الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي

كلية التكنولوجيا

مذكرة مقدمة لنيل شهادة:

ماستر أكاديمي

ميدان :علوم وتكنولوجيا

شعبة : هندسة طرائق

التخصص: هندسة كيميائية

من تقديم:

عدانة وريدة
بصغير خولة
بوزنادة قطر الندى

بعنوان

تصميم و تنفيذ نظام قياس درجة الحموضة لمختلف المحاليل الكيميائية

تمت مناقشة المذكرة في: سبتمبر2020

أمام اللجنة المكونة من:

بن عمر م العربي	**مناقش**	**جامعة الوادي.**
رواحنة نور الدين	**رئيسا**	**جامعة الوادي.**
أ. محرم عبد الكريم	**مؤطر**	**جامعة الوادي.**

2019/2020

بسم الله الرحمن الرحيم

الإهداء

بسم الله الرحمان الرحيم

لك الحمد ربي على عظيم فضلك و كثير عطائك

أهدي ثمرة العمل هذا إلى :

إلى كل نفس عظيمة تواقة إلى الحكمة و المعرفة

إلى الذي أحمل اسمه بكل فخر و إعتزاز ، إلى من رباني على الفضيلة

و كان لي ذرع الأمان أحتمي به من مكائد الزمان أبي الغالي

" عدانة جمال عبد الناصر"

إلى أعز ما لدي في هذا الوجود إلى التي أخرجتني إلى النور بكل صوره

إلى أستاذة البيت و خارجه ، أمي الحنونة

" وناجي وهيبة "

إلى إخوتي الأحباء الغاليان على قلبي سندي في الدنيا كل باسمه

" فادي و رائد"

إلى أستاذي و معلمي الذي لم يبخل عليا بتوجيهاته و نصائحه القيمة

فوجهني حين الخطأ و شجعني حين الصواب فكان نعم المشرف.

" محرم عبد الكريم "

إلى كل أساتذتي في الجامعة و لكل من جمعني بهم المشوار الدراسي

خاصة المتخرجين ثانية ماستر **" دفعة 2020 "**

الطالبة عدانة وريدة

الإهداء

بسم الله الذي هداني بهديه وسقاني برحمته
الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على خاتم الأنبياء والمرسلين
أهدي ثمرة هذا العمل إلى من قال فيهما الرحمن
" ولا تقل لهما أف ولا تنهرهما وقل لهما قولا كريما "

إلى الشمعة التي احترقت لتنير درب حياتي ، إلى الينبوع الذي لا يمل العطاء
إلى من حاكت سعادتي بخيوط منسوجة من قلبها
إلى من كان دعاؤها سر نجاحي إلى أمي الحبيبة
" عائشة " حفضها الله لي وسدد خطاها

إلى رمز التضحية و الآيثار إلى مثلي و قدوتي في الحياة كلها
إلى الذي علمني أن ارتقي سلم النجاح بحكمة وصبر أبي العزيز
"عبد الكريم" أطال الله في عمره و أثابه خيرا في الدنيا والآخرة

إلى من يطيب لي معهم همي وتعبي ويسري في عروقهم دمي إخوتي الأعزاء
" صفية . ضياء الدين . ميسون . براءة "

إلى أفراد أسرتي سندي في هذه الدنيا خالاتي وأعمامي وعماتي وكل أبنائهم
إلى من جمعتني بهم أحلى أيام الجامعة صديقاتي وأخوتي
" د.إيمان ، ا.إيمان ، سميحة ، ربيعة ، فاطمة الزهراء "

إلى من شاركوني في انجاز هدا العمل إلى من سررت بالتعرف عليهم زميلاتي
" قطر الندى ، وريدة " وفقهم الله
إلى زميلاتي و زملائي طلبة سنة ثانية ماستر هندسة كيميائية
دفعة 2020 أتمنى لهم كل التوفيق والسداد

الطالبة بصغير خولة

الإهداء

أحمد الله عزوجل على منه وعونه لإتمام هذا البحث ، وأهدي هذا العمل المتواضع

إلى من أحمل اسمه بكل افتخار..أرجو من الله أن يمد

في عمره وستبقى كلماته نجوما اهتدي بها اليوم وغدا وأبدا.

أبي العزيز

إلى من كان دعاؤها سر نجاحي ، إلى من بوجودها اكتسب قوة لا حدود لها.

أمي الحبيبة

إلى رفيقة دربي خطوة بخطوة ولاتزال ترافقني **"أختي نهى"**

إلى من أرى السعادة في ضحكتهم إلى أميراتي الصغيرات

"عمرية"،" تقوى"،" سدرة المنتهى"،" ميار"،" ليان"

إلى من تطلع لنجاحي بنظرات الأمل أخي الغالي **"أسعد طه."**

إلى أختي التي لم تلدها أمي إلى من تحلت بالإخاء والوفاء

وسرت معها على طريق النجاح **"صديقتي خولة"**

إلى كل أساتذة قسم هندسة طرائق والبتروكيمياء و إلى كلمن يؤمن بأن بذور

نجاح التغيير هي في ذواتنا وفي أنفسنا قلب أن تكون في أشياء أخرى...

إلى كل هؤلاء أهدي هذا العمل

الطالبة بوزنادة قطر الندى

شكر وعرفان

بسم الله الرحمن الرحيم

لقول الله تعالى ﷻ وإِذْ تَأَذَّنَ رَبُّكُمْ لَئِن شَكَرْتُمْ لَأَزِيدَنَّكُمْ... ﷻ

(الأية 7) سورة ابراهيم . ﷺ

يقول المصطفى ﷺ : من لم يشكرالناس لم يشكر الله .

