الأقطاب الزجاجية
Glass electrodes

اعداد ا.د. تحسين علي زيدان
Professor. Tahseen Ali Zaidan

صممت الأقطاب الزجاجية لقياس pH المحاليل في الاستعمالات الشائعة ومنذ عدة عقود. وقد لوحظ منذ بداية اكتشاف واستعمال هذه الأقطاب وتطويرها أنها إذا وضعت في محاليل قلوية قوية فأنها تعاني انحرافات أو تداخلات في استجابتها للدالة الحامضية (pH) كما قد لوحظ أنه إذا أدخل Al_2O_3 أو B_2O_3 إلى تركيب قطب الزجاج فأن ذلك يعمل على زيادة قابلية القطب الزجاجي للاستجابة لأيونات الصوديوم إلى مدى يجعل الاستجابة تتوافق مع معادلة نيرنست، لذا نجد أن Nicolsky قد قدم صيغة لمعادلة نيرنست تشرح استجابة قطب الزجاج الانتقائي لأيونات الهيدروجين بوجود أيونات الصوديوم كما يأتي:-

$$E = E^o + \frac{2.303RT}{F}\log\left(a_{H^+} + K^{pot}_{H,Na}\ a_{Na^+}\right)$$

ويطلق على هذه العلاقة بمعادلة نيكولسكي (Nicolsky equation). كانت معظم الأقطاب الزجاجية التي صنعت مبكراً مصنوعة من مزيج من أكسيد الصوديوم وأكسيد الألمنيوم وثنائي أكسيد السليكون. وأن الصيغة التي أوصى بها Eisenman تتركب من 11% Na_2O ، 18% Al_2O_3 ، 71% SiO_2 وأطلق على هذا الغشاء المصنع بالرمز NAS (NAS 11-18) حيث N مشتقة من الصوديوم Na وA من الألمنيوم Al، S من السيليكون Si. وفي السنوات الحديثة فأن هذه الصيغة قد استبدلت بصيغة أخرى تحتوي على الليثوم بدل الصوديوم (SiO_2, Al_2O_3,Li_2O).

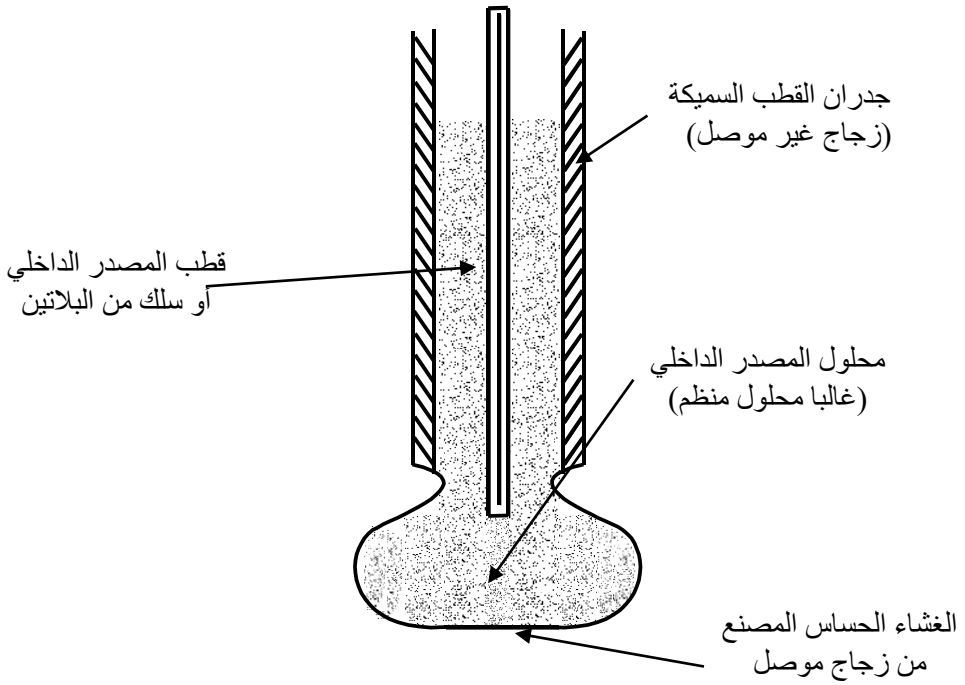
أما بالنسبة للأقطاب الزجاجية الانتقائية لأيون البوتاسيوم فيركب غشاؤها الزجاجي من (NAS 27 -4) والذي طور من قبل Eisenman والتي تتركب من 27% Na_2O ، 4% Al_2O_3، 69% SiO_2.

