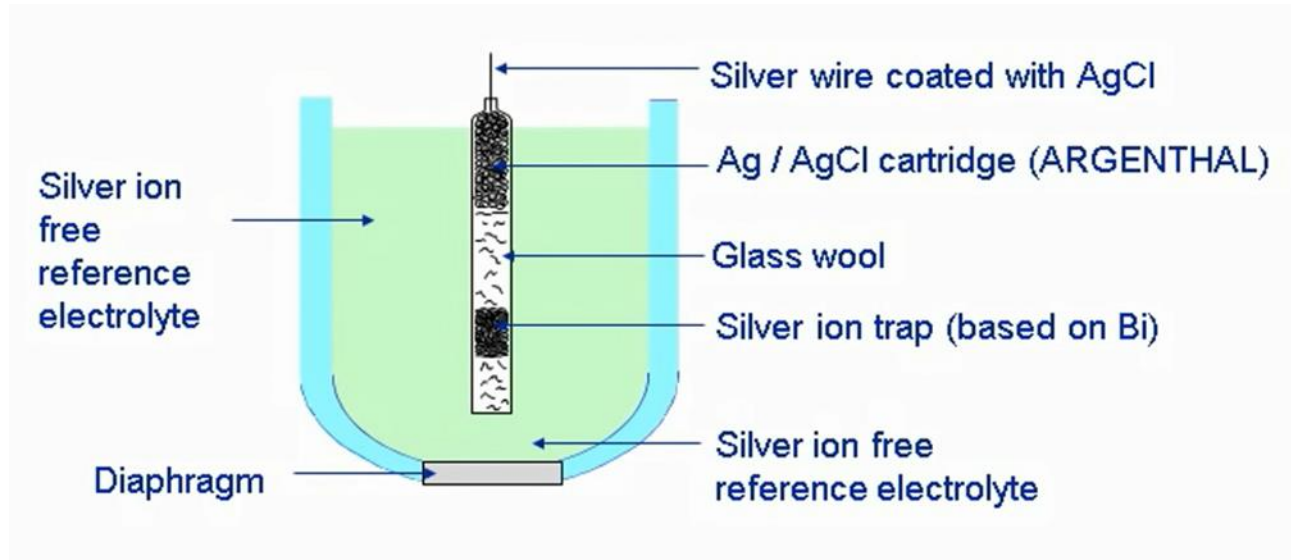
السبب الأول يرجع إلى تلوث الـ diaphragm

- المحاليل المحتوية على بروتينات
- المحاليل المحتوية على السلفايد
- المعلقات
- الزيوت



الأقطاب: Ag^+ trap

يستخدم للعينات التي تحتوي على الكلوريد أو السلفايد



لا ترسيب للـ $AgCl$ أو Ag_2S في الـ diaphragm

الأقطاب: الالكتروليت الداخلي

أنظمة قطب المرجع

ملاحظات	المزايا	الالكتروليت
يتطلب صيانة أقطاب قابلة للكسر	طويل العمر سريع الاستجابة دقيق أقصى قيم للـpH	السائل
استجابة بطيئة الالكتروليت غير قابل لإعادة التعبئة	قوي لا يحتاج للصيانة	الجل
استجابة بطيئة الالكتروليت غير قابل لإعادة التعبئة	لا يحتاج للصيانة لا يحدث انسداد للـ diaphragm (نظام مفتوح)	البوليمر

الأقطاب: مواد shaft

- الزجاج – قابل للكسر، لكن الكتروليت سائل
- بوليمر السلفون – قوي، شفاف، لا يستخدم للمذيبات العضوية
- ال-PEEK – قوي، أسود، لا يستخدم في المذيبات العضوية
- الايبوكسي – قوي، شفاف، لا يستخدم في المذيبات العضوية

السؤال: زجاج أم لا؟

الأقطاب: حساس الحرارة

هل تحتاج الأقطاب حساس حرارة؟

العلاقة بين درجة الحرارة والمقاومة الكهربائية

الأقطاب مع حساسات الحرارة أو الحساسات المفصولة

• Pt1000 (1000 Ohm@0°C)

• NTC 30kOhm (30 KOhm@25°C)