و نحن نضع اللمسات الأخيرة لهذا البحث لا يسعنا إلا أن نحمد الله
و نشكره الشكر الجزيل على توفيقه لنا على إتمام هذا العمل

عرفانا منا بالجميل نتوجه بالشكر و التقدير
إلى أهل الفضل والعطاء و اخص بالذكر الأستاذ المشرف
" محرم عبد الكريم "
الذي اشرف على انجاز ومتابعة هذه المذكرة وتحمل عبء هذا العمل بكل ما لديه من نصائح و إرشادات ، نأسال الله أن يوفقه ويسدد خطاه ويمن عليه برحمته ويعوضه بالخيرات و أجمل اللحظات .

نتقدم بجزيل الشكر والتقديرالخاص للأستاذ الذي ساعدنا في ترجمة المذكرة
" بالخير إسماعيل "
نسال الله ان يرزقه الصحة و العافية وينير دربه .

نتقدم بالشكر إلى أعضاء لجنة المناقشة
نشكر كل أساتذتنا في الجامعة و لكل من جمعنا بهم المشوار الدراسي
خاصة الزملاء و الزميلات المتخرجين
" دفعة 2020 "
بجامعة الشهيد حمه لخضر

ملخص

تهدف الدراسة المقدمة في هذه المذكرة إلى تصميم وتنفيذ نظام قياس الـ pH لمختلف المحاليل الكيميائية ، حيث تمت مناقشة و شرح الجوانب النظرية المتعلقة بدرجة الحموضة و عرض مختلف الحساسات الخاصة به و كذا مميزاتها و خصائصها ، قد تمت أولا عملية التصميم و محاكاة النظام المقترح بإستخدام برنامج Proteus و كود برمجي لإدارة مختلف الوحدات المستعملة ، ثم تم تنفيذه ثانيا في الواقع بإستخدام لوحة Arduino و حساس pH المعروف بـ E-201PH و إدراج ميزة قياس درجة الحرارة والرطوبة بإستخدام الحساس DHT11 والتاريخ والوقت بإستخدام الدارة DS1307 RTC ثم معايرة النظام بإستخدام محاليل منظمة ، قد أظهرت النتائج المتحصل عليها من خلال عملية المحاكاة و التنفيذ تطابقها مع بعضها كما تم الحصول على دقة قياس مقبولة . تمت مناقشة كيفية تحسين الدقة و إمكانية إدراج ميزات إضافية لتطوير إستعماله في عملية تتبع درجة حموضة التفاعلات الكيميائية.

الكلمات المفتاحية : درجة الحموضة ، أردوينو، بروتس ، محاليل منظمة ، نظام القياس .

Summary

The study presented in this thesis aims to design and implement a pH measurement system for various chemical solutions, where the theoretical aspects related to pH were discussed and explained and its various sensors were presented, as well as their features and characteristics. First, the design process and simulation of the proposed system using a program Proteus and a software code to manage the various units used, then it was implemented secondly in reality using the Arduino board and the pH sensor known as E-201PH and the inclusion of the feature of measuring temperature and humidity using the DHT11 sensor and the date and time using the DS1307 RTC circuit and then calibrating the system using buffer solutions, The results obtained through simulation and implementation showed their conformity with each other and acceptable measurement accuracy was obtained. They discussed how to improve accuracy and include additional features to develop its use in the process of tracking the pH of chemical reactions.

Key words : pH , Arduino , Proteus, buffer solutions , measurement system ,.

الفهرس

الفهرس

الإهداء I
شكر وعرفان IV
ملخص V
الفهرس VII
قائمة الجداول XIII
قائمة الأشكال XIV
قائمة الصور XV
قائمة الإختصارات XVII
قائمة المصطلحات XIX
مقدمة عامة 1

الجزء النظري

الفصل الأول : عموميات حول PH المحاليل الكميائية

I .1. مقدمة 5
I .2. نبذة تاريخية 5
I .3. ماذا تعني pH المحاليل 5
I .4. لماذا قياس الـ pH ضروري 6
I .5. تعاريف ومصطلحات متعلقة بـ pH المحاليل 7
I .1.5. الأحماض و القواعد 7
I .2.5. الحمضية 7
I .3.5. القاعدية 7
I .4.5. قوة الأحماض والقواعد 7
I .5.5. القوة الدافعة الكهربائية (E.M.F) 8
I .6.5. الخلايا الإلكتروليتية 8
I .7.5. الخلايا الجلفانية (الفولتية) 8
I .5. 8. جهود الأقطاب القياسية 8

I .9.5. المحاليل المُنَظمة (Buffers) 9
I .1.9.5.سعة المحاليل المنظمة 10
I .6. مقياس الـ pH و طبيعة المحاليل 10
I .7. طرق قياس pH المحاليل 12
I .1.7. طرق القياس المرئية 12
I .1.1.7. الكواشف السائلة الملونة 12
I .2.1.7.الكواشف الورقية الملونة 13
I .2.7. طرق القياس الكهربائية 13
I .1.2.7. قطب الهيدروجين القياسي 13
I .2.2.7. الأقطاب المرجعية (القياسية) الثانوية (Secondary reference electrodes)
14.....
I .1.2.2.7. قطب الكالوميل القياسي (Calomel Reference Electrode) 14
I .2.2.2.7. قطب الفضة / كلوريد الفضة (Silver/Silver Chloride Electrode) 15.
I .3.2.7. القطب الزجاجي (Glass Electrode) 17
I .4.2.7. الأقطاب الإنتقائية (Selective electrodes) 18
I .5.2.7. قطب المزيج الكهربائي (Combination electrode) 18
I .6.2.7. مقياس هانا لدرجة الحموضة 19
I .7.2.7. مقياس درجة الحموضة (فولت متر) 19
I .8. مقاييس درجة الحموضة في الصناعة 20
I .9. الخاتمة 20

الفصل الثاني : قياس درجة حموضة المحاليل الكميائية .