تركيب غشاء قطب الزجاج

The composition of glass electrode membrane

يتركب قطب الزجاج من غشاء زجاجي ((Glass membrane يحتوي على محلول مصدر داخلي في مواجهة غشاء القطب من الداخل وأن هذا المحلول الداخلي غالباً ما يكون محلولاً منظماً ذا pH = 7 وقد يكون المحلول الداخلي 0.1M HCl حسب التصاميم المنظمة من قبل الشركات المصنعة. يوصل المحلول الداخلي إلى سلك التوصيل الخارجي إما بسلك من البلاتين أو يقطب مصدر مثل قطب الفضة / كلوريد الفضة (Ag/AgCl) وعندئذ يجب أن يحتوي المحلول الداخلي على أيونات الكلوريد بتركيز مناسب. يعتبر جهد القطب المصدر الداخلي ثابتاً ويعتمد على تركيز Cl^- في المحلول. يتميز زجاج الكوارتز والبايركس بأنها غير موصلة للكهربائية وغير حساسة للتغير في pH المحلول لذا تصنع منها جدران قطب الزجاج أو بكلمة أخرى معظم اسطوانة قطب الزجاج أما الجزء الحساس لأيونات الهيدروجين والأيونات الفلزية الأحادية الأخرى فيصنع من مزيج مواد موصلة ، لذا نجد تراكيب متنوعة لأغشية الأقطاب الزجاجية والتي يمكن الحصول عليها تجارياً.

أن معظم أقطاب الزجاج الشائعة هو نوع Corning 015 المتركب غشاؤه من 22% Na_2O ، 6% CaO ، 72% SiO_2 والذي يستجيب غالباً لأيونات الهيدروجين حيث يعطي استجابة نيرنستية خطية إلى مدى من pH = 9 . وعند pH أعلى من 9 يبدأ القطب بالاستجابة لأيونات الصوديوم والكاتايونات الأحادية الشحنة الأخرى. ويسمى هذا الانحراف بالخطأ القاعدي (Alkaline error). ويمكن تجنب هذا التداخل في الاستجابة إذا استعمل الليثوم +Li بدل الصوديوم Na^+. تستجيب الأقطاب الزجاجية لأيونات H^+ ، Na^+ ، K^+ ، Li^+ ، Ag^+ ، NH_4^+ وكلها أيونات أحادية الشحنة الموجبة.



مخطط لقطب الزجاج المنفرد.

تجري قياسات pH والجهد بوساطة قطب الزجاج نسبة إلى قطب مصدر خارجي والذي غالباً ما يكون قطب الكالوميل Calomel electrode. قد يكون الجزء الحساس من قطب الزجاج بأشكال مختلفة كأن يكون على شكل منتفخ زجاجي (Bulb) أو قرص مسطح (Flat disc) أو على الشكل أسطواني تبعاً للتصميم الذي تصنعه الشركة. يثبت الغشاء الزجاجي الحساس في نهاية أنبوبة زجاجية ذات جدران زجاجية سميكة غير موصلة ولها القابلية على تحمل حوادث الصدمات وأنها غير حساسة لأيونات الهيدروجين. يكون pH المحلول الداخلي ثابتاً وذا فعالية = a_2 و أن pH المحلول الخارجي هو الذي يراد قياس فعاليته ولتكن تساوي a_1. يعبر عن الجهد الذي يسجله القطب تبعاً لمعادلة نيرنست كما يأتي:-

$$E = K + 0.0591 \log \frac{a_1}{a_2}$$

a_2 = constant

$$\therefore E = K' + 0.0591 \log a_1$$

وعندما a_1 = [+H] وأن $pH = -\log[H^+]$

$$\therefore E = K' - 0.0591 pH$$

مجموعة من الأقطاب الزجاجية وتراكيبها وانتقائيتها:

نوع قطب الزجاج	التركيب %	معامل الانتقائية	بعض الملاحظات
قطب الليثيوم يستجيب انتقائياً لأيون الليثيوم.	15 Li_2O 25 Al_2O_3 60 $Si\ O_2$	$K^{pot}_{Li,Na} = 3$ $K^{pot}_{Li,K} = 1000$	يستجيب انتقائياً لأيون الليثيوم بوجود أيونات الهيدروجين والصوديوم.
قطب الصوديوم يستجيب انتقائياً لأيون الصوديوم.	11 NaO 18 Al_2O_3 71 SiO_2	$K^{pot}_{Na,K} = 2800$ $pH = 4$ $K^{pot}_{Na,K} = 300$ $pH = 7$	استجابة نيرنستية إلى مدى 10^{-5}M لأيونات الصوديوم

نوع قطب الزجاج	التركيب %	معامل الانتقائية	بعض الملاحظات
قطب الصوديوم يستجيب انتقائياً لأيون الصوديوم.	10.4 Li_2O 22.6 Al_2O_3 67 SiO_2	$K^{pot}{}_{Na,K} = 10^5$	يستجب أنتقائياً لأيونات الصوديوم ولكنه يضعف تدريجياً
قطب البوتاسيوم يستجيب انتقائياً لأيون البوتاسيوم.	27 Na_2O 5 Al_2O_3 68 Sio_2	$K^{pot}{}_{K,Na} = 20$	استجابة نيرنستية إلى مدى 10^{-4} لأيونات البوتاسيوم
قطب الفضة يستجيب انتقائياً لأيون الفضة.	28 Na_2O 19.1Al_2O_3 52.9 SiO_2	$K^{pot}{}_{Ag,H} = 10^5$	حساس جداً لأيونات الفضة ويستجيب انتقائياً لها ولكن استقراريته تقل تدريجياً.
قطب الفضة يستجيب انتقائياً لأيون الفضة.	11 Na_2O 18 Al_2O_3 71 SiO_2	$K^{pot}{}_{Ag,Na} \rangle 1000$	أنتقائيته قليلة لـ $+Ag$ لكنه يستعمل بسبب قياساته المضبوطة.

ميكانيكية استجابة قطب الزجاج

لقد وجد عملياً أن قطب الزجاج يجب أن يغمر بالماء أو المحلول الحامضي قبل استعماله في قياسات pH . فقطب الزجاج لا يعطي أية استجابة عندما يكون جافاً. فغشاء القطب يتركب من Na_2O مرتبطاً أو متآصراً مع SiO_2 وأن سمك الغشاء يقع في المدى 0.03 – 0.10 ملم.

لذا فعندما يغمر قطب الزجاج في الماء أو في المحلول الحامضي المخفف لمدة 48-72 ساعة يتميأ سطحاه الخارجي والداخلي ويحصل التبادل الأيوني الأتي بين الغشاء والمحلول الخارجي.

$$SiO^- Na^+ + H^+ \longleftrightarrow SiO^- H^+ + Na^+$$

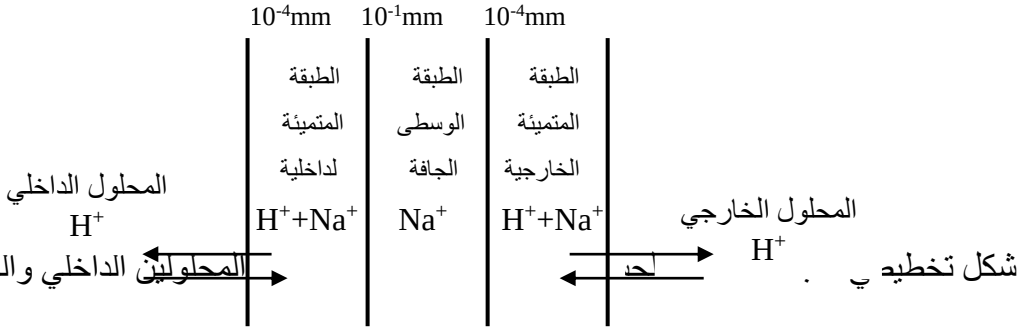
Glass membrane	External solution	Glass membrane	External solution
غشاء الزجاج	المحلول الخارجي	غشاء الزجاج	المحلول الخارجي

لذا تتبادل أيونات الهيدروجين في المحلول الخارجي مع أيونات الصوديوم داخل الزجاج ويتم الحصول في النهاية على ثلاث طبقات في غشاء قطب الزجاج مصنفة كما يأتي:-

١-طبقة وسطية جافة غنية بأيونات الصوديوم Na^+ فقط.

٢- طبقة متميئة داخلية (تحتوي على أيونات Na^+, H^+)

٣- طبقة خارجية متميئة (تحتوي على أيونات Na^+, H^+) كما هي موضحة في المخطط الآتي:-



شكل تخطيطي .

يتكون أو ينمو نتيجة التبادل الأيوني بين غشاء قطب الزجاج والمحلول الخارجي جهد E_{b1} يعتمد بصورة مباشرة على تركيز أيونات الهيدروجين في المحلول الخارجي كذلك يقع تبادل أيوني بين أيونات الهيدروجين في المحلول الداخلي وأيونات الصوديوم في غشاء قطب الزجاج على الوجه الداخلي لغشاء قطب الزجاج والذي ينمو عليه أيضاً جهد مقداره E_{b2}. يكون تركيز أيونات الهيدروجين في المحلول الداخلي ثابتاً لذا فأن الجهد الذي يسجله قطب الزجاج نسبة لقطب المصدر يعتمد على تركيز ايونات الهيدروجين في المحلول الخارجي. يجري التوصيل خلال غشاء قطب الزجاج عبر أيونات Na^+، H^+ في المنطقتين المتميئتين الداخلية والخارجية وبوساطة Na^+ في المنطقة الجافة إضافة إلى الانتقال الالكتروني فقد يكون التوصيل أيونيا أو أاليكترونياً أو الاثنين معاً .

تكون مقاومة غشاء قطب الزجاج عالية (50-500 ميكا أوم) لذا لا يمكن استعمال مقياس الجهد الاعتيادي لقياسات الجهد أو قياس قيم pH وإنما يستعمل مقياس pH لهذا الغرض حيث يمتلك مقاومة عالية أيضاً.

استجابة قطب الزجاج والأخطاء المرافقة لقياساته :

يستجيب قطب الزجاج لأيونات الهيدروجين في المدى 10^{-8}-10^{-2} مولاري أو في أنواع أخرى من أقطاب الزجاج يمتد المدى إلى 10^{-10} مولاري وحتى يمتد إلى 10^{-12} مولاري في أنواع أخرى من أقطاب الزجاج

يوجد انحراف في استجابة قياسات الجهد أو قراءات pH فوق القيمة 10 (أي أقل من 10^{-10} مولاري) حيث يبدأ القطب بالاستجابة إلى الأيونات الفلزية أحادية الشحنة في NaOH أو KOH أو LI^+ أو Ag^+. وفي هذه الحالة يستعمل قطب غاز الهيدروجين القياسي لقياس pH فوق 10. تسبب كل الأيونات أحادية الشحنة أخطاء قاعدية وأن كمية هذه الانحرافات تعتمد على نوع الشحنة الموجبة وتركيب الغشاء الحساس لقطب الزجاج.

أما النوع الثاني من الأخطاء فتسمى الأخطاء الحامضية (Acidic errors) عندما تكون قيم pH أقل من 2 والتي تبدي قيماً أكبر من القيم الحقيقية .قد تعزى هذه الأخطاء إلى تراكم أيونات الهيدروجين في التراكيز العالية منها (أكبر من10^{-2} مولاري) أو تعزى إلى امتصاص كميات كبيرة من الماء في الطبقة المتميئة الخارجية تعمل على الارتباط بأيونات الهيدروجين مكونة تراكيز عالية من أيون الهيدرونيوم في حيز محدود جداً من الغشاء ينعكس ذلك على القراءات المنخفضة لقيم pH وحدوث الانحراف عن الاستجابة الخطية لقطب الزجاج.

تصاميم أقطاب الزجاج: Designs of glass electrodes

إذا صنع قطب الزجاج بدون قطب مصدر مرتبط به فيدعى قطب الزجاج المنفرد (Single glass electrode) ولذا يستعمل معه قطب مصدر كمتمم للخلية الكهربائية , ومن ناحية أخرى إذا صنع قطب الزجاج مع قطب مصدر مرتبط به فيدعى قطب الزجاج المزدوج أو المرتبط (Combined glass electrode) ويكون قطب المصدر المتمم للخلفية إما قطب الكالوميل أو قطب الفضة/كلوريد الفضة.

يتميز قطب الزجاج المزدوج ببساطة وسهولة استعماله كأنه قطب واحد ويمكن استعماله لقياس قيم pH لمحاليل صغيرة تصل حجومها واحد ملليتر، كما يسهل تداوله ونقله وحفظه وانخفاض تكاليف صنعه ولا يحتاج المحلل إلى قطب مصدر خارجي منفصل.

وعندما لا يكون قطب الزجاج في حالة استعمال فأنه يحفظ في الماء المقطر أو في 0.1M من محلول حامضي وخاصة حامض الهيدروكلوريك. وهذا يعني أن قطب الزجاج يجب أن يحفظ رطباً لأنه إذا ترك ليجف فلابد من غمره من جديد في الماء المقطر أو المحلول الحامضي لمدة يومين أو ثلاثة أيام للتميأ الطبقات الخارجية والداخلية ويسهل تبادل الأيونات وتوصيل القطب واستجابته لأيونات الهيدروجين أو الأيونات الأحادية الأخرى.

معايرة قطب الزجاج Calibration of glass electrode

ت	المحلول	pH
.1	محلول مشبع من تارترات البوتاسيوم الحامضية	٣,٥٥٧
.2	0.025M من فتالات البوتاسيوم الحامضية	٤,٠٠٨
.3	0.025M من فوسفات البوتاسيوم ثنائية الهيدروجين	٦,٨٦٥
.4	0.025M من فوسفات ثنائية الصوديوم أحادية الهيدروجين	٦,٨٦٥
.5	0.0087M من فوسفات البوتاسيوم ثنائية الهيدروجين	٧,٤١٣
.6	0.00304M من فوسفات ثنائية الصوديوم أحادية الهيدروجين	٧,٤١٣
.7	0.01M من البوراكس	٩,١٨٠

.8	محلول مشبع من هيدروكسيد الكالسيوم	١٢,٤٥٤

يجب معايرة قطب الزجاج قبل استعماله وذلك للتأكد من توصيله ودقة الاستجابة والمدى الخطي الصحيح الذي يستجيب له. تجري المعايرة بمحلولين منظمين، أي يكفي لمعايرة قطب الزجاج استعمال محلولين منظمين أحدهما في الوسط الحامضي كأن يكون المحلول المنظم ذو pH = 4 والآخر المحلول المنظم في الوسط القاعدي كأن يكون المحلول المنظم ذا pH= 9 وقد يستعمل محلول منظم ثالث ذوpH =7. يجب معايرة القطب قبل أي استعمال للحصول على القيم الحقيقية لـpH المحاليل المراد قياسها. وأن هذه المحاليل المنظمة إما أن تجهز من قبل الشركة المجهزة للقطب الزجاجي أو أنها تحضر في المختبر. ولكي تكون عملية المعايرة دقيقة يجب أن تحضر هذه المحاليل بدقة عالية كي يثق المحلل من معايرة القطب والحصول على قراءات دقيقة موثوقة.

بعض المحاليل المنظمة المستعملة لمعايرة قطب الزجاج في ٢٥°م.

ثبات واستقراريه قطب الزجاج

Reproducibility and stability of glass electrode

تتميز أقطاب الزجاج بتوافق قراءاتها واستقراريتها العالية. فقد استعملت أقطاب الزجاج لسنتين بدون نقصان في توافق أو تطابق قياساتها المتكررة. ويعتبر الانحراف عن القراءات الحقيقية في حكم المهمل إذا أجريت معايرة قطب الزجاج قبل أي قياس. ولقطب الزجاج القدرة على استرجاع كفاءته ويعطي نفس قياسات pH إذا أجريت القياسات تحت نفس الظروف.

يجب أن تجري القياسات بدءً بالمحاليل المخففة صعوداً إلى المحاليل الأكثر تركيزاً. يمكن إجراء قياسات pH في المحاليل الغروية أو المحاليل العكرة، لذا فأن أقطاب الزجاج قد استعملت بصورة واسعة لقياس pH الدم والتربة ومياه البحار والمياه المصرفة ومياه المجاري بدون نقص أو انحراف في استجابتها.