



اصول دستگاهی pH مترها_ مشکلات اندازه گیری ها و راه کارها

مقدمه:



شکل ۱. pH متر ساخت Beckman در سال ۱۹۳۴

در سال ۱۹۰۹ اندرسون برای اولین بار مفهوم pH را بصورت مدرن و امروزی بیان نمود و اثبات کرد که طبیعت فرایندهای آنزیمی به شدت به این پارامتر مرتبط است.

با آشکارتر شدن جایگاه این پارامتر در پروسه‌های شیمی، تلاش‌های متعددی برای ساخت دستگاهی برای اندازه‌گیری آن در نقاط مختلف دنیا صورت گرفت تا در نهایت در ۱۹۳۴ آرنولد بکمن (Arnold Beckman) دستگاهی را بر مبنای روش پتانسیومتری ارائه نمود (شکل ۱) که توانست برای اولین بار نظر دانشمندان و کاربران مختلف را جلب نماید. با فراگیر شدن استفاده از pH مترها، مشکلات عملی استفاده از آنها نیز در نمونه‌های مختلف آشکار گردید و همین موضوع دست مایه‌ای شد تا سازندگان مختلف

در دنیا به ارائه راه کارها و تکنولوژی‌های مختلفی بپردازند که نتیجه آن تنوع

زیاد الکترودها و دستگاه‌های امروزی در حوزه اندازه‌گیری pH می‌باشد. در این مطلب سعی می‌نماییم تا با بحث پیرامون موضوعات کاربردی زیر به انتخاب و بهره‌برداری صحیح از یک pH متر مناسب در آزمایشگاه‌های مختلف کمک نمائیم:

○ اصول دستگاهی و اندازه‌گیری

○ مشکلات اندازه‌گیری و راه کارهای آن

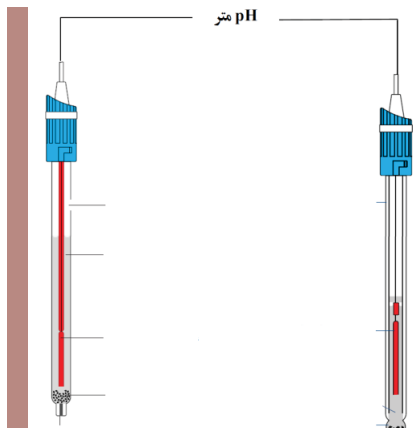
○ کالیبراسیون، صحنه‌گذاری، سرویس و نگهداری

در این شماره از نشریه به توضیح دو مورد اول خواهیم پرداخت و در شماره بعدی مباحث کالیبراسیون، صحنه‌گذاری، سرویس و نگهداری مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

اصول دستگاهی و اندازه‌گیری

اصول اولیه pH متر مشابه یک دستگاه ولت متر است که از یک پتانسیومتر، الکتروود نشانگر و الکتروود مرجع تشکیل شده است. شکل ۲ بطور شماتیک یک دستگاه pH متر و اجزای سازنده آن را نشان می‌دهد. امروزه برای بیشتر کاربردهای معمول دو الکتروود نشانگر و مرجع را در یکدیگر ادغام و داخل یک پوسته قرار می‌دهند. در این حالت کاربر فقط یک سنسور را به کار می‌گیرد. این نوع الکتروودها را Combined Electrodes می‌نامند.

شکل ۳ حباب حساس در یک الکتروود Combined را نشان می‌دهد. همانطور که می‌دانیم هر چه pH نمونه کمتر باشد، میزان یون‌های هیدرونیوم بیشتری



شکل ۲. شماتیک pH متر با الکتروود نشانگر و الکتروود مرجع

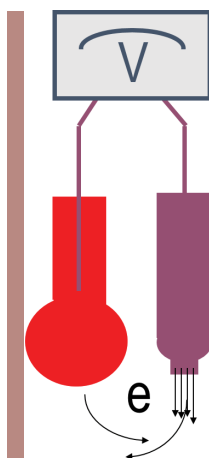
دکتر علیرضا صبوری
مدیر تحقیق و توسعه

صنایع شیمیائی دکتر مجلی



شکل ۳. نحوه ایجاد پتانسیل در یک حباب حساس در یک الکتروود Combined

نیز به بخش خارجی آن متصل خواهد شد. از این رو به دلیل اختلاف میزان یونهای هیدرونیوم (H^+) جذب شده در دو طرف غشاء، جدائی بار مثبت اتفاق می افتد که ایجاد یک پتانسیل الکتریکی می نماید. در نهایت این پتانسیل توسط دستگاه اندازه گیری و با استفاده منحنی کالیبراسیون بصورت pH نمایش داده می شود. از نقطه نظر الکترونیک، برای هر اندازه گیری الکترونیکی می بایست یک مدار بسته بین همه اجزا ایجاد شود که این مهم یکی از وظایف الکتروود مرجع می باشد.



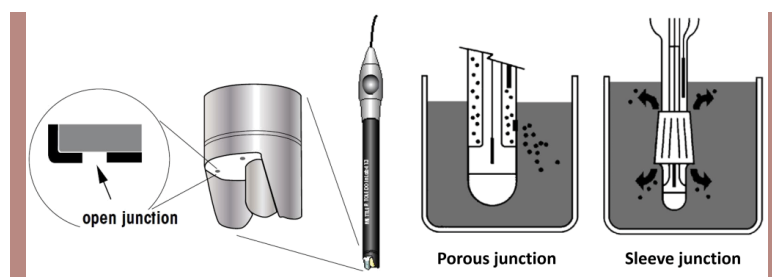
شکل ۴.

شکل ۴ بصورت شماتیک چگونگی بسته شدن مدار را در اندازه گیری pH نشان می دهد. در داخل بخش مرجع سنسور pH یک الکتروولیت پرکننده مانند ژل یا محلول اشباع KCl وجود دارد که در هنگام اندازه گیری تراوش آن به داخل محلول نمونه باعث تکمیل و بسته شدن مدار اندازه گیری می شود. این تراوش از یک روزنه مخصوص به نام پل نمکی (Salt Bridge) صورت می گیرد و بسته به اینکه نمونه چه ویژگی هایی داشته باشد ساختار روزنه و سرعت خروج الکتروولیت از آن می بایست به دقت انتخاب گردند. پل های نمکی معمولاً در دو مدل ۱- پل های نمکی پر شده با مواد متخلخل (Porous junction) یا ۲- پل های نمکی بدون مواد متخلخل (Open junction) ساخته می شوند:

۱- پل های نمکی پر شده با مواد متخلخل (Porous Junction): در این پل ها الکتروولیت درونی از طریق یک قطعه متخلخل (معمولاً از جنس سرامیک، مواد پلیمری و یاسایر مواد می باشند) وارد نمونه می گردد. این قطعات می توانند بصورت پین (Porous Pin Junction) یا حلقه (Porous Annular Junction) ساخته شوند.

۲- پل های نمکی بدون مواد متخلخل (Open Junction): در این پل ها الکتروولیت از طریق یک روزنه بطور مستقیم به داخل نمونه جریان دارد. گاه این روزنه با یک غلاف پوشیده می شود که در این صورت به آنها در اصطلاح پل های نمکی Sleeve Junction اطلاق می گردد.

همچنین شکل ۵ برخی از انواع پل های نمکی رایج در طراحی سنسورهای pH را نشان می دهد.



شکل ۵. پل های نمکی رایج در ساخت الکتروودهای pH

در یک تقسیم بندی دیگر اگر بتوان الکتروولیت بخش مرجع را پس از خالی شدن مجدداً پر نمود آن الکتروود را Refillable می نامند. این دسته الکتروودها در صورتیکه سایر قسمت های آن آسیب ندیده باشند تا سال ها قابل استفاده هستند. دسته دیگری از الکتروودهای pH که Non-Refillable نامیده می شوند، پس از خالی شدن الکتروولیت داخلی، دیگر قابل پر شدن نیستند و لذا می بایست پس از اتمام الکتروولیت کل الکتروود را تعویض نمود. این قبیل الکتروودها عموماً برای مصارف پرتابل و صحرایی بسیار مناسب هستند و معمولاً طول عمری بین ۶ تا ۱۸ ماه دارند.

اندازه‌گیری pH در محیط‌های مختلف - مشکلات و راه کارها

در ادامه به بررسی مشکلات اندازه‌گیری pH در نمونه‌های مختلف و معرفی الکتروود متناسب برای هر محیط اندازه‌گیری می‌پردازیم پیشنهاد گردد:



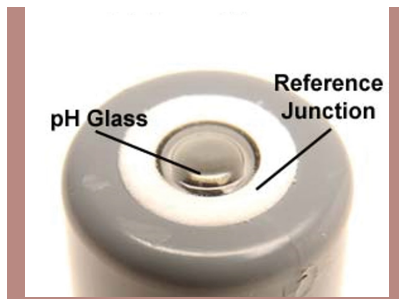
شکل ۶. الکتروود دارای Annular Junction با سرعت زیاد خروج الکتروولیت مخصوص آب‌های خالص

۱- اندازه‌گیری pH در نمونه‌های آب‌های خالص

آب‌های خالص دامنه وسیعی از نمونه‌ها را در بر می‌گیرد: آب مقطر، دیونیزه، آب‌های صنعتی، خوراک بویلر، آب باران و غیره. این نمونه‌ها قدرت یونی کم و در نتیجه هدایت کمی دارند. این نمونه‌ها بصورت آنتن عمل می‌کنند و باعث پاسخی نویزدار در الکتروود می‌گردند. اندازه‌گیری pH در نمونه آب‌های خالص معمولاً با مشکلاتی چون پاسخ آهسته و غیر تکرار پذیر، تغییر در پاسخ با گذشت زمان روبرو می‌باشد. همچنین مشکل بعدی در این نمونه‌ها اختلاف بافت یونی بین نمونه‌ها و بافرهای کالیبراسیون است. بعد از کالیبره کردن با بافرهای با قدرت یونی زیاد، اندازه‌گیری نمونه با قدرت یونی کم می‌تواند با زمان پایداری طولانی همراه باشد. همچنین بدلیل استفاده از سرعت نسبتاً زیاد جریان پل نمکی امکان آلوده شدن نمونه وجود دارد که در این مواقع از پل‌های نمکی حلقوی استفاده می‌گردد.

۲- اندازه‌گیری pH در جامدات و سطوح

سطوح تخت مانند پنیر و کاغذ در گذشته به عنوان نمونه‌های مشکل در اندازه‌گیری pH محسوب می‌شدند. از مشکلات عمده اندازه‌گیری pH در جامدات و سطوح شکل کروی حباب الکتروود در این نمونه‌ها است که امروزه الکتروودهایی با حباب حساس تخت ارائه شده‌اند که این مشکلات را مرتفع ساخته‌اند.



شکل ۷. الکتروودهای دارای Annular junction و حباب تخت مخصوص جامدات و سطوح

۳- اندازه‌گیری pH در کلونیدها، سوسپانسیون‌ها و لجن‌ها

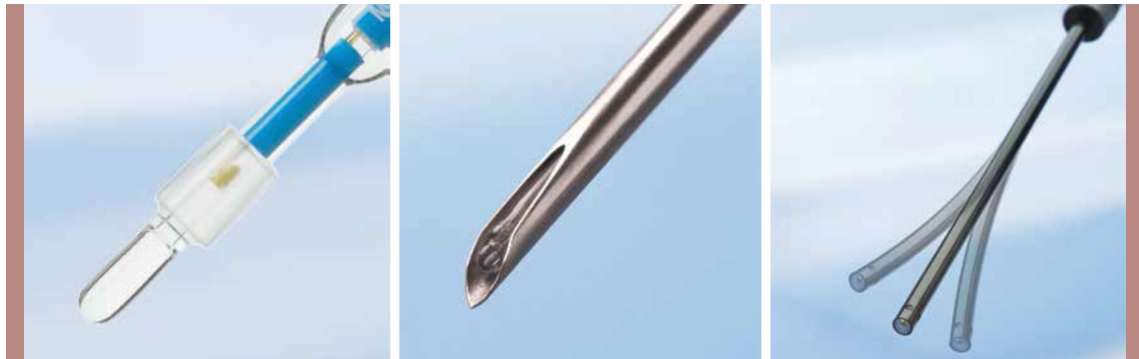
از مشکلات عمده در اندازه‌گیری pH در نمونه‌های کلونیدی و سوسپانسیون‌ها می‌توان به پاسخ آهسته و اشتباه، تغییر پاسخ با گذشت زمان اشاره نمود. از آنجاییکه اغلب مشکلات به علت بسته شدن پل نمکی بوجود می‌آیند. استفاده از الکتروودهای دارای پل نمکی متخلخل به دلیل گرفتگی‌های فیزیکی کاربران را دچار مشکل خواهد نمود. از این رو استفاده از سنسورهایی با پل نمکی Sleeve junction به دلیل عدم گرفتگی در این محیط‌های پیچیده بطور اکید توصیه می‌گردد.

۴- اندازه‌گیری pH در امولسیون‌ها و محلول‌های با چربی و روغن زیاد

مشکلات معمول در اندازه‌گیری pH در امولسیون‌ها و محلول‌های چرب زمان پاسخگویی طولانی، تغییرات در طول اندازه‌گیری، نتایج با تکثیرپذیری کم و فرسودگی الکتروود می‌باشد. دو مشکل اول غالباً در اثر انسداد پل نمکی حاصل می‌شوند از این رو پل‌های نمکی Sleeve junction و Open Junction برای مرتفع کردن این مشکلات پیشنهاد می‌شوند. پوشیدگی سطح الکتروود یا برهمکنش آن با شوبنده‌ها باعث نتایجی با تکثیرپذیری کم و فرسودگی الکتروود می‌شود که استفاده از محلول‌های نگهداری مناسب می‌تواند باعث مرتفع شدن این مشکلات گردد.

۵- اندازه‌گیری pH در نمونه‌های ویسکوز و غلیظ

هم زدن دشوار، انتقال از یک نمونه به نمونه دیگر و شکستن الکتروود از مشکلات معمول اندازه‌گیری pH در نمونه‌های ویسکوز و غلیظ می‌باشد. معمولاً مشکل هم زدن اجتناب ناپذیر است. در صورتیکه نتوان نمونه را هم زد، بهتر است بافرهای کالیبراسیون نیز هم زده نشوند. در این حالت زمان پاسخ نیز طولانی‌تر می‌شود. در این نمونه‌ها معمولاً از الکتروود با بدنه اپوکسی استفاده می‌شود. در این نمونه‌ها هرچند با استفاده از سنسورهایی با پل نمکی Sleeve junction شستشوی الکتروودها آسان خواهد بود اما معمولاً در این نمونه‌ها استفاده از سنسورهایی با پل نمکی Open junction بطور اکید توصیه می‌گردد.



الکتروده pH با پل نمکی Sleeve مناسب نمونه‌های کلونیدی، شیر، خامه و رنگ

الکتروده pH با ساختاری ویژه برای نمونه‌هایی به کوچکی ۵ میکرولیتر

الکتروده با بدنه منعطف مخصوص نمونه‌های بسیار ویسکوز

۶- اندازه گیری pH در نمونه های غیر آبی

از مشکلات معمول در این نمونه ها برای اندازه گیری pH می‌توان به قرائت غیر پایدار، پاسخگویی آهسته و خطا در اندازه‌گیری اشاره نمود. قرائت‌های غیر پایدار بطور معمول به دلیل هدایت الکتریکی بسیار پائین محلول‌های غیر آبی ایجاد می‌شود. الکترودهای مناسب این محیط‌ها عموماً دارای حباب حساس با مقاومت پائین هستند. از طرف دیگر الکترولیت بخش الکتروده مرجع به جای KCl از نوع LiCl انتخاب می‌گردد. اضافه نمودن مقدار کمی نمک خنثی (مانند نمک‌های آمونیوم نوع چهارم) به نمونه می‌تواند به بهبود اندازه‌گیری کمک نماید. زمان پاسخ طولانی مربوط به از دست رفتن آب از حباب شیشه‌ای حساس در محیط غیر آبی می‌باشد. از این رو پیشنهاد می‌گردد الکتروده بطور متناوب در یک بافر قرار داده شود تا این پدیده به حداقل برسد. همچنین چسبیدن مولکول‌های نمونه به حباب شیشه‌ای از عوامل ایجاد خطای رایج در این اندازه‌گیری می‌باشد که برای حل این مشکل باید قبل از هر گونه اندازه‌گیری الکتروده با یک حلال آلی مانند استون شستشو شود و سپس در محلول نگهداری الکتروده خیسانده شود، بنابراین الکتروده Double Junction به دلیل ایجاد یک جریان ثابت در خروج الکترولیت و کاهش آلودگی به عنوان الکتروده مناسب برای اندازه گیری pH در نمونه‌های غیر آبی، پیشنهاد می‌گردد.

۷- اندازه گیری pH در محیط‌های دارای پروتئین، سولفید، Tris

اندازه گیری pH در این محیط‌ها با مشکلاتی چون گرفتگی پل نمکی به دلیل رسوب نقره رو برو می‌باشد. یونهای نقره موجود در الکترولیت درونی با سولفید، پروتئین و Tris ایجاد رسوب کرده و به سرعت پل نمکی مسدود می‌شود که باعث خطا در اندازه‌گیری و در طولانی مدت موجب خرابی آن می‌گردد. استفاده از سنسورهای pH با الکتروده مرجع غیر Ag/AgCl مانند کالومل، الکتروده مرجع محافظت شده و نیز پل‌های نمکی Open junction برای این نوع نمونه‌ها توصیه می‌گردد. شایان ذکر است Tris مولکولی است با فرمول $C_4H_{11}NO_3$ که برای ساخت بافرها در بیوشیمی و مطالعات مولکولی مورد استفاده قرار می‌گیرد.