II .1. مقدمة 22
II .2. الطرق الكهروكيميائية لقياس الـ pH 22
II .3. معادلة نرنست (NERNST EQUATION) 23
II .4. نقطة الصفر لقطب المزيج 24

II .5. الحساسات الكهروكيميائية لـ pH المحاليل.....24
II .1.5. الأقطاب الغشائية الزجاجية (Glass Membrane electrodes) 25
II .1.1.5. مكونات القطب الغشائي الزجاجي 25
II .2.1.5. إستجابة القطب الزجاجي لتغيرات الـ pH 27
II .3.1.5. كيف ينشأ الكمون في القطب الزجاجي.....27
II .2.5. الأقطاب المرجعية (Reference electrodes) 29
II .1.2.5. مكونات القطب المرجعي 29
II .2.2.5. الوصلة السائلة (junction Liquid) 30
II .3.2.5. إختيار و إستخدام الأقطاب المرجعية و العناية بها 32
II .3.5. الأجهزة (Instrumentation).....32
II .1.3.5المعايرة و طرق إجرائها 32
II .1.1.3.5. معايرة عند نقطة واحدة 33
II .3.1.3.5. معايرة ثلاثية النقاط.....33
II .2.3.5. تعويض درجة الحرارة (Temperature Compensation).....33
II .4.5. القياس بإستعمال الترانزستورات و أشباه الموصلات (pH-FETs).....34
II .1.4.5. المكونات و مبدأ العمل.....35
II .2.4.5. الأجهزة 36
II .5.5. الأقطاب الكهروكيميائة الأخرى.....36
II .1.5.5. حساسات الـ pH المعتمدة على المعدن/ أكسيد المعدن.....36
II .2.5.5. أقطاب الغشاء السائل (Liquide Membrane Electrodes).....37
II .6. توجيهات تتبع للتعامل مع أجهزة قياس الـ pH للحصول على نتائج قياس صحيحة.....37
II .1.6. التحقق من عمر القطب 37
II .2.6. تخزين قطب درجة الحموضة.....37
II .3.6. إجراءات تنظيف قطب درجة الحموضة 38
II .1.3.6. أنواع تلوث الأقطاب و كيفية تجنبه 39

II .1.1.3.6. تلوث كبريتيد الفضة (Ag_2S) 39
II .2.1.3.6. التلوث مع كلوريد الفضة (AgCl) 39
II .3.1.3.6. تلوث البروتين 40
II .4.1.3.6. أنواع التلوث الأخرى 40
II .7. أسباب مشاكل المعايرة 40
II .1.7. توصيات المعايرة والقياس لدرجة الحموضة 40
II .8. الدقة المتوقعة 41
II .9. الخاتمة 42

الجزء العملي

الفصل الثالث : تصميم و تنفيذ نظام قياس درجة الحموضة لمختلف المحاليل الكميائية.

III .1. مقدمة 45
III .2. لوحات التطوير الإلكترونية BOARDS DEVELOPMENT 45
III .1.2. لوحات Arduino 45
III .1.1.2. مميزات Arduino 46
III .2.1.2. إستخدامات Arduino 46
III .3.1.2. أنواع لوحات Arduino 46
III .2.2. المتحكمات الدقيقة 47
III .3.2. الحساس Sensor 47
III .1.3.2. الدخل و الخرج التماثلي و إستخدام الحساسات 48
III .2.3.2. الإشارات التماثلية Analog Signals 48
III .3.3.2. أهمية الحساسات 48
III .3. نظرة عامة حول المشروع 49
III .1.3. جزء العتاد Hardware 49
III .1.1.3. لوحة Arduino UNO و خصائصها 49
III .2.1.3. شاشة الكريستال السائلة LCD 50

III.3.1.3. ساعة لحفظ الوقت الحقيقي RTC DS1307 51
III.4.1.3. حساس الحرارة والرطوبة DHT11 51
III.5.1.3. وحدة حساس الـpH (pH sensor) 52
III.1.5.1.3. مسبار درجة الحموضة E-201PH 52
III.2.5.1.3. دارة التكييف Signal conditioning circuit board 53
III.2.3. جزء البرمجياتSoftwer 54
III.1.2.3. البرمجة Coding 54
III.2.2.3. بيئة أردوينو التطويرية Arduino IDE 54
III.3.2.3. برنامج Proteus 55
III.4. مراحل تصميم و تنفيذ نظام قياس الـ pH 56
III.1.4. القطع الإلكترونية و المواد المستعملة في تصميم نظام قياس الـ pH 56
III.1.1.4. الأدوات و القطع الإلكترونية 56
III.2.1.4. المواد الكيميائية المستعملة 56
III. 2.4. طريقة تحضير المحاليل 57
III.1.2.4. محلول 1 57
III.2.2.4. محلول 2 57
III.3.2.4 . محلول 3 57
III.3.4. معايرة مسبار حساس الـpH 57
III.1.3.4. الإزاحة (Offset) 57
III.2.3.4. الخطوة (Step) 58
III.4.4. ربط القطع الإلكترونية مع الأردوينو 59
III.5.4. الكود البرمجي بإستخدام برنامج Arduino IDE 59
III.6.4. دقة قياس الـ pH 59
III.7.4. محاكاة نظام قياس الـ pH من خلال برنامج Proteus 60
III.5. النتائج المتحصل عليها 60

III.6. مناقشة النتائج 61
III.6.1. تحليل بيانات الجدول 61
III.6.2.تحليل نتائج محاكاة نظام قياس الـ pH من خلال Proteus 62
III.6.2.1 . تنفيذ نظام قياس الـ pH في الحالة الحامضية.....62
III.6.2.2. تنفيذ نظام قياس الـ pH في الحالة المعتدلة 63
III.6.2.3. تنفيذ نظام قياس الـ pH في الحالة القاعدية 63
III.6.2.4. تنفيذ نظام قياس الـ pH في حالة طلب فحص الحساس أو فحص الإزاحة 64
III.7. تشغيل و تنفيذ نظام قياس الـpH مخبريا 64
III.8. تجريب دارة نظام قياس الـpH.....65
III.9. الطرق التجريبية لقياس الـpH.....67
III.10. تحسين دقة القياس و زمن القياس 68
III. 11. الخاتمة 68
الخاتمة.....70
المصادر و المراجع 72
الملاحق 79

قائمة الجداول

قائمة الجداول حسب الفصل

الفصل الأول

جدول I - 1 : يوضح بعض الأحماض و القواعد الشائعة.....**8**

جدول I - 2 : قيم pH لبعض المحاليل المنظمة.....**10**

جدول I - 3 : بعض أنواع الكواشف المستخدمة في معايرة الأحماض والقواعد **13**

جدول I - 4 : جهد قطب الكالوميل للتراكيز المختلفة من أيون الكلوريد عند°c 25 .....**15**

جدول I - 5 : جهد قطب الفضة / كلوريد الفضة للتراكيز المختلفة من أيون الكلوريد عند°c 25....**16**

الفصل الثاني

جدول II - 6 : نظرة عامة على الأنواع المختلفة من أغشية قطب درجة الحموضة **26**

جدول II - 7 : أنواع التقاطع المرجعي.....**31**

جدول II - 8 : محاليل تنظيف أقطاب قياس الـ pH **39**

الفصل الثالث

جدول III - 9 : الجهد المتولد من المسبار بدلالة قيمة الـ pH.....**52**

جدول III - 10 : أنواع المحاليل المنظمة المستعملة.....**56**

جدول III - 11 : تفاصيل ربط كل قطعة مع منافذ الأردوينو **59**

جدول III - 12 : يوضح النتائج درجة الحموضة المسجلة من طرف الأردوينو **61**

قائمة الأشكال

قائمة الاشكال حسب الفصل

الفصل الأول

شكل I - 1 : يوضح مثال لتحضير المحلول المنظم..... **9**

شكل I - 2 : يوضح سلم الـ pH..... **11**

شكل I - 3 : يوضح قطب الهيدروجين القياسي **14**

شكل I - 4 : يوضح قطب الكالوميل القياسي..... **15**

شكل I - 5 : يوضح قطب الفضة / كلوريد الفضة **16**

شكل I - 6 : يوضح تركيبة القطب الزجاجي **17**

شكل I - 7 : يوضح قطب المزيج..... **18**

شكل I - 8 : مقياس درجة الحموضة..... **20**

الفصل الثاني

شكل II - 9 : يوضح تغير فرق الجهد (mv) بين القطب الزجاجي و القطب المرجعي..... **22**

شكل II - 10 : يوضح نظام قياس درجة الحموضة **23**

شكل II - 11 : يوضح خلية قياس درجة الحموضة..... **25**

شكل II - 12 : يوضح عرض مقطعي لتركيب و تكوين الغشاء الزجاجي **26**

شكل II - 13 : يوضح رسم توضيحي لأنواع الجهود في خلية القياس..... **28**

شكل II - 14 : يوضح رسم توضيحي لنشأة جهد الحدود..... **28**

شكل II - 15 : يوضح معايرة وتعويض درجة الحرارة لقطب درجة الحموضة الزجاجي **34**

شكل II - 16 : يوضح قياس الـ pH بإستخدام ترانزستور تأثير المجال الانتقائي ، تتضمن دائرة التضخيم بهدف تشغيل Drain عند تيار ثابت **35**

الفصل الثالث

شكل III - 17 : يوضح الإشارة التماثلية analog signal و الإشارة الرقمية digital signal..... **48**

قائمة الصور

قائمة الصور حسب الفصل

الفصل الأول

صورة I - 1 : تمثل أنواع المحاليل المنظمة **9**

صورة I - 2 : الكواشف الملونة السائلة..... **12**

صورة I - 3 : الأوراق الملونة لقياس pH المحاليل **13**

صورة I - 4 : مقياس هانا لقياس الـ pH **19**

الفصل الثالث

صورة III - 5 : تمثل بعض أنواع لوحات Arduino **47**

صورة III - 6 : تمثل المتحكم الدقيق لـ Arduino **47**

صورة III - 7 : تمثل لوحة Arduino UNO مع توضيح لمكوناتها اصدار SMD..... **50**

صورة III - 8 : تمثل شاشة الكريستال السائلة 4×20 . الصورة على اليمين شاشة حقيقية و التي على اليسار نموذج في برنامج المحاكاة **Proteus** **50**

صورة III - 9 : تمثل دارة ساعة الوقت الحقيقي DS1307 RTC . على اليمين الدارة الحقيقية و التي على اليسار نموذج في برنامج المحاكاة Proteus **51**

صورة III - 10 : تمثل حساس DHT11 . على اليمين حساس حقيقي و التي على اليسار نموذج في برنامج المحاكاة Proteus **52**

صورة III - 11 : مسبار درجة الحموضة E-201PH **53**

صورة III - 12 : تمثل الوحدة الالكترونية لحساس الـ pH **54**

صورة III - 13 : تمثل واجهة برنامج Arduino IDE **55**

صورة III - 14 : تمثل واجهة برنامج Proteus **55**

صورة III - 15 : تمثل طريقة ضبط قيمة الفولت بإزاحة 2.50 فولت **58**

صورة III - 16 : تمثل تصميم دارة نظام لقياس درجة الحموضة على Proteus **60**

صورة III - 17 : تمثل شاشة LCD في الحالة الحامضية **62**

صورة III - 18 : تمثل شاشة LCD في الحالة المعتدلة..... **63**

صورة III - 19: تمثل شاشة LCD في الحالة القاعدية..... **63**

صورة III - 20 : تمثل شاشة LCD في حالة طلب فحص الحساس أو فحص الإزاحة..... **64**

صورة III - 21 : تمثل دارة نظام قياس درجة الحموضة لمختلف المحاليل الكيميائي..... **65**