• في حالة عدم وجود حساس للحرارة – تدخل يدويا في المقياس

الأقطاب: شكل الغشاء

- Spherical – مقاوم للتراكيز العالية عند درجات حرارة منخفضة



- Hemispherical – احجام عينات صغيرة



- Cylindrical – مساحة سطحية عالية ومقاومة منخفضة



الأقطاب: شكل الغشاء

• Spear – puncture electrode – للأجبان واللحوم



• Micro – لأنابيب التفاعلات الصغيرة



• Flat – للأسطح المسطحة كالورق والبشرة



الاختيار الصحيح للقطب

• العينة

- صفاء العينة وثباتها
- مكونات العينة
- مدى الحرارة و-pH

• حجم الأوعية

- حجم العينة (ميكرو، تقريبا ميكرو، عادي)
- حجم الكأس (عادي، طويل، أنبوبة اختبار، وعاء صغير)

• تقنيات نوعية للقطب

- مخصصه ك نوع Junction، المواد، نوع الزجاج، وشكل الغشاء الحساس لل-pH

الاختيار الصحيح للقطب: العينة

• صفاء العينة وثباتها

- شفافة ← ceramic junction
- ملوثة ← open or sleeve junction

• مكونات العينة

- سائلة ← any junction
- مستحلب ← open junction
- لزجة ← sleeve junction
- معكروه/ معلق ← open or sleeve junction
- شبة صلبة ← puncture electrode
- صلبة/ سطح مسطح ← flat membrane

• مدى الحرارة و-pH

الاختيار الصحيح للقطب: العينة

• مكونات العينة

- منخفضة القوى الأيونية (ماء منزوع الأيونات ، معلق)
← membrane resistance ، bridge electrolyte ، triple diaphragm

- عالية القوى الأيونية (أحماض وقواعد مركزة)

← high alkali glass ، bridge electrolyte

- السالفيد، البروتين

← Ag⁺ trap ، open junction

- مذيب غير الماء

← sleeve diaphragm مع كلوريد الليثيوم الذائب في وسط عضوي

- حمض الهيدروفلوريك (Hydrofluoric electrode)

• مدى الحرارة (آلية أو يدوية)

• الـpH (مواد زجاجية مناسبة)



المحاور الرئيسية

نظرية الـpH

- ماهو الـpH؟
- مقياس الـpH في المحاليل المائية
- لماذا نقيس قيمة الـpH؟

أقطاب الـpH

- مبدأ القياس
- قطب الـpH الزجاجي المزدوج
- اختيار قطب الـpH الصحيح للتطبيق المناسب

تخزين وتنظيف الأقطاب

- الصيانة والتخزين
- التنظيف وإعادة التهيئة

التحسينات والقياسات

- المعايرة باستخدام محاليل المنظمة للـpH
- تعويض درجة الحرارة

تخزين الأقطاب

- يتم التخزين دائما في
- 3 مول/ لتر كلوريد البوتاسيوم
- محلول منظم pH 4 أو 7
- محلول مخفف من حمض الهيدروكلوريك (تقريبا 0.1 مول/ لتر)
- لا يخزن القطب في محلول مقطر او يترك جاف (سيتأثر الغشاء الحساس)
- عمر قصير
- غير جاهز للاستخدام يحتاج للتهيئة



صيانة الأقطاب: الالكتروليت المرجعي

- استبدال وإعادة تعبئة الالكتروليت المرجعي بشكل متكرر، مثلا كل 14 يوم.
- لا بد أن يكون مستوى الالكتروليت المرجعي أعلى من مستوى العينة
- لا بد أن من التخلص من الفقاعات الهوائية خلف junction عن طريق الرج افقيا
- أي الكتروليت؟
 - للمحاليل المائية 3 مول/ لتر كلوريد البوتاسيوم
 - للمحاليل اللامائية 1 مول/ لتر كلوريد الليثيوم في الايثانول
- اختبر نظامك اذ كنت لا تعلم
- اخلط 1 مل من العينة مع 1 مل من الالكتروليت
- اذ لم تتكون عكارة او راسب . فانت في السليم ☺

قياسات العينة في المحاليل الامائية

المحاليل اللامائية:

- حمض الخل، خليط الميثانول والايثانول...
- المعادن و الزيت، زيوت السليكون

- اقطاب مع sleeve diaphragm
- تهيئة الأقطاب في الماء بعد 5-10 عينات تهيئة القطب لمدة 5 دقائق
- بعد الاستخدام اليومي، يخزن القطب لليلة كاملة في محلول مخفف من كلوريد البوتاسيوم (3 مولار) للتهيئة والترطيب
- بعد تهيئة القطب لابد من معايرته مباشرة.

صيانة الأقطاب: التنظيف

- بعد كل قياس يغسل القطب بماء مقطر
- لا يمسح الغشاء الحساس للقطب أبدا بالمنديل الورقي



صيانة الأقطاب: التنظيف

تنظيف الـ diaphragm

- لمعالجة انسداد بـ $AgCl$ تستخدم المونيا المركزة
- لمعالجة انسداد بـ Ag_2S يستخدم محلول 8% thiourea في 0.1 مولار حمض الكلور
- لمعالجة انسداد بالبروتين يستخدم محلول 5% pepsin في 0.1 مولار حمض الكلور
- لمعالجة الانسداد بملوثات اخرى يتم في حمام الموجات الصوتية أو باستخدام محلول 0.1 مولار من حمض الكلور

المعالجة لمدة ساعة، تتبع بالغسل بماء مقطر، ومن ثم تجرى التعديلات المطلوب اجرائها للقرب

صيانة الأقطاب: التهيئة

- قطب جاف

التهيئة باستخدام محلول حمض الكلور 0.01 مولار خلال 12 ساعة

- قطب بدون مواصفات

يوضع القطب في محلول يحتوي على NH_4HF_2 لمدة 1-2 دقيقة لإعادة تنشيطه

بعد التهيئة يتبع بالغسل بماء مقطر، ومن ثم تجرى التعديلات المطلوب اجرائها للقطب

عمر قطب الـpH

- التخزين الحسن
- الصيانة الملائمة
- القياسات في المحاليل المائية
- مدى الـpH من 1-12

✓ عند درجات حرارة معتدلة تقريبا 1-3 سنوات

✓ عند 90 م ° تقريبا 3-9 اشهر

✓ عند 120 م ° تقريبا بضعة اسابيع

المحاور الرئيسية

نظرية الـpH

- ماهو الـpH؟
- مقياس الـpH في المحاليل المائية
- لماذا نقيس قيمة الـpH؟

أقطاب الـpH

- مبدأ القياس
- قطب الـpH الزجاجي المزدوج
- اختيار قطب الـpH الصحيح للتطبيق المناسب

تخزين وتنظيف الأقطاب

- الصيانة والتخزين
- التنظيف وإعادة التهيئة

التحسينات والقياسات

- المعايرة باستخدام محاليل المنظمة للـpH
- تعويض درجة الحرارة

دقة قياسات الـpH

على ماذا تعتمد دقة قياسات الـpH؟

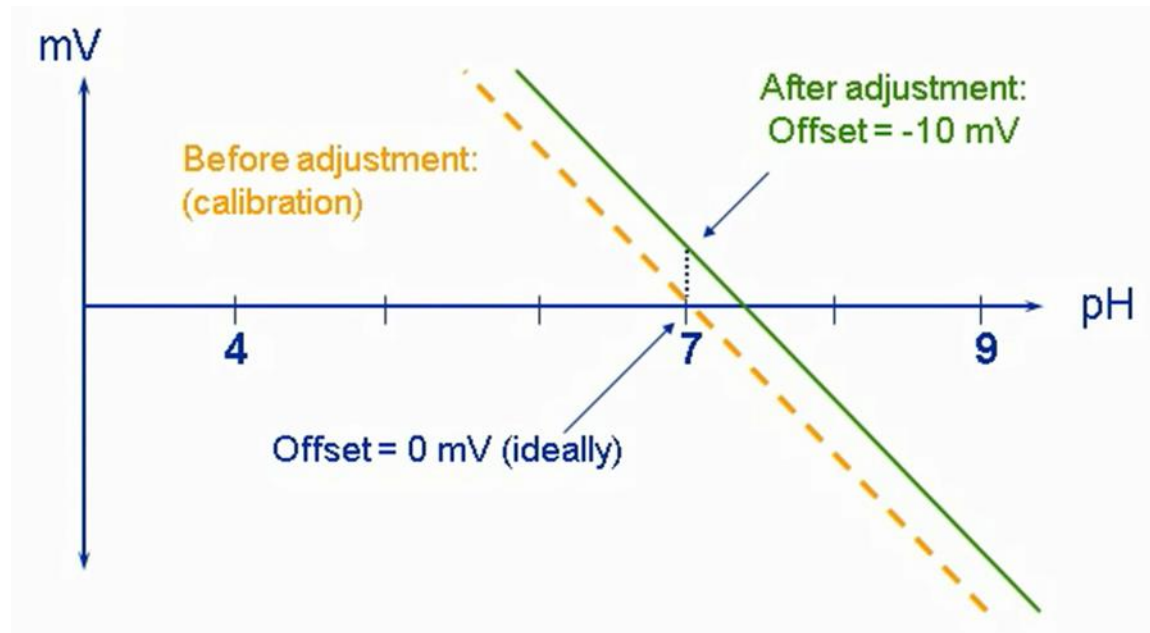
- المعايرة
 - عمليات القياس صحيحة ومتكررة
 - محاليل منظمة جديدة ودقيقة
- درجة الحرارة
 - الاختلاف بين المعايرة والقياسات
 - القياس والتحكم بدرجات الحرارة
- القطب
 - النوع الصحيح (الغشاء الزجاجي الصحيح)
 - الغشاء الحاجب (diaphragm) نظيف

الدقة الواقعية في المعامل للـ pH : ± 0.05

التعديلات

محلول منظم pH=7

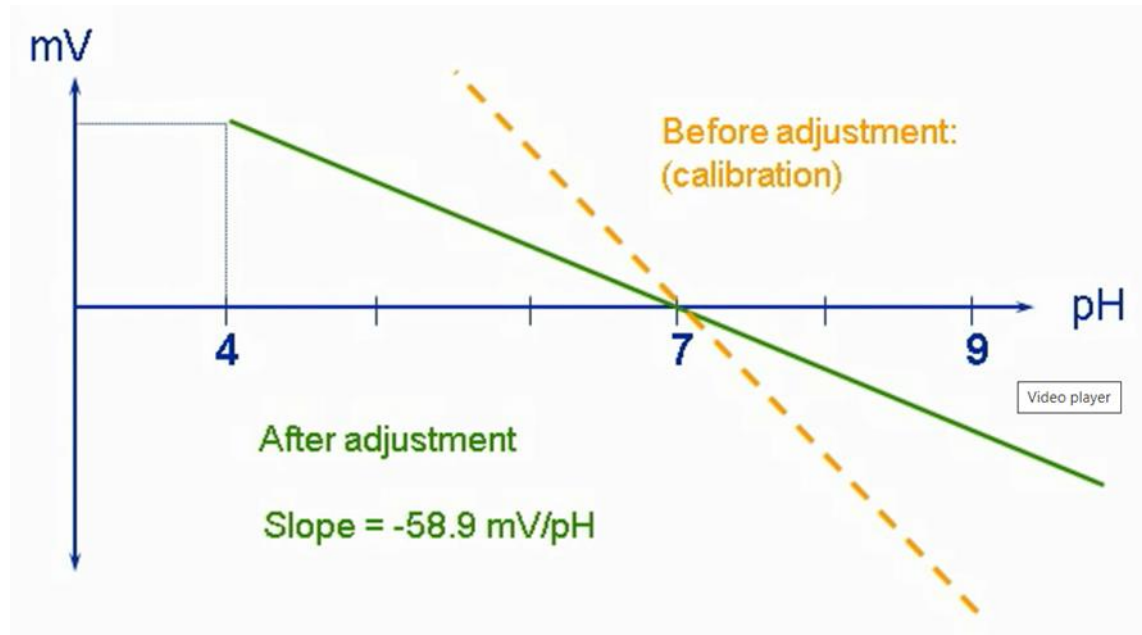
1- تعديل offset



التعديلات

محلول منظم pH=4.01

1- تعديل الميل



التعديلات

الظروف

- استخدام محلول منظم جديد
- استخدام المحلول المنظم لمرة واحدة فقط
- غير ذلك لا يمكن التأكيد على صحة القياس الخاص بالمحلول المنظم
- تنظيف القطب بعد عمليات القياس
- قياس درجة الحرارة

التعديلات

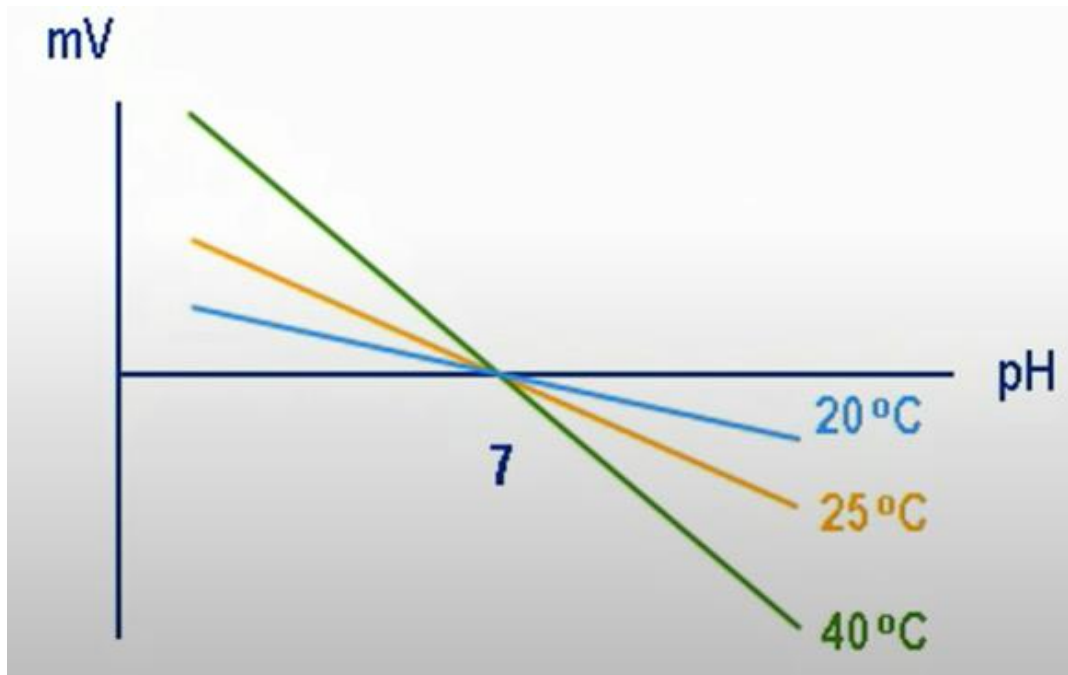
كم عدد المرات التي يحتاج بها القطب للتعديل؟

- اعتمادا على نوع العينة
- العينة الملوثة ، المحاليل اللامائية تحتاج للتقييس باستمرار
- اعتمادا على درجة الدقة المطلوبة
- للقياسات الدقيقة، التقييس على الأقل يوميا.
- اعتمادا على جودة القطب
- الأقطاب القديمة تحتاج للتقييس باستمرار
- بعد استبدال القطب
- بعد تنظيف الغشاء الحاجب المسدود
- بعد تخزين خاطئ لمدة طويلة

التعويض لدرجة الحرارة

ما هو تعويض لدرجة الحرارة في مقياس الـ pH؟
بناءً على المعادلة الرياضية لـ Nernst، الميل يعتمد على درجة الحرارة:

$$E = E^{\circ} - 2.3 \frac{RT}{F} \cdot \text{pH}$$



°C	Mv/pH
0	-54.2
10	-56.2
20	-58.2
25	-59.2
30	-60.1
40	-62.1
50	-64.1
60	-66.1
80	-70.1
90	-72.1
100	-74.0
110	-76.0

التعويض لدرجة الحرارة

- التعويض لدرجة الحرارة في مقياس الـ pH لا يمكن اجراءها:
 - قيم الـ pH لمحلول عند درجات حرارة مختلفة

pH @ 30 °C	pH @ 20 °C	العينة
3.00	3.00	HCl 0.001 mol/l
10.83	11.17	NaOH 0.001 mol/L
7.40	7.43	Phosphate buffer
7.84	7.84	TRIS buffer

- لكل محلول اعتماده الخاص على درجة الحرارة
- لا يمكن تعويض هذا التأثير بمقياس الـ pH

دائماً تقاس درجة الحرارة لكل قياس للـ pH

التعويض لدرجة الحرارة

ما الذي يعوض عنه مقياس pH؟

- مقياس الـpH أو المعايير لديه تعويض عن درجة الحرارة لميل قياسات القطب.
 - لا يوجد أي تعويض عن درجة الحرارة على قيمة الـpH للعينة نفسها.
 - استثناء: المحاليل المنظمة القياسية
- اعتماد درجة الحرارة للمحاليل المنظمة مخزن في مقياس الـpH او المعايير كما في بعض الحالات على سبيل المثال، ميتلر توليدو، ميرك، الخ.

فيديو يوضح طريقة استخدام جهاز pH

[Using a pH Meter – YouTube](#)

[Care and maintenance of pH electrodes - YouTube](#)

المرجع

[قياس الأس الهيدروجيني - دليل نظرية الأس الهيدروجيني
\(mt.com\)\)](#)