



آزمایشگاه

موضوع: پتانسیومتری و pH متری

آرش اکبری نوشاد

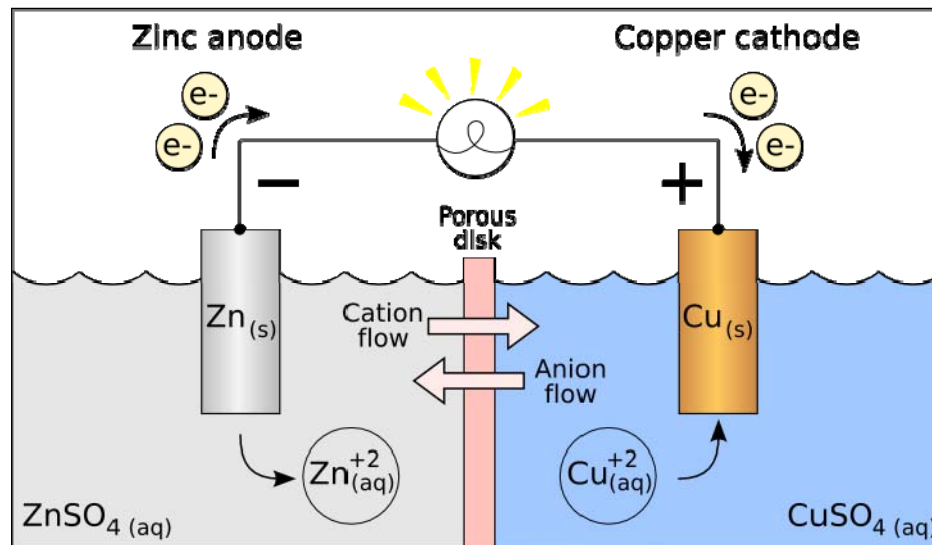
بهار ۱۳۸۸

پتانسیومتری (Potentiometry)

روش‌های پتانسیومتری تجزیه بر اساس اندازه‌گیری پتانسیل سلول‌های الکتروشیمیایی در غیاب جریان‌های قابل توجه می‌باشد. گرچه از آغاز قرن بیستم، تکنیک‌های پتانسیومتری برای تشخیص نقاط پایانی در روش‌های تیتراسیون تجزیه‌ای به کار گرفته شده‌اند.

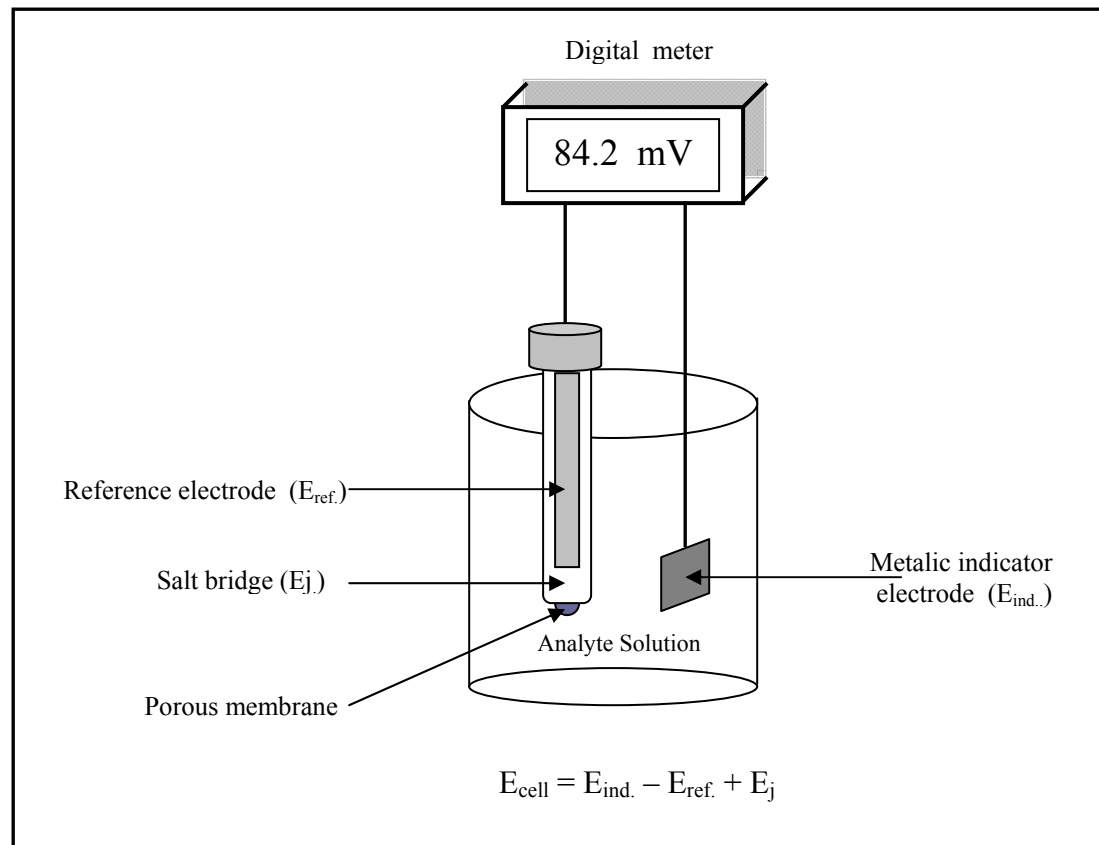
با این حال در روش‌های جدیدتر، غلظت یون‌ها به طور مستقیم از پتانسیل یک الکتروود غشایی یون‌گزین (Ion-selective membrane Electrodes) به دست می‌آید. این گونه الکتروودها به طور نسبی عاری از مزاحم (Interferences) بوده و وسیله راحت و سریع را برای تخمین کمی تعداد بیشماری از آنیون‌ها و کاتیون‌ها در اختیار می‌گذارد.

وسایل لازم برای پتانسیومتری ساده (Simple) و ارزان (Inexpensive) است و عبارت از یک الکتروود مرجع (Reference) یک الکتروود نشان‌دهنده (Indicator) و یک وسیله اندازه‌گیری پتانسیل (Potential-measuring device) می‌باشد.

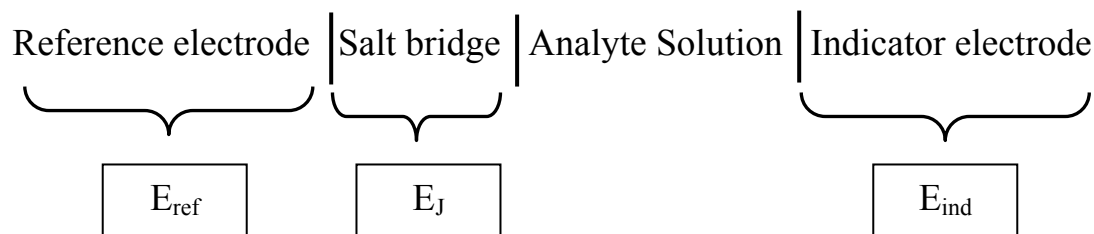


اصول کلی General Principles

همانطوریکه می دانیم در اندازه گیری های الکتروشیمیایی تنها می توان پتانسیل نسبی پیل را اندازه گیری نمود و هیچ روشی برای تعیین قدر مطلق پتانسیل یک الکتروود وجود ندارد؛ زیرا تمام وسایل اندازه گیری ولتاژ، تنها اختلاف پتانسیل را تعیین می کنند. البته این مسئله مشکل جدی نیست زیرا پتانسیل های نسبی نیم سل ها که نسبت به یک الکتروود مرجع مشترک اندازه گیری می شود نیز به همان اندازه سودمند هستند. برای به دست آوردن فهرست مفیدی از پتانسیل های نسبی الکتروودها یا نیم سل ها لازم است الکترووی مرجع دقیقاً تعریف شده ای وجود داشته باشد که مورد پذیرش تمام جامعه شیمیدان ها قرار گیرد. الکتروود هیدروژن استاندارد (SHE) و یا الکتروود هیدروژن نرمال (NHE) یک چنین سلولی است.



سل نشان داده در شکل به صورت زیر نوشته می شود.



$$E_{Cell} = E_{ind (Cathod)} - E_{ref (Anode)} + E_J$$

اندازه گیری pH

منفی لگاریتم فعالیت یون های H^+ در یک محلول pH نامیده می شود. جهت تعیین pH از شناساگرهای رنگین (Indicators) و یا خاصیت رسانش الکتریکی (Electrical Conduction) محلول استفاده می شود. با سنجش pH، خاصیت اسیدی و یا بازی نمونه مورد نظر مشخص می شود. نمونه های دارای pH بالاتر از 7 قلیایی، و نمونه های دارای pH کمتر از 7 اسیدی هستند. همانطوریکه می دانیم آب به مقدار بسیار کم یونیزه می شود.



با استفاده از قانون اثر غلظت و با ثابت فرض کردن غلظت آب خواهیم داشت:

$$K_{H_2O} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

$$C_M = \frac{n}{V} = \frac{m/M}{V} = \frac{1000 \text{ g} / 18 \text{ g/mol}}{1 \text{ L}} = 55.5 \text{ mol/L}$$

$$[H^+][OH^-] = K \cdot [H_2O] = 10^{-14}$$

$$[H^+][OH^-] = K_w = 10^{-14}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

و چون مقدار یون‌های $[\text{H}^+]$ و $[\text{OH}^-]$ حاصل از تجزیه جزئی آب برابر است، داریم:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = -\log f [\text{H}^+] = -\log 10^{-7} = 7$$

البته یونیزاسیون آب به دما وابسته است و در 100°C به بالاترین میزان می‌رسد به طوری که غلظت $[\text{H}^+]$ برابر 10^{-6} و بنابراین pH به عدد ۶ کاهش خواهد یافت. به عبارتی افزایش دما موجب کاهش pH البته به مقدار جزئی می‌شود؛ چراکه تفکیک پیوند پدیده‌ای است که انرژی مصرف می‌کند.

• الکترودهای pH

متداول‌ترین ابزار پتانسیومتری (Potentiometer)، الکترودهای pH هستند. این الکترودها به طور گسترده برای اندازه‌گیری‌های pH در دهه‌های گوناگون به کار رفته‌اند. موفقیت چشمگیر آن، به کارایی تجزیه‌ای برجسته آن و به‌عبارتی در ویژگی‌های زیر نهفته است:

- برگزیدگی بی‌نهایت زیاد آن برای یون‌های هیدروژن
- گستره پاسخدهی به طور چشمگیر گسترده
- پاسخدهی سریع و پایدار

الکترودهای شیشه‌ای pH با آرایش و اندازه‌های گوناگون، برای بیش از ۶ دهه از زمان ورود آن به بازار به وسیله A.Beckman کاربرد روزمره داشته‌اند. الکترودهای pH شامل یک غشاء شیشه‌ای (Glass Membrane) نازک حساس به H^+ است که به انتهای لوله‌ای از شیشه معمولی جوش خورده است. ترکیب غشاء شیشه‌ای با احتیاط کنترل می‌شود. معمولاً غشاء شیشه‌ای از یک شبکه سیلیکات سه بعدی تشکیل می‌شود که در آن، اتم‌های اکسیژن با بار منفی برای ارتباط با کاتیون‌ها با اندازه مناسب وجود دارد. ترکیب درصد نوعی از شیشه مرسوم به ترتیب زیر است:

SiO ₂	Na ₂ O	CaO
72%	22%	6%

و یا

SiO ₂	Li ₂ O	CaO
80 %	10%	10 %

در درون حباب شیشه‌ای، محلول رقیقی از اسید هیدروکلریک یا KCl و یک سیم نقره‌ای پوشیده با لایه‌ای از کلراید نقره (AgCl) وجود دارد. الکتروود در محلولی که pH آن باید اندازه‌گیری شود، شناور می‌شود و به یک الکتروود مرجع بیرونی متصل می‌گردد. (در الکتروود موسوم به مرکب، الکتروود مرجع بیرونی با الکتروود انتخابی یون، بدنه واحدی را تشکیل می‌دهند). برقراری سریع تعادل در پیرامون غشاء شیشه، نسبت به یون‌های هیدروژن در محلول‌های درونی و بیرونی پتانسیلی را به وجود می‌آورد:

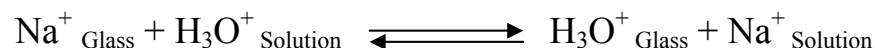
$$E = K + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]_{Out}}{[H^+]_{in}}$$

پتانسیل الکتروود نسبت به الکتروود مرجع بیرونی ثبت می‌شود. در نتیجه پتانسیل پیل (در ۲۵°C و پس از وارد کردن تعریف pH) از رابطه زیر پیروی می‌کند:

$$E_{cell} = K' - 0.059 \text{ pH}$$

بنابراین، پتانسیل اندازه‌گیری شده، تابعی خطی از pH است و گستره خطی بسیار وسیعی از pH (۱ تا ۱۴)، با نمودارهای معیارگیری با شیب 59 mV به ازاء هر واحد pH به دست می‌آید.

مکانیسم یا سازو کار کلی پاسخ‌دهی غشاء پیچیده است. پاسخ انتخابی، به خواص تعویض یونی سطح شیشه و به ویژه به جایگزینی یون‌های سدیم شیشه با پروتون‌ها نسبت داده می‌شود:



• کاستی‌های الکترودهای شیشه‌ای pH

الف) خطای قلیایی (Alkaline Error)

در pH‌های بالای ۱۰، الکتروود به تغییرات غلظت یون‌های فلزات قلیایی (به ویژه سدیم) نیز جواب می‌دهد در نتیجه، pH خوانده شده از مقدار حقیقی کمتر است. این خطا، در حالتی که در ساختار غشاء شیشه‌ای اکسید لیتیم به جای اکسید سدیم به کار رفته باشد بیشتر است. با این وصف، حتی با فرمول‌بندی‌های جدید شیشه (با $K_{\text{H,Na}} < 10^{-12}$)، خطاها به هنگام انجام اندازه‌گیری‌ها در محلول‌های بسیار بازی (مثلاً NaOH) می‌توانند قابل توجه باشد.

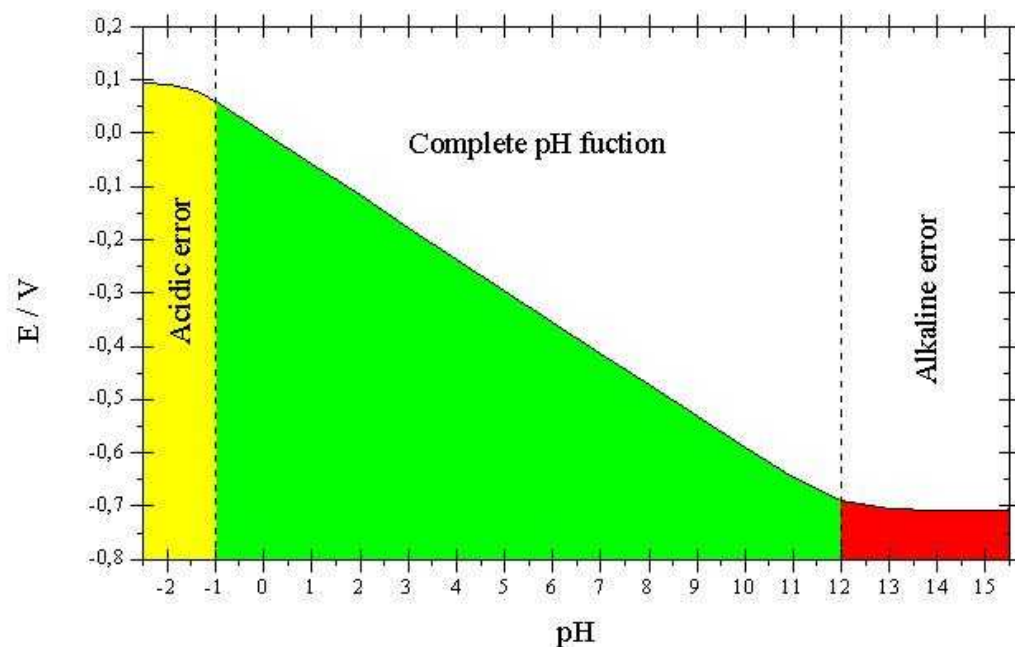
$$E_{\text{cell}} = K + 0.059 \log([\text{H}_3\text{O}^+] + K_{\text{H,Na}}[\text{Na}^+])$$

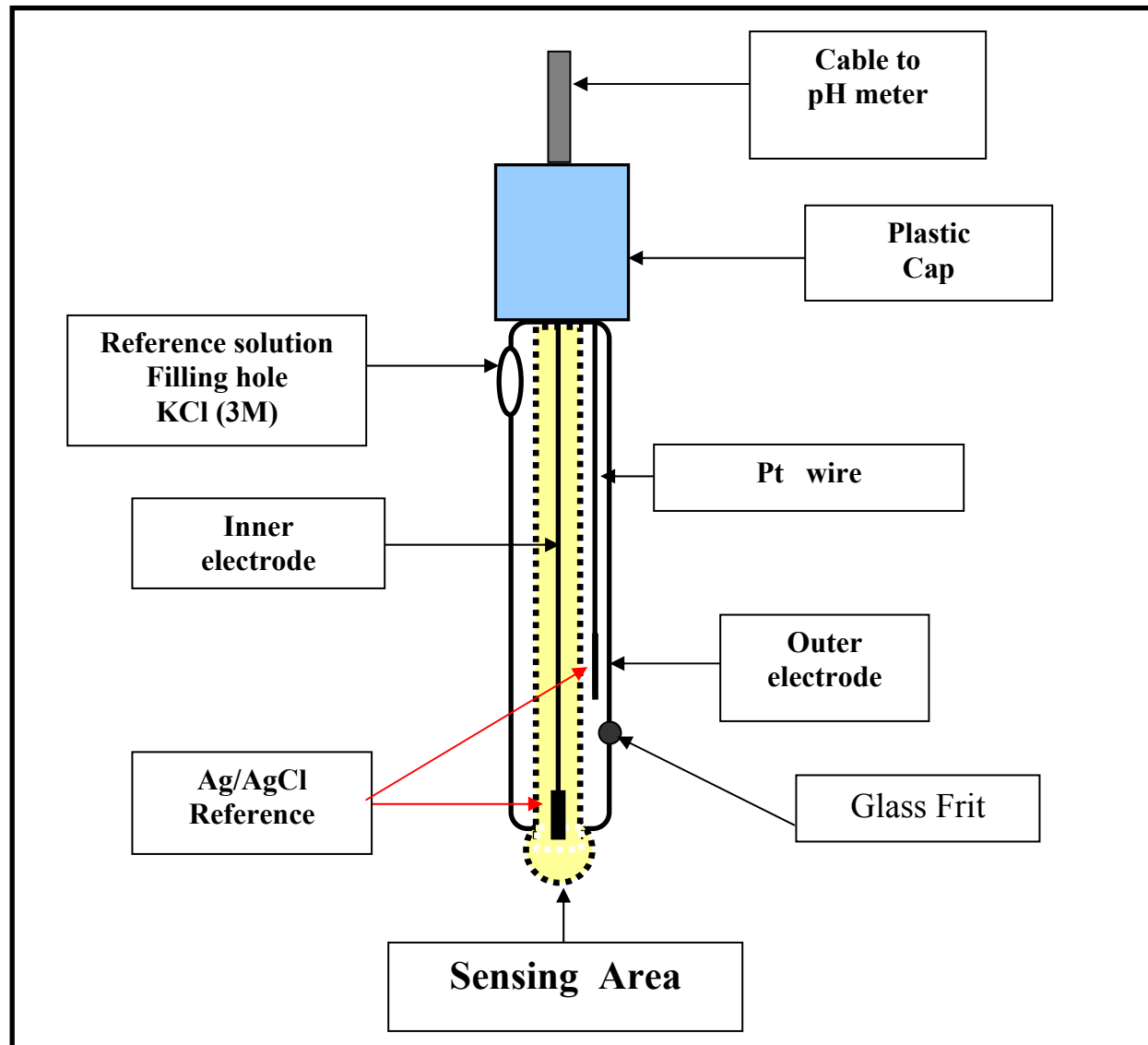
K_{HNa} - selectivity coefficient, shows magnitude of interference influence. For example, $K_{\text{HNa}}=10^{-12}$ means that selectivity of the glass electrode for Na-ion in 10^{-12} less than for H+.

ب) خطای اسید (Acid Error)

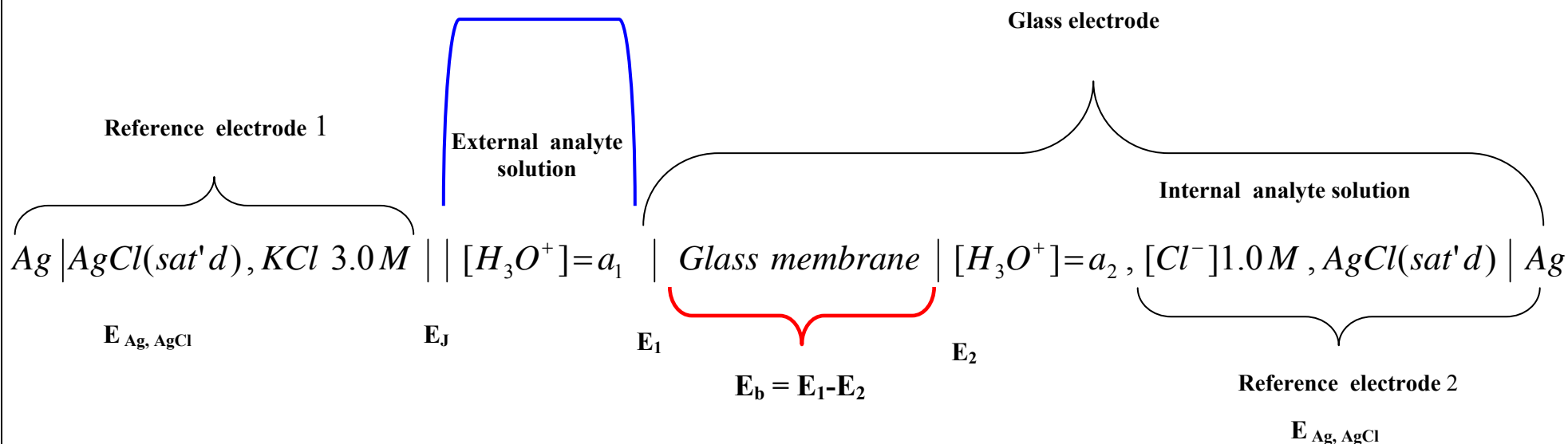
بسیاری از الکترودهای شیشه‌ای pH، در محلول‌های بسیار اسیدی ($\text{pH} < 0.5$) نتایج نادرست نشان می‌دهند. این خطای موسوم به خطای اسید موجب می‌شود pH خوانده شده، بالاتر از pH حقیقی باشد.

پیش از به کارگیری الکترودهای شیشه pH، باید آنرا با استفاده از دو (یا بیشتر) بافر با pH معلوم تنظیم یا کالیبره کرد. بافرهای استاندارد (Standard Buffers) بسیاری با صحت (Accuracy) ± 0.01 واحد pH به طور تجاری در دسترس است. کالیبراسیون باید در همان دمایی که اندازه‌گیری‌ها انجام خواهد گرفت عملی شود و باید در یکی بودن دمای نمونه‌ها و استانداردها مراقبت به عمل آید. شیوه درست، تابع مدل pH سنج به کاررفته است. الکترودهای شیشه‌ای pH در حالت عدم کاربرد باید در محلول آبی نگهداری شود به طوری که لایه ژل آبدار شیشه، خشک نگردد. در نتیجه، پاسخ بسیار پایدار می‌تواند در مراحل طولانی مدت به دست آید. همانند دیگر الکترودهای انتخابی یون، آزمایشگر باید دستورکارهای سازنده را برای کاربردهای خاص مورد مشاوره قرار دهد. الکترودهای شیشه‌ای pH معمولاً بادوام بوده و در صورت مراقبت ویژه، دست کم طول عمری بیش از یکسال خواهند داشت. نگهداری ویژه الکتروود مرجع نیز در کاهش خطاها حائز اهمیت است.



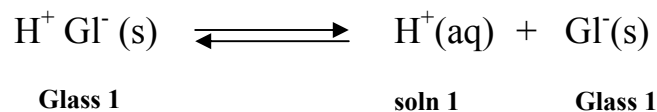


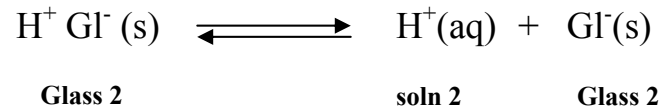
ساختمان يك الكترود مركب (Combined)



دیاگرام رسم شده مربوط به یک الکتروود combine است. در دیاگرام مربوط E_J عبارت از پتانسیل اتصال، a_1 فعالیت یون hydronium در محلول آنالیت، a_2 فعالیت یون hydronium در محلول reference درونی، E_1 و E_2 به ترتیب پتانسیل روی سطوح خارجی و داخلی غشای شیشه‌ای و E_b پتانسیل مرزی (Boundary Potential) می‌باشد.

یک غشای شیشه‌ای باید الکتریسته را هدایت کند تا بتواند به عنوان نشان‌دهنده برای کاتیون (H^+ یا H_3O^+) عمل کند. رسانش از درون لایه ژل هیدراته شامل حرکت یون‌های هیدروژن است. در بخش خشک درونی غشایون‌های سدیم بار را حمل می‌کنند. رسانش در عرض سطح مشترک محلول/ژل با واکنش‌های زیر انجام می‌شود:





زیرنویس ۱ به سطح مشترک بین شیشه و محلول آنالیت و زیرنویس ۲ به به سطح مشترک بین شیشه و محلول درونی اشاره دارد. اختلاف پتانسیل مابین دو سطح درونی و بیرونی غشای شیشه‌ای که بنام پتانسیل مرزی (Boundary Potential) نامیده می‌شود با معادله‌ای شبیه به معادله Nernst به صورت زیر ارائه می‌شود:

$$E_b = E_1 - E_2 = 0.0592 \log \frac{a_1}{a_2}$$

$$E_b = L' + 0.0592 \log a_1 = L' - 0.0592 \text{ pH} \quad \text{where} \quad L' = - 0.0592 \log a_2$$

انواع الکترودهای شناساگر (Indicator) در پتانسیومتری
الکترودهای شناساگر (Indicator) در کل به دو دسته زیر تقسیم می‌شوند:

- فلزی (Metallic Indicator Electrodes)
- غشایی (Membrane Electrodes)

الکترودهای فلزی خود به سه دسته تقسیم می‌شوند:

الف) الکترودهای فلزی مرتبه ۱ (First kind metallic indicator electrodes)

این الکترودها برای تعیین کاتیون‌هایی از جنس فلز الکترودها کاربرد دارد.

مثال:



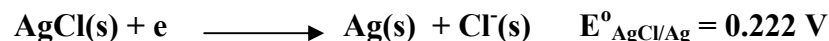
$$E_{ind} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0.0592}{2} \log a_{\text{Cu}^{2+}} \quad \text{or} \quad E_{ind} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} p\text{Cu}$$

$$-\log a_{\text{Cu}^{2+}} = p\text{Cu}$$

ب) الکترودهای فلزی مرتبه ۲ (Second kind metallic indicator electrodes)

این الکترودها برای تعیین مقدار آنیون‌هایی که با کاتیون‌های حاصل از یک فلز رسوب کم محلول تشکیل می‌دهند به کار می‌رود.

برای مثال یون کلراید را می‌توان به وسیله الکترودهای Ag/AgCl اندازه‌گیری نمود.



$$E_{ind} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ} - 0.0592 \log \text{Cl}^{-} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ} + 0.0592 p\text{Cl}$$

ج) الکترودهای بی‌اثر اکسایش-کاهش (Inert redox electrodes)

این الکترودها از جنس پلاتین، طلا، پالادیم و کربن هستند و چون بی‌اثرند تغییری در پتانسیل ایجاد نمی‌کنند.

برای مثال می‌توان پتانسیل الکترودهای پلاتین غوطه‌ور در محلول حاوی Cerium(III) و Cerium(IV) را با رابطه زیر نشان داد:

$$E_{ind} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} + 0.0592 \log \frac{a_{\text{Ce}^{4+}}}{a_{\text{Ce}^{3+}}}$$

پتانسیل عدم تقارن (The Asymmetry Potential)

همانطوری که پیش از این آورده شد الکتروود combine در حقیقت متشکل از دو الکتروود مرجع است. هنگامی که یک محلول یکسان و الکتروودهای مرجع در دو طرف یک غشای شیشه‌ای قرار گیرند، پتانسیل مرزی اصولاً می‌باید صفر باشد.

$$\text{if } a_1 = a_2 \Rightarrow E_b = E_1 - E_2 = 0.0592 \log \frac{a_1}{a_2} = 0$$

البته اغلب با مقادیر کوچکی از پتانسیل عدم تقارن که با گذشت زمان افزایش می‌یابد مواجه هستیم. گرچه منشاء پتانسیل عدم تقارن مبهم می‌باشد با این حال به احتمال زیاد ناشی از موارد زیر است:

۱) کشیدگی (strain) دو سطح غشاء، طی مراحل ساخت.

۲) ساییدگی مکانیکی (mechanical abrasion) سطح خارجی در اثر استفاده.

۳) آلودگی‌های شیمیایی چسبیده (Chemical etching) به سطح خارجی.

به منظور حذف خطای ناشی از پتانسیل عدم تقارن؛ تمام الکتروودهای غشایی به وسیله یک یا تعداد بیشتری از محلول‌های آنالیت (مثلاً بافرهای pH) کالیبره شوند. چنین کالیبراسیون‌هایی حداقل می‌باید یکبار در روز انجام گیرد و چنانچه فشار کاری الکتروود زیاد باشد، کالیبراسیون می‌باید دفعات بیشتری انجام شود.

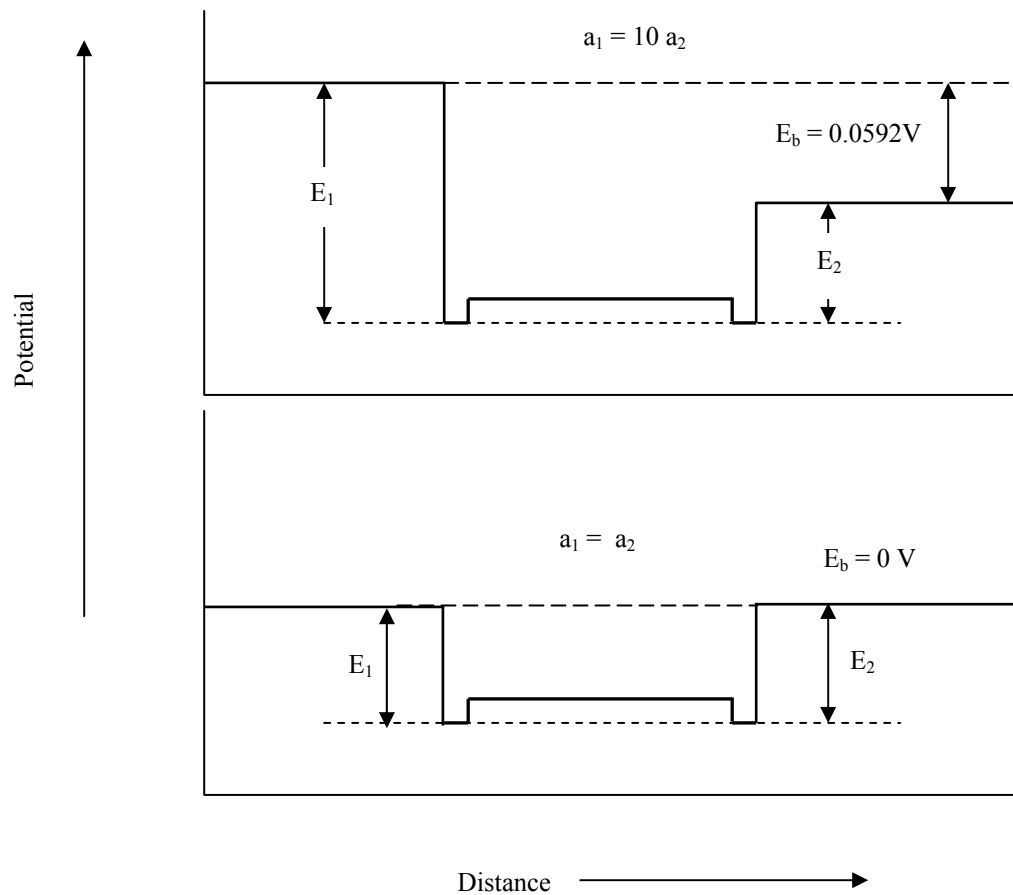
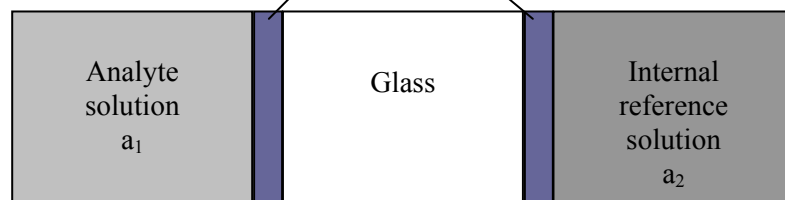
پروفیل پتانسیل در عرض غشای شیشه‌ای از محلول آنالیت به محلول مرجع درونی در شکل زیر نشان داده شده است.

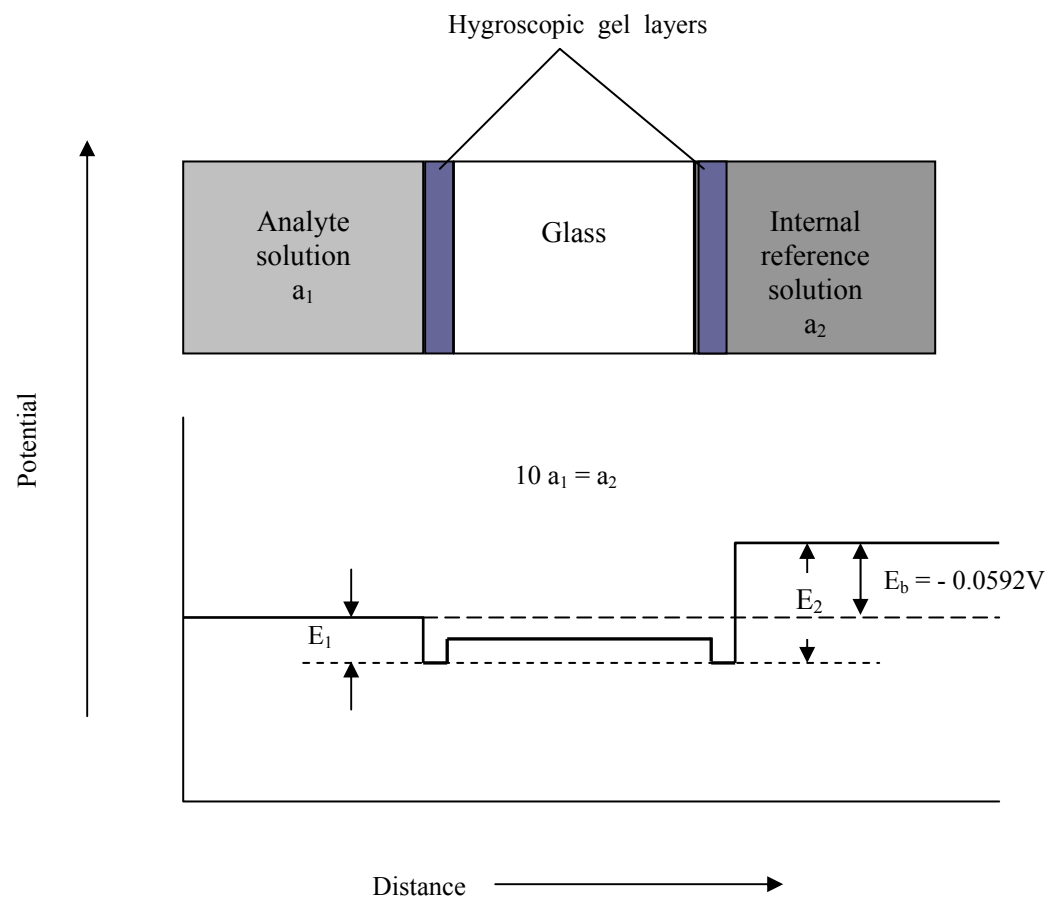
$$E_b = E_1 - E_2 = 0.0592 \log \frac{a_1}{a_2}$$

$$E_b = L' + 0.0592 \log a_1 = L' - 0.0592 \text{ pH}$$

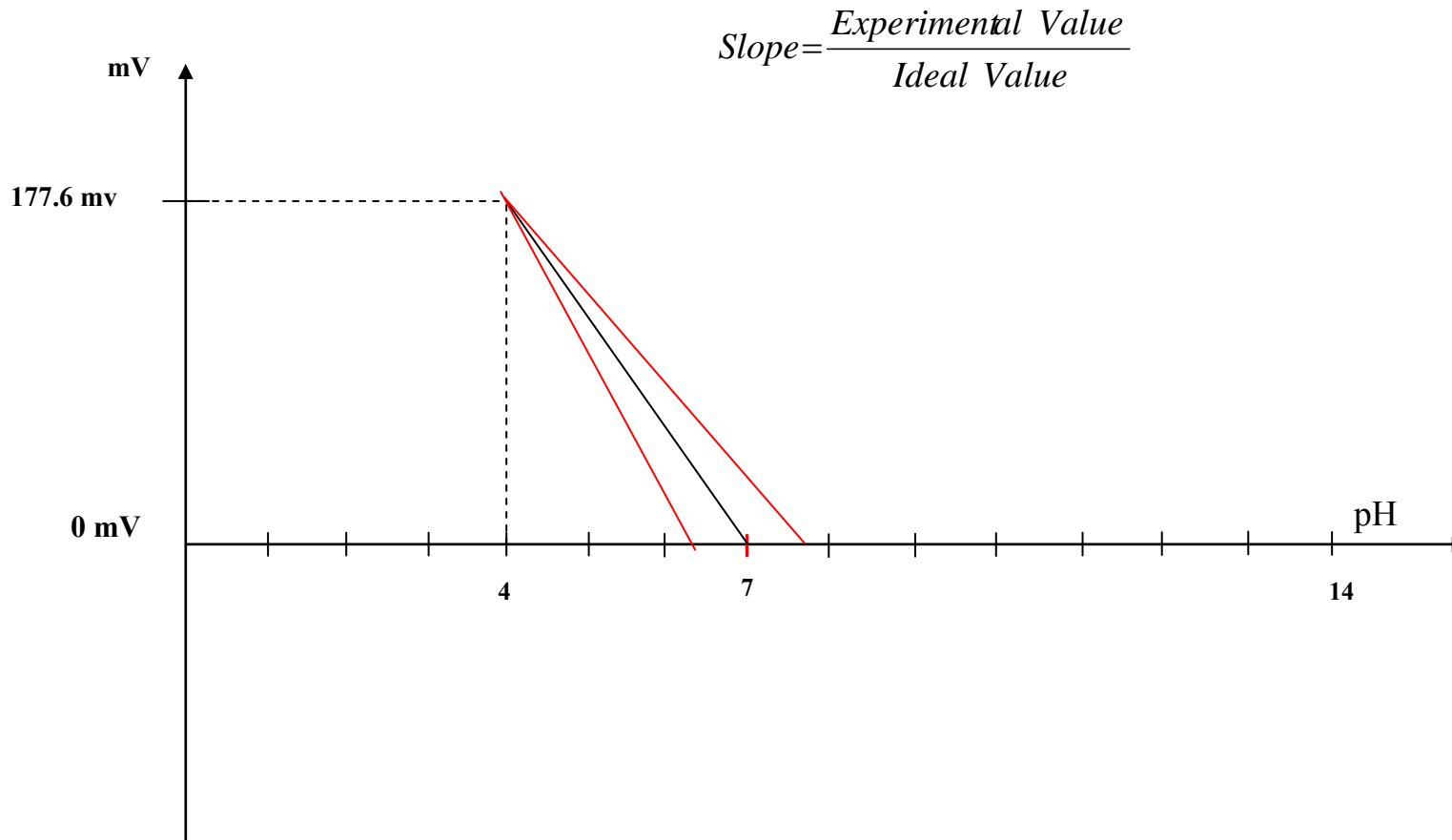
$$L' = - 0.0592 \log a_2$$

Hygroscopic gel layers





با توجه به شکل و معادله پتانسیل مرزی مشخص می‌شود که اختلاف پتانسیل بین دو بافری که یک واحد با هم اختلاف داشته باشند برابر 59.2 mV خواهد بود. یعنی چنانچه الکتروود **combine** یکبار در بافر $\text{pH}=4$ و بار دیگر در $\text{pH}=7$ قرار داده شود اختلاف پتانسیل خوانده شده از دستگاه می‌باید 177.6 mV باشد. البته این در حالتی است که الکتروود در حالت کاملاً ایده‌آل باشد. در دستگاه‌های pH متر جدید مقدار اختلاف واقعی اندازه‌گیری شده در دستگاه بر مقدار ایده‌آل یا تئوری تقسیم شده و عددی به عنوان شیب (Slope) به دست می‌آید که هر چه مقدار شیب به عدد **1** نزدیکتر باشد حاکی از ناچیز بودن مقدار پتانسیل **asymmetry** می‌باشد.



چنانچه حالت ایده آل در نظر گرفته شده و هیچ گونه نقصی در الکتروود موجود نباشد، شیب خطی که بین دو بافر ۴ و ۷ ترسیم شده برابر **59.2** بوده و طول از مبدأ برابر صفر خواهد بود. بدین گونه **slope** داده شده از طرف دستگاه برابر ۱ خواهد شد.

$$Slope = \frac{59.2}{59.2} = 1 \Rightarrow intercept = 0 \Rightarrow pH_{assy.} = 7$$

ولی در عمل شیب به دست آمده از اندازه گیری دو بافر از مقدار **59.2** متفاوت است و بنابراین حالات زیر پیش می آید:

Slope > 1

Slope < 1

با این حال طبق پیشنهاد شرکت **Metrohm** شیب می‌باید بین **0.95** الی **1.03** باشد.
 به طور کلی پتانسیل یک الکتروود شناساگر شیشه‌ای E_{ind} از سه جزء تشکیل شده است:

(۱) پتانسیل مرزی یا E_b

(۲) پتانسیل الکتروود مرجع درونی $Ag/AgCl$ یا E_{ref2}

(۳) یک پتانسیل کوچک عدم تقارن یا E_{asy}

$$E_{ind} = E_b + E_{ref2} + E_{asy}$$

حال اگر به جای E_b مقدار معادل آنرا قرار دهیم خواهیم داشت:

$$E_{ind} = L' + 0.0592 \log a_1 + E_{ref2} + E_{asy}$$

اگر مجموع E_{ref2} ، E_{asy} و L' با Z نشان داده شود یعنی:

$$Z = L' + E_{ref2} + E_{asy}$$

خواهیم داشت:

$$E_{ind} = Z - 0.0592 pH$$

$$L' = -0.0592 \log a_2$$

$$\Delta E = E_{Cell} = E_{ind(Cathod)} - E_{ref(Anode)} + E_J \Rightarrow \Delta E = Z - 0.0592 pH - E_{ref1} + E_J$$

$$\Delta E = [Z - E_{ref1} + E_J] - 0.0592 pH \quad K = Z - E_{ref1} + E_J$$

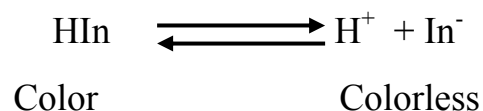
$$pH = \frac{K - \Delta E}{0.0592} \quad or \quad \Delta E = K - 0.0592 pH$$

کاغذ شناساگر (Indicator Paper)

کاغذ شناساگر نوار کاغذی باریکی است که به محلول یکی از شناساگرها مانند تورنسل (لیتموس) و یا محلول مخلوطی از چند شناساگر رنگی (مانند کاغذ یونیورسال Universal) آغشته شده و با قرار دادن آن در محلول‌هایی با pH های مختلف به رنگ‌های متفاوت در می‌آید. از مقایسه رنگ با جدول رنگی که همراه کاغذ می‌باشد، می‌توان حدود pH محلول را تعیین کرد. کاغذهای pH انواع مختلفی دارند که نشان دهنده محدوده‌هایی متفاوت از pH می‌باشد.

محلول‌های شناساگر (Indicator Solution)

شناساگرهای رنگی اسیدهای ضعیف و یا بازهای ضعیف آلی با ساختمان پیچیده هستند، که در محلول با تغییر pH تغییر رنگ می‌دهند. با افزایش اسید یا باز به این مواد، نسبت دو فرم (شکل) رنگی آنها تغییر می‌کند و موجب تغییر رنگ محلول می‌شود. بنابراین با تغییر غلظت $[H^+]$ ، شناساگر به رنگ‌های متفاوت در می‌آید و براساس همین تغییر رنگ می‌توان غلظت $[H^+]$ و در نتیجه pH محلول را تعیین کرد. چنانچه علامت HIn را برای شناساگری مانند فنل فتالین (Phenolphthalein) در نظر بگیریم، واکنش تعادلی یونیزاسیون آن به صورت زیر است:



حال با توجه به اصل لوشاتلیه، افزایش غلظت $[H^+]$ این تعادل را به سمت چپ جابه‌جا می‌کند. در نتیجه، غلظت فرم بی‌رنگ افزایش می‌یابد و رنگ شکل بی‌رنگ مشاهده می‌شود. از طرف دیگر، کاهش غلظت $[H^+]$ (افزایش غلظت $[OH^-]$) واکنش را به سمت راست جابه‌جا می‌کند، که در نتیجه فرم رنگی افزایش می‌یابد و محلول قرمز می‌شود.

رابطه ثابت تعادل برای شناساگر بالا به صورت مقابل است:

$$\frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]} = K_a \quad \boxed{1}$$

نوآرایی رابطه 1 به شکل زیر خواهد شد که نشانگر غلظت یون هیدرونیوم، نسبت اسید و باز مزدوج شناساگر است. حال اگر از رابطه 2، $-\log$ گرفته شود رابطه 3 حاصل می‌شود. رابطه 3 به معادله Henderson-Hasselbalch نیز معروف است.

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HIn]}{[In^-]} \quad \boxed{2}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[In^-]}{[HIn]} \quad \boxed{3}$$

چشم انسان به تغییرات رنگ در محلول‌هایی که حاوی مخلوطی از In^- و HIn هستند به ویژه هنگامی که نسبت تقریباً حساس بوده و قادر به تشخیص رنگ اسیدی یا بازی است. با جایگذاری اعداد ۱۰ و ۰/۱ به جای نسبت $\frac{[In^-]}{[HIn]}$ رابطه ۳، گستره تغییر رنگ شناساگر به توجه به ثابت تفکیک اسیدی به دست می‌آید.

$$\text{Indicator pH Range} = pK_a \pm 1$$

هر شناساگر دارای یک محدوده (دامنه) مشخص pH برای تغییر رنگ است که به غلظت فرم مولکولی و فرم یونی شناساگر یا به عبارت دیگر به pH محیط بستگی دارد. برای مثال متیل اورانژ (Methyl Orange) در محلول‌های دارای pH پایین تر از ۳/۱ قرمز و در محلول‌های دارای pH بالاتر از ۴/۵ زرد است. رنگ این شناساگر در این محدوده pH یعنی ۳/۱ الی ۴/۵ مخلوط متغیری از زرد و قرمز (نارنجی) خواهد بود.

شناساگرها، اسیدها و یا بازهای ضعیفی هستند و چون شدیداً رنگی‌اند در هر اندازه‌گیری لازم است که بیش از چند قطره از محلول رقیق آنها به کار برده نشود. اغلب شناساگرها به صورت محلول‌های ۰.۵% - ۰.۱% تهیه و به کار برده می‌شوند. از این رو با افزودن یک شناساگر قدرت اسیدی محلول مورد آزمایش به طور موثر تغییر نخواهد کرد. در جدول زیر تعدادی از شناساگرهای رنگی با محدوده تغییر رنگ و رنگ‌هایی که در این محدوده مشاهده می‌شود آورده شده است.

ویژگی‌های چند شناساگر اسید- باز

رنگ بازی	محدوده pH برای تغییر رنگ	رنگ اسیدی	شناساگرها
زرد	۳/۱-۴/۵	قرمز	متیل اورانژ (Methyl Orange)
زرد	۴/۲-۶/۳	قرمز	قرمز متیل (Methyl Red)
آبی	۵/۰-۸/۰	صورتی	تورنسل
ارغوانی	۸/۰-۱۰/۰	بی رنگ	فنل فتالئین (Phenolphthalein)

متغیرهایی که بر رفتار شناساگر موثرند:

فاصله‌ای که در آن یک شناساگر معین تغییر رنگ نشان می‌دهد تحت تاثیر عوامل زیر است:

- دما
- قدرت یونی
- حضور حلال‌های آلی
- ذرات کلوییدی

برخی از این آثار، به ویژه دو اثر آخری می‌تواند گستره تغییر رنگ را یک یا چند واحد pH جابه‌جا کند.

پیوست

A typical modern pH probe is a combination electrode, which combines both the glass and reference electrodes into one body. The bottom of a pH electrode balloons out into a round thin glass bulb. The pH electrode is best thought of as a tube within a tube. The inside most tube (the inner tube) contains an unchanging saturated KCl and a 0.1M HCl solution. Also inside the inner tube is the cathode terminus of the reference probe. The anodic terminus wraps itself around the outside of the inner tube and ends with the same sort of reference probe as was on the inside of the inner tube. Both the inner tube and the outer tube contain a reference solution but only the outer tube has contact with the solution on the outside of the pH probe by way of a porous plug that serves as a salt bridge.

This device is essentially a galvanic cell. The reference end is essentially the inner tube of the pH meter, which for obvious reasons cannot lose ions to the surrounding environment (as a reference is good only so long as it stays static through the duration of the measurement). The outer tube contains the medium, which is allowed to mix with the outside environment (and as a consequence this tube must be replenished with a solution of KCl due to ion loss and evaporation).

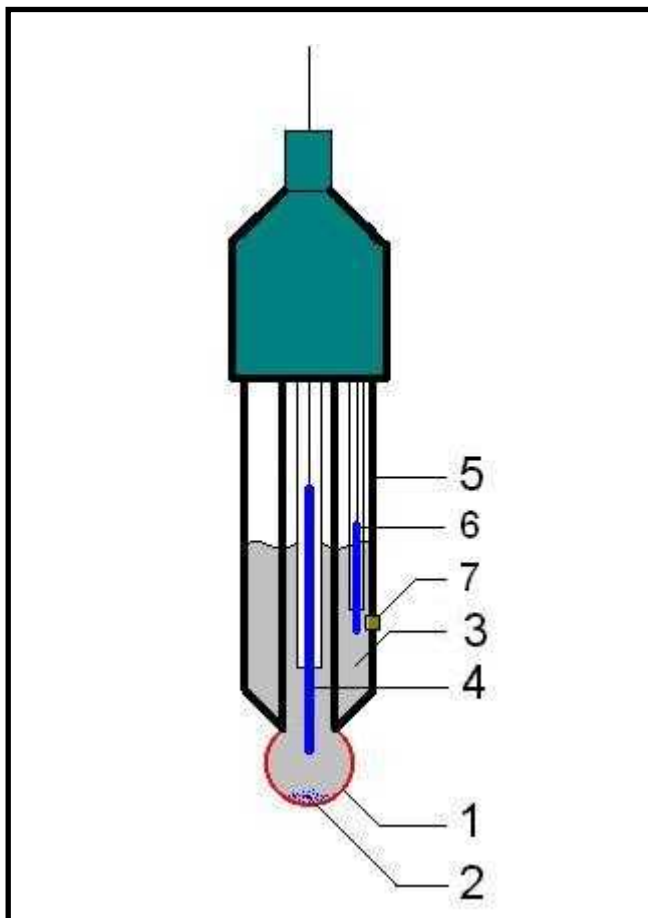
The measuring part of the electrode, the glass bulb on the bottom, is coated both inside and out with a ~10nm layer of a hydrated gel. These two layers are separated by a layer of dry glass. The silica glass structure (that is, the conformation of its atomic structure) is shaped in such a way that it allows Na⁺ ions some mobility. The metal cations (Na⁺) in the hydrated gel diffuse out of the glass and into solution while H⁺ from solution can diffuse into the hydrated gel. It is the hydrated gel, which makes the pH electrode an ion selective electrode.

H⁺ does not cross through the glass membrane of the pH electrode, it is the Na⁺ which crosses and allows for a change in free energy. When an ion diffuses from a region of activity to another region of activity, there is a free energy change and this is what the pH meter actually measures. The hydrated gel membrane is connected by Na⁺ transport and thus the concentration of H⁺ on the outside of the membrane is 'relayed' to the inside of the membrane by Na⁺.

All glass pH electrodes have extremely high electric resistance from 50 to 500 MΩ. Therefore, the glass electrode can be used only with a high impedance measuring device like a pH meter, or a more universal measuring device - ionometer.

Storage

Between measurements any glass and membrane electrodes should be kept in the solution of its own ion (Exp. pH glass electrode should be kept in 0.1M HCl or 0.1M H_2SO_4). It is necessary to prevent the glass membrane from drying out.



(شرح شکل)

1. a sensing part of electrode, a bulb made from a specific glass

(۱) قسمت حسگر الکتروود که از یک جناب با شیشه ویژه ساخته شده است.

2. sometimes the electrode contains a small amount of AgCl precipitate inside the glass electrode

(۲) گاهی اوقات الکتروود حاوی مقادیری از رسوب کلرید نقره درون الکتروود شیشه‌ای می‌باشد.

3. internal solution, usually 0.1M HCl for pH electrodes or 0.1M MeCl for pMe electrodes

(۳) محلول درونی، معمولاً اسید هیدروکلریک 0.1M برای الکتروودهای pH متر یا محلول 0.1 M از MeCl برای الکتروودهای pMe (یون گزین فلزی است).

4. internal electrode, usually silver chloride electrode or calomel electrode

(۴) الکتروود درونی، معمولاً الکتروود کلراید نقره یا الکتروود کالومل است.

5. body of electrode, made from non-conductive glass or plastics.

(۵) بدنه الکتروود از شیشه فاقد هدایت یا پلاستیک ساخته شده است.

6. reference electrode, usually the same type as 4

(۶) الکتروود مرجع، معمولاً هم نوع بند ۴ (الکتروود درونی) است.

7. junction with studied solution, usually made from ceramics or capillary with asbestos or quartz fiber.

(۷) اتصال با محلول مورد بررسی، معمولاً از سرامیک یا آزبست موینه یا فیبر کواتز ساخته می‌شود.

منابع:

۱) اسکوگ، داگلاس؛ «اصول تجزیه دستگاہی»؛ ترجمه دکتر عبدالرضا سلاجقه؛ تهران، مرکز نشر دانشگاهی، جلد دوم، چاپ سوم، ۱۳۸۷.

2) www.encyclopediathefreedictionary.com

3) Fundamentals of Analytical Chemistry, Skoog , West, Holler & Croch; 8th edition. Tomson Brooks/Cole. 2004.

Chapter 21

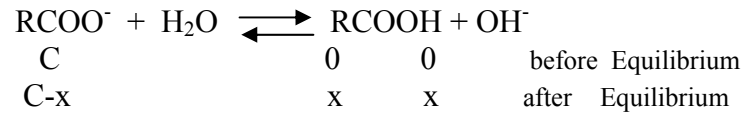
4) <http://www.ph-meter.info>

pH electrode maintenance

- Handle electrode with care - it is fragile!
- Keep electrode always immersed. Use the solution recommended by manufacturer or neutral solution of KCl (3M-4M).
- Remember to always keep internal level of filling solution above the level of measured solution.
- Fill electrode (the flowing type) with correct filling solution (as recommended by manufacturer - usually KCl solution, 3M to saturated) to not let it dry internally.
- If the electrode will be not used for a long period of time, you may store it dry to prevent aging (aging takes place only when the electrode is wet). Don't try it with gel electrodes - these have to be stored in concentrated solution of KCl only.
- If dried incidentally, or after storing - soak for at least 24 hours before using.
- If you are using the electrode in solution containing substances able to clog the junction or stick to the glass bubble, clean the electrode as soon as possible after use.
- Don't put electrode in solutions that can dissolve glass - hydrofluoric acid (or acidified fluoride solution), concentrated alkalis.
- Don't put electrode into dehydrating solution such as ethanol, sulfuric acid, etc.
- Don't rub or wipe electrode bulb, to reduce chance of error due to polarization.
- Don't use organic solvents for cleaning of the electrode with epoxy body.

۵) pH محلول‌های زیر را محاسبه کنید.

a) Sodium butyrate 1M ($K_b=5 \times 10^{-10}$)



$$K_b = \frac{[x][x]}{[C-x]} = 5 \times 10^{-10} \quad \text{If } x \ll C \Rightarrow C-x \approx C$$

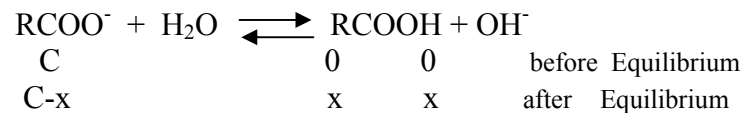
$$K_b = \frac{[x][x]}{C} = 5 \times 10^{-10} \Rightarrow 5 \times 10^{-10} = x^2 \Rightarrow x = [\text{OH}^-] = 2.24 \times 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log 2.24 \times 10^{-5} = 4.65$$

$$\text{pOH} + \text{pH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 9.35$$

b) Sodium benzoate 1M (K_a (Benzoic acid) = 6.6×10^{-5})

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14 \Rightarrow \text{p}K_b = 14 - 4.18 = 9.82 \Rightarrow K_b = 1.51 \times 10^{-10}$$



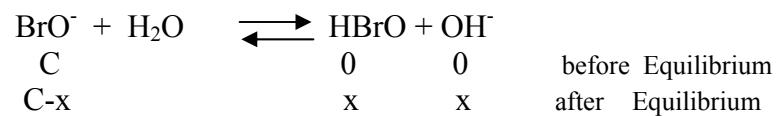
$$K_b = \frac{[x][x]}{[C-x]} = 1.51 \times 10^{-10} \quad \text{If } x \ll C \Rightarrow C-x \approx C \quad K_b = \frac{[x][x]}{C} = 1.51 \times 10^{-10} \Rightarrow 1.51 \times 10^{-10} = x^2 \Rightarrow x = [\text{OH}^-] = 1.23 \times 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log 1.23 \times 10^{-5} = 4.9$$

$$\text{pOH} + \text{pH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 9.1$$

c) Potassium hypo bromide 1M (K_a hypobromo acid = 2.1×10^{-9})

$$pK_a + pK_b = 14 \Rightarrow pK_b = 14 - 8.68 = 5.32 \Rightarrow K_b = 4.79 \times 10^{-6}$$



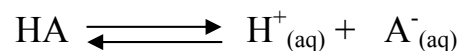
$$K_b = \frac{[x][x]}{[C-x]} = 4.79 \times 10^{-6} \quad \text{If } x \ll C \Rightarrow C-x \approx C$$

$$K_b = \frac{[x][x]}{C} = 4.79 \times 10^{-6} \Rightarrow 4.79 \times 10^{-6} = x^2 \Rightarrow x = [OH^-] = 2.19 \times 10^{-3}$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log 1.23 \times 10^{-5} = 2.66$$

$$pOH + pH = 14 \Rightarrow pH = 11.34$$

محاسبه pH محلول حاوی اسید ضعیف (Weak Acid)



$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

(۱) رابطه ثابت تعادل

$$[A^-] \approx [H^+] \quad (۲)$$

غلظت تجزیه‌ای اسید یا C_{HA} برابر است با:

$$C_{HA} = [A^-] + [HA] \Rightarrow C_{HA} = [H^+] + [HA]$$

$$[HA] = C_{HA} - [H^+] \quad (۳)$$

با قرار دادن روابط ۲ و ۳ در رابطه تعادل رابطه تعادل به صورت زیر قابل بازنویسی است:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_{HA} - [H^+]} \Rightarrow [H^+]^2 + K_a[H^+] - K_a \cdot C_{HA} = 0 \quad (۴)$$

$$[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a \cdot C}}{2}$$

حال چنانچه فرض شود که تفکیک اسید غلظت مولی HA را به مقدار قابل توجهی کاهش نمی‌دهد یعنی با مفروضات زیر رابطه به صورت زیر در می‌آید:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{HA} - [H^+] \approx C_{HA} \\ [H^+] \ll C_{HA} \end{array} \right\} \Rightarrow K_a = \frac{[H^+]^2}{C_{HA}} \Rightarrow [H^+]^2 = K_a \cdot C_{HA}$$

$$[H^+] = (K_a \cdot C_{HA})^{\frac{1}{2}} \quad (۵)$$

حال اگر از رابطه (۵) -log گرفته شود به صورت رابطه (۶) در می‌آید.

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C \quad (۶)$$

نکته:

اگر اسید ضعیفی بیش از 90% یونیزه شود، محاسبات همانند اسید قوی خواهد بود بدین منظور و برای دانستن مقدار یونیزاسیون از نسبت زیر استفاده می شود:

$$\frac{K_a}{C} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

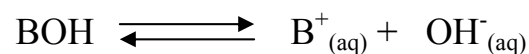
با توجه به مقدار عددی نسبت $\frac{K_a}{C}$ از فرمول‌های زیر برای محاسبه pH یا غلظت H^+ استفاده می شود.

$$\frac{K_a}{C}$$

دول (۱) محاسبه pH اسیدها با توجه به مقدار عددی نسبت

Weak Acid	$\frac{K_a}{C} \leq \frac{1}{100}$	$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C$
Medium Acid	$\frac{1}{100} < \frac{K_a}{C} < 10$	$[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a.C}}{2}$
Strong Acid	$\frac{K_a}{C} \geq 10$	$pH = -\log C$

محاسبه pH محلول حاوی باز ضعیف (Weak Acid)



$$K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$$

(۱) رابطه ثابت تعادل

غلظت تجزیه‌ای باز یا C_{BOH} برابر است با:

$$[\text{B}^+] \approx [\text{OH}^-] \quad (۲)$$

$$C_{\text{BOH}} = [\text{B}^+] + [\text{BOH}] \Rightarrow C_{\text{BOH}} = [\text{OH}^-] + [\text{BOH}]$$

$$[\text{BOH}] = C_{\text{BOH}} - [\text{OH}^-] \quad (۳)$$

با قرار دادن روابط ۲ و ۳ در رابطه تعادل رابطه تعادل به صورت زیر قابل بازنویسی است:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{BOH}} - [\text{OH}^-]} \Rightarrow [\text{OH}^-]^2 + K_b[\text{OH}^-] - K_b \cdot C_{\text{BOH}} = 0 \quad (۴)$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b \cdot C'}}{2}$$

حال چنانچه فرض شود که تفکیک باز غلظت مولی BOH را به مقدار قابل توجهی کاهش نمی‌دهد یعنی با مفروضات زیر رابطه به صورت زیر در می‌آید:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{BOH} - [OH^-] \approx C_{BOH} \\ [OH^-] \ll C_{BOH} \end{array} \right\} \Rightarrow K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_{BOH}} \Rightarrow [OH^-]^2 = K_b \cdot C_{BOH}$$

$$[OH^-] = (K_b \cdot C_{BOH})^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

حال اگر از رابطه (5) $-\log$ گرفته شود به صورت رابطه (6) در می آید.

$$pOH = \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log C' \quad (6)$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C' \quad (7)$$

نکته:

اگر باز ضعیفی بیش از 90% یونیزه شود، محاسبات همانند باز قوی خواهد بود بدین منظور و برای دانستن مقدار یونیزاسیون از نسبت زیر استفاده می شود:

$$\frac{K_b}{C'} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

با توجه به مقدار عددی نسبت $\frac{K_b}{C'}$ از فرمول های زیر برای محاسبه pH استفاده می شود.

$$\frac{K_a}{C'}$$

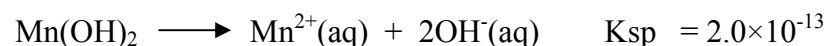
جدول ۲) محاسبه pH بازها با توجه به مقدار عددی نسبت

Weak Base	$\frac{K_b}{C'} \leq \frac{1}{100}$	$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C'$
Medium Base	$\frac{1}{100} < \frac{K_b}{C'} < 10$	$[OH^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b \cdot C'}}{2}$
Strong Base	$\frac{K_b}{C'} \geq 10$	$pH = 14 + \log C'$

۷-۱۰) محدوده pH چقدر باشد تا بتوان Cu^{2+} را به طور کمی از Mn^{2+} به صورت $Cu(OH)_2$ جدا کرد. غلظت‌های اولیه Mn^{2+} و Cu^{2+} برابر 0.01M می‌باشد.

$$K_{sp} Cu(OH)_2 = 4.8 \times 10^{-20}$$

$$K_{sp} Mn(OH)_2 = 2.0 \times 10^{-13}$$



نکته ۱: در کتاب شیمی تجزیه مهندسی (دکتر علی اصغر انصافی - دکتر حسن رحیمی منصور) خطای روش وزنی حدود 0.1% در نظر گرفته شده و تلفات ناشی از حلالیت به میزان کمتر از 0.1% می‌رسد. بنابراین حلالیت به صورت زیر قابل محاسبه است:

$$[Cu^{2+}] = [Cu^{2+}]_{initial} \times 10^{-3} = 0.01 \times 10^{-3} = 10^{-5} M$$

البته به علت عدم قطعیت (Uncertainty) مربوط به حاصل ضرب حلالیت، اثرات فعالیت و ... بهتر است که یک فاکتور اطمینان اضافی ۱۰ نیز اضافه شود. در نتیجه: $[Cu^{2+}] = 10^{-6} M$

این غلظت بدین معنی است که در صورتی رسوب‌گیری به طور کامل انجام می‌شود که مقدار مس محلول بیش از 10^{-6} مول بر لیتر در محلول موجود نباشد.

نکته ۲: در کتاب مبانی شیمی تجزیه (Skoog - West) فصل هشتم ص-۲۰۰، جداسازی کمی حالتی در نظر گرفته می‌شود که غلظت یون باقی‌مانده در محلول 1 ppt) یک قسمت در هزار قسمت باشد). بنابراین حلالیت به صورت زیر قابل محاسبه است:

$$[Cu^{2+}] = [Cu^{2+}]_{initial} \times 10^{-3} = 0.01 \times 10^{-3} = 10^{-5} M$$

در ادامه مسئله با فرض کتاب شیمی تجزیه مهندسی حل می‌شود.

$$K_{sp} Cu(OH)_2 = [Cu^{2+}][OH^-]^2 = 4.8 \times 10^{-20} \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{\frac{4.8 \times 10^{-20}}{10^{-6}}} = 2.19 \times 10^{-7} \frac{mol}{L}$$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log(2.19 \times 10^{-7}) = 6.7 \quad pOH + pH = 14 \Rightarrow pH = 7.3$$

این بدین معنی است که دست کم pH می‌باید برابر 7.3 باشد تا رسوب دهی کمی یون مس آغاز شود.

مرحله دوم مربوط به تعیین حداکثر غلظت OH^- است بدون آنکه $Mn(OH)_2$ تشکیل شود. توجه داریم که تا حاصلضرب $[Mn^{2+}][OH^-]^2$ از حاصلضرب انحلال یعنی 2.0×10^{-13} تجاوز نکند، رسوب ظاهر نخواهد شد. با قرار دادن غلظت مولی Mn^{2+} در رابطه حاصلضرب انحلال، حداکثر غلظت هیدروکسیدی را که محلول می‌تواند بپذیرد به دست می‌آید:

$$K_{sp} Mn(OH)_2 = [Mn^{2+}][OH^-]^2 = 2.0 \times 10^{-13} \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{\frac{2.0 \times 10^{-13}}{10^{-2}}} = 4.47 \times 10^{-6} \frac{mol}{L}$$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log(4.47 \times 10^{-6}) = 5.4 \quad pOH + pH = 14 \Rightarrow pH = 8.6$$

یعنی اگر $pH > 8.6$ شود $Mn(OH)_2$ شروع به ترسیب می‌کند. بنابراین برای جداسازی یون مس به صورت $Cu(OH)_2$ می‌باید pH مابین 7.3 الی 8.6 باشد.