صورة III - 22 : تمثل النتيجة - أ - على اليمين و النتيجة - ب- على اليسار..... **66**

صورة III - 23 : تمثل النتيجة -ج- على اليمين و النتيجة - د - على اليسار **66**

صورة III - 24 : تمثل تجربة قياس درجة الحموضة للماء المقطر **67**

صورة III - 25 : تمثل قيمة الملي فولت الصادرة من الحساس عند وضعه في الماء المقطر..... **67**

قائمة الإختصارات

قائمة الإختصارات مرتبة أبجديا

محول تشابهي رقمي	**ADC**
تعويض درجة الحرارة الآلي	**ATC**
موصل كهربائي	**BNC**
جهاز استشعار رقمي لإستشعار درجة الحرارة والرطوبة.	**DHT**
المعهد الألماني للتوحيد القياسي	**DIN**
المزدوج المضمن	**DIP**
القوة الدافعة الكهربائية	**E.M.F**
ذاكرة بيانات دائمة	**EEPROM**
ترانزستور تأثير المجال	**FET**
رمز الأرضي	**GND**
نظام تحديد المواقع العالمي	**GPS**
لغة الترميز القياسية لإنشاء صفحات الويب	**HTML**
الدوائر الإلكترونية المتكاملة	**IC**
بيئة التطوير المتكاملة	**IDE**
ترانزستورات تأثير المجال الإنتقائي	**ISFET**
شاشة العرض البلوري السائل	**LDC**
الصمام الثنائي الباعث للضوء	**LED**
المعهد الوطني للمعايير والتكنولوجيا	**NIST**
مقاومة المعامل الحراري السالب	**NTC**
ألواح الدوائر المطبوعة	**PCB**
قياس الـ pH بإستعمال الترانستورات و أشباه الموصلات	**pH-FETs**
ساعة الوقت الحقيقي	**RTC**
الثنائيات المثبتة على السطح	**SMD**
الواجهة الطرفية التسلسلية	**SPI**

سورين بيتر لوريتز	**S.P.L**
ذاكرة بيانات مؤقتة	**SRAM**
الناقل التسلسلي العام	**USB**
منفذ الاتصال التسلسلي	**USARTK**

قائمة المصطلحات

قائمة المصطلحات مرتبة أبجديا

أردوينو	Arduino
أردوينو أونو	Arduino UNO
أردوينو ديو	Arduino Due
أردوينو ليوناردو	Arduino Leonardo
أردوينو ميغا 2560	Arduino Mega 2560
أردوينو ميني	Arduino Mini
أردوينو نانو	Arduino Nano
أشباه الموصلات المعدنية	MOSFET
أقطاب الغشاء السائل	Liquid Membrane Electrodes
إستنزاف	Drain
حامضي	ACIDE
الجهد	Voltage
الحرارية العلمية	Thermo Scientific
الحساس	Sensor
الخطوة	Step
الأقطاب الانتقائية	Selective electrodes
الأقطاب الغشائية الزجاجية	Glass Membrane electrodes
الأقطاب المرجعية	Reference electrodes
الأقطاب المرجعية (القياسية) الثانوية	Secondary reference electrodes
الأنظمة المضمنة	Embedded systems
الأيونوفور	ionphore
الإزاحة	Offset
الإشارة التماثلية	analog signal
الإشارة الرقمية	digital signal
الرجاء فحص الإزاحة	PLS CHECK THE OFFSET
العداد	Counter

القطب الزجاجي	Glass Electrode
المتحكم الدقيق	Microcontroller
المحاليل المُنَظمة	Buffers solution
المعالج الدقيق	Microprocessor
المعدات	Hardware
المؤقت	Timer
الوصلة السائلة	Liquid junction
برنامج المحاكاة بروتس	Proteus
N- ترايدوديسيلامين	N-tridodecylamine
تعويض درجة الحرارة	Temperature Compensation
حساس الـ pH	pH sensor
جافا	Java
جهاز قياس الجهد	potentiometer
جزء البرمجيات	Software
دارة التصفير	Reset
دارة التكييف	signal conditioning circuit board
دالة الإعدادات	void setup
دالة الحلقة التكرارية	Void loop
ذاكرة برنامج	Flash Memory
زر التعليق	Hold
قاعدي	BASE
قراءة القيمة التماثلية	AnalogRead
قطب الكالوميل القياسي	Calomel Reference Electrode
قطب المزيج الكهربائي	Combination electrode
قيمة الـ pH	pH-value
لوحة تطويرية إلكترونية	Development Boards
ماتلاب	matlab
مخبر كارلسبرغ	Carlsberg

Copenhague	مدينة كوبنهاغن
Saturated	مشبع
Source	مصدر
Nernst equation	معادلة نرنست
NEUTRAL	معتدل
calibration	معايرة
Analog comparator	مقارن تماثلي
Resistor	مقاومة متغيرة
Ethernet	منفذ اتصال الشبكة
Watchdog Timer	مؤقت المراقبة
windows	نظام التشغيل ويندوز
Hexadecimal	نظام العد السداسي عشري
Arrhenius	نظرية أرهينيوس
Clock	هزاز لإعطاء نبضات التوقيت
Interrupts	وحدة مقاطعات

مقدمـــة عامـــة

مقدمة عامة

إن للمواد من حولنا في الطبيعة خواص تُميزها عن غيرها ، فلكل مادة خواص فيزيائية و بيولوجيّة و كيميائيّة يمكن التمييز و التفريق بينها من خلال دراسة كل مادّة على حدى و وصفها الدقيق حسب نوع التحليل الفيزيائي الحركي أو السكوني أو الكيميائي أو البيولوجي ، في موضوعنا هذا سنركز على إحدى الصفات الكيميائية للموادّ وهي درجة الحموضة و القاعديّة للمحاليل .

فمنذ أن خُلق الإنسان كانت لديه القدرة على التمييز بين المر و الحامض عند تناول الأطعمة السائلة أو الصلبة ، نقول أن الخل وعصير الليمون طعمهما حامض و أن ماء الصابون طعمه مر و خاصية السوائل هذه تدل على قيمة درجة الحموضة ، بذلك يمكن القول أن لسان الإنسان هو أول جهاز لقياس الـ pH . يمكن الحصول على مؤشر تقريبي لدرجة الحموضة بإستخدام الطريقة المرئية (الكواشف السائلة الملونة و الكواشف الورقية الملونة) و التي فيها يتغير اللون مع إختلاف قيمة درجة الحموضة.

هذه المؤشرات لها قيود على الدقة و يمكن أن يكون من الصعب تفسيرها بشكل صحيح في العينات الملوثة. يتم الحصول على قياسات أكثر دقة لدرجة الحموضة بإستخدام الطريقة الكهربائية (جهاز الـ pH متر) [1] ، حيث عملية قياس الجهد تعطي نتائج دقيقة و قابل للتكرار عندما تكون الحاجة إلى تحديد حموضة أو قاعدية محلول مائي . لذلك فإن قياس الـ pH له أهمية حيوية في مجالات متنوعة مثل علم الأحياء والطب ، تكنولوجيا الغذاء ، معالجة مياه الشرب ، الزراعة ، الصناعات الكيماوية ، البتروكيماوية و كذلك معالجة مياه الصرف الصحي لحماية البيئة [2].

في هذا الصدد نهدف إلى تصميم نظام لقياس الـ pH يعتمد على الطريقة الكهربائية وهي الطريقة الأنسب للحصول على قياسات درجة حموضة دقيقة . يعتمد تحقيق قياسات الـ pH الموثوقة و الدقيقة على العديد من العوامل : جودة المعدات المستخدمة و نوع القطب الكهربائي و مستوى صيانة سلسلة القياس و الممارسة المخبرية الجيدة .

قد تطرقنا في دراستنا لهذا الموضوع إلى ثلاثة أجزاء بعد مقدمة عامة للموضوع :

الجزء النظري: يندرج هذا الجزء في الفصل الأول و الثاني :

الفصل الأول :

تحت عنوان**"عموميات حول pH المحاليل الكيميائية"** و فيه نبذة تاريخية عن درجة الحموضة كما تطرقنا إلى تعريف pH المحاليل و كذا المصطلحات المتعلقة به و مقياسه و طبيعة المحاليل و طرق قياسه وصولا إلى أهمية قياسه في شتى المجالات و مقاييسه في مجال الصناعة .

الفصل الثاني :

تحت عنوان **" قياس درجة حموضة المحاليل الكيميائية "** و فيه ذكرنا الطرق الكهروكيميائية لقياس درجة الحموضة و معادلة نرنست (Nernest equation) و نقطة الصفر لقطب الجمع و مختلف الحساسات الكهروكيميائية لـ pH المحاليل كما و يتضمن دليل أقطاب درجة الحموضة من أجل الفهم الجيد و الأداء الأمثل للقطب .

الجزء العملي : يندرج هذا الجزء في الفصل الثالث :

بعنوان " **تصميم و تنفيذ نظام قياس الـpH لمختلف المحاليل الكيميائية** " و فيه قمنا بشرح خطوات إنجاز المشروع المتمثلة في جزء العتاد و القطع اللازمة للتصميم ثم الجزء البرمجي أين تم تطوير خوارزمية لقياس و عرض قيمة الـ pH مع درجة الحرارة و الرطوبة و الوقت و التاريخ . للتحقق من صحة كلا من التصميم و الخوارزمية تم عمل محاكاة للمشروع ببرنامج Proteus حيث تم الحصول على عدة نتائج قياس درجة الحموضة ، درجة الحرارة ، الرطوبة ، مناقشة الدقة ، أسباب الإرتياب المحتملة في القياس . ثم تم تحقيق و تنفيذ المشروع و تأكيده بإستعمال لوحة الأردوينو و حساسات و قطع حقيقية . و قد أظهرت نتائج القياس المتحصل عليها نتائج متطابقة مع تلك التي في المحاكاة تماما.

و في الأخير خاتمة عامة لخصت ما تم عمله و التطلعات المستقبلية للمشروع و إمكانية إدراج ميزات إضافية فيه لتوسيع نطاق إستخدامه.

الجزء النظري

الفصل الأول

عموميات حول

المحاليل الكيميائية pH

I.1. مقدمة :

درجة الحموضة هي واحدة من أكثر المعلمات الأساسية التي يتم قياسها في كل تطبيق تقريبا [3] ، في هذا الفصل سنغطي بعض المفاهيم الأساسية المتعلقة بدرجة حموضة مختلف المحاليل الكيميائية ، طرق قياسها و كذا المحاليل المنظمة إلى جانب أهمية قياسها في مختلف مجالات الحياة [4].

I.2. نبذة تاريخية :

تم تقديم مفهوم درجة الحموضة من قبل الكيميائي الحيوي الدنماركي سورين بيتر لوريتز سورينسن (Soren Peter Lauritz Sorensen) [5] ، هو العالم الذي وضع سلم الـ pH في مخبر Carlsberg بضواحي Copenhague بالدنمارك المملوك لصاحبه J.C Jacobsen و الذي كان متخصصا في صناعة المشروبات الروحية ، حيث أن مفهوم الـ pH خرج من هذا المخبر و المقصود بهذين الحرفين pH قوة الهيدروجين (power of Hydrogen) [6] اقترحه العالم الدنماركي (S.P.L) سورنسن في عام 1909 للتعبير عن التراكيز الصغيرة جدا لأيونات الهيدروجين ثم تم تعريف الـ pH على أنه أساس سالب اللوغاريتم العشري لتركيز أيون الهيدروجين و مع ذلك و نظرا لأن معظم التفاعلات الكيميائية و البيولوجية يتحكم فيها نشاط أيون الهيدروجين فقد تغير التعريف بسرعة ، في واقع الأمر فإن أول أساليب قياس الجهد المستخدمة حاليا هي قياسات النشاط الأيوني و تم إعتماد درجة الحموضة رسميا من قبل مجلة الكيمياء الحيوية في1910-1919 [1].

I.3. ماذا تعني pH المحاليل ؟

درجة الحموضة هي وحدة قياس تصف درجة حموضة أو قاعدية المحلول و يتم قياسها على سُلم من 0 إلى 14 ، مصطلح درجة الحموضة مشتق من الحرف **"p"** الرمز الرياضي لسالب اللوغاريتم والحرف "H" الرمز الكيميائي للهيدروجين و التعريف الرسمي لدرجة الحموضة هو اللوغاريتم السلبي لنشاط أيون الهيدروجين [1] و هذا يعني أن كل وحدة لدرجة الحموضة تمثل تغيرًا في H^+ بعامل 10 على سبيل المثال محلول حمضي ذو (pH=5) يحتوي على 10 أضعاف H^+ من محلول حمضي ذو(pH=6) [7].

$$\mathbf{pH = - \log [H^+] \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)}$$

توفر درجة الحموضة المعلومات الكمية اللازمة عن طريق التعبير عن درجة نشاط الحمض أو القاعدة من حيث نشاط أيون الهيدروجين و بالتالي فإن الـ pH هو مقياس لكل من الحمضية و القاعدية على الرغم من أنه تعريف إنتقائي لنشاط أيون الهيدروجين [1] .

4.I. لماذا قياس الـ pH ضروري ؟

- تعتمد معظم الكائنات الحية على درجة الحموضة المناسبة للحفاظ على الحياة و يعتمد جميع البشر و الحيوانات على الآليات الداخلية للحفاظ على مستوى درجة الحموضة في دمائهم ، يجب أن يكون للدم المتدفق عبر عروقنا درجة حموضة بين 7.35 و 7.45 و يمكن أن يؤدي تجاوز هذا النطاق بما لا يزيد عن عُشر وحدة درجة حموضة إلى الوفاة .
- تنمو المنتجات الفلاحية مثل القمح و الذرة إلى جانب النباتات و المنتجات الغذائية الأخرى بشكل أفضل إذا تم الحفاظ على درجة حموضة مثالية في التربة التي تزرع ، لتحقيق محاصيل ذات غلة عالية يجب على المزارعين تكييف حقولهم إلى قيمة الـ pH الصحيحة .
- يجب أن تكون قيمة pH مياه الصرف الصحي أو المياه الصالحة للشرب ضمن قيمة محددة لدرجة الحموضة كما هو محدد من قبل الوكالات التنظيمية المحلية أو الولائية ، تتراوح هذه القيمة عادةً بين 5 و 9 ، لكن يمكن أن تختلف من منطقة إلى أخرى [8].
- إنتاج سلع ذات خصائص محددة أثناء عملية الإنتاج لأن من المهم التحكم في درجة الحموضة للتأكد من توافق المنتج النهائي مع المواصفات المطلوبة ، يمكن أن تغير درجة الحموضة بشكل كبير خصائص المنتج النهائي مثل المظهر أو الطعم .
- تجنب إلحاق الضرر بالناس والمواد و البيئة ، يمكن أن تكون بعض المنتجات ضارة في درجة حموضة محددة لذا علينا أن نكون على حذر وعدم رمي هذه المنتجات في البيئة حيث يمكن أن تشكل خطرا على الناس أو إتلاف المعدات ، إذا أردنا تحديد ما إذا كانت مثل هذه المادة خطيرة علينا أولا قياس درجة حموضتها .
- حماية المعدات لأنه يمكن أن تتآكل معدات الإنتاج المتصلة مع الكواشف أثناء عملية الإنتاج بواسطة المواد المتفاعلة إذا كانت قيمة درجة الحموضة ليست ضمن حدود معينة .
- يقلل التآكل من عمر خط الإنتاج و بالتالي فإن مراقبة قيم درجة الحموضة مهمة لحماية هذا الأخير من الأضرار .
- للبحث و التطوير تعتبر قيمة درجة الحموضة عاملا مهما لأغراض البحث مثل دراسة عمليات الكيمياء الحيوية [9].

I.5. تعاريف ومصطلحات متعلقة بـ pH المحاليل :

I.5.1. الأحماض و القواعد :

الأحماض و القواعد معروفة منذ مئات السنين لكن الطبيعة الحقيقية للأحماض و القواعد بدأت تفهم فقط في أواخر القرن التاسع عشر، على الرغم من وجود العديد من التعريفات التي يمكن إستخدامها لوصف الأحماض و القواعد إلا أننا سنستخدم نظرية Arrhenius التي تتطلب الماء كمُذيب ، يتأين الماء لإنتاج أيونات الهيدروجين أو الهيدرونيوم H^+ أو H_3O^+ و أيونات الهيدروكسيد OH^- كما هو موضح في المعادلة أدناه :

$$H_2O_{(l)} = H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

يتم تعريف الحمض على أنه مادة تنتج أيونات الهيدرونيوم في محلول الماء و تعريف القاعدة بأنها مادة تنتج أيونات الهيدروكسيد في محلول الماء [7].

I.5.2. الحمضية:

الأحماض هي المواد التي توفر أيونات الهيدروجينH^+ و درجة الحموضة المنخفضة في حين توفر القواعد أيونات الهيدروكسيد OH^- و ترفع درجة الحموضة ، كلما كان الحمض أقوى يكون فقدان H^+ أكثر سهولة . مثال ذلك حمض الهيدروكلوريك وعصير الليمون حمضيان جدًا و يتخليان بسهولة عن H^+ عند إضافتهما إلى الماء [10].

I.5.3. القاعدية:

القواعد هي المواد التي تفقد OH^- بسهولة ، تتحد أيونات OH^- مع H^+ لإنتاج الماء مما يرفع درجة حموضة المادة . هيدروكسيد الصوديوم و العديد من المنظفات المنزلية قاعدية للغاية و تتخلى عن OH^- بسرعة عند وضعها في الماء و بالتالي ترتفع درجة الحموضة [10].

I.5.4. قوة الأحماض والقواعد :

تصنف الأحماض و القواعد عادة على أنها قوية أو ضعيفة إعتمادًا على ما إذا كانت تتفاعل تقريبًا بشكل تام أو جزئي فقط لإنتاج H^+ أوOH^- ، حيث أن الأحماض أو القواعد التي تتفاعل بشكل تام تصنف على أنها قوية أما التي تتفاعل بشكل جزئي يتم تصنيفها على أنها ضعيفة . يسرد (الجدول I-1) التالي الأحماض و القواعد القوية الشائعة [11].

جدول I - 1 : يوضح بعض الأحماض و القواعد الشائعة [11].

التسمية	الصيغة
الحمض	
حامض الهيدروكلوريك (كلوريد الهيدروجين)	HCl
بروميد الهيدروجين	HBr
يوديد الهيدروجين	HI
حمض الكبريتيك	H_2SO_4[a]
حمض النتريك	HNO_3
حمض البيركلوريك	$HClO_4$
الأساس	
الليثيوم هيدروكسيد	LiOH
هيدروكسيد الصوديوم	NaOH
هيدروكسيد البوتاسيوم	KOH
الروبيديوم هيدروكسيد	RbOH
هيدروكسيد السيزيوم	CsOH
الأمونيوم الرباعية الهيدروكسيد	R_4NOH[b]

I.5.5. القوة الدافعة الكهربائية (E.M.F) :

هي أكبر قيمة لفرق الجهد بين قطبي الخلية أي هي مقياس للجهد و ليس القوة و يقاس الجهد بمقياس يدعى الفولت متر [12].

I.6.5. الخلايا الإلكتروليتية :

هي تلك الخلايا التي تتحول فيها الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية و تجري تفاعلاتها بصورة غير تلقائية [12].

I.7.5. الخلايا الجلفانية (الفولتية) :

هي تلك الخلايا التي تتحول فيها الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية من خلال تفاعل كيميائي يحدث تلقائيا [12] (التفاعلات التي تحدث من هذا النوع من الخلايا هي تفاعلات الأكسدة والإختزال) [13] و تسمى أيضا بالخلية الفولتية ومن الأمثلة عليها البطارية [12] .

I.5.5. 8. جهود الأقطاب القياسية:

يمكن إستخدام قطب الهيدروجين لقياس الجهود القياسية للأقطاب الأخرى حيث يربط مع القطب الآخر لعمل خلية ، يصبح جهد الخلية القياسي مساويا للجهد القياسي لقطب العنصر+ جهد قطب الهيدروجين القياسي الذي هو مساويا للصفر وعليه يصبح [12] :

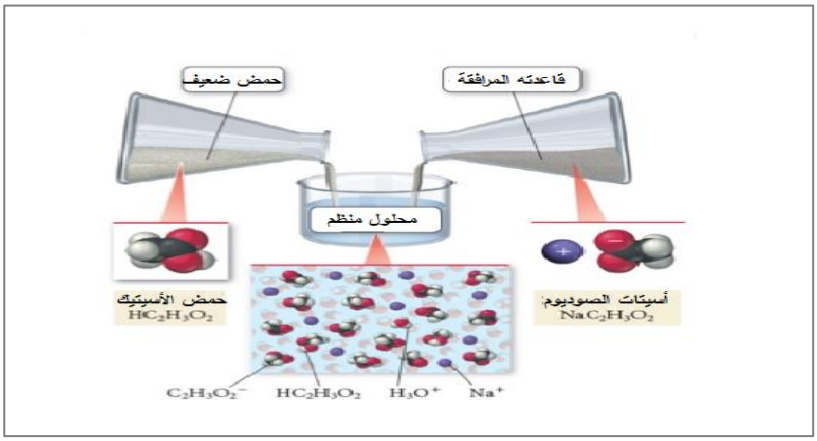
جهد الخلية القياسي = الجهد القياسي لقطب العنصر

I.9.5. المحاليل المُنَظمة (Buffers) :

المحاليل المنظمة هي جزء مهم جدا من عملية القياس الدقيقة لدرجة الحموضة [9] وهي محاليل لها قيم حموضة ثابتة و قدرة على مقاومة التغيرات في قيمة درجة الحموضة ، يتم إستخدامها لمعايرة نظام قياس الـ pH (القطب و جهاز القياس) تأتي في شكل سائل سابق الخلط أو في شكل كبسولات جافة مناسبة [1] . قام المعهد (NIST) بتطوير سلسلة من المحاليل المنظمة (صورة I-1) الموثقة للإستعمال في تغيير قياسات الـ pH و قد عينت pH هذه المحاليل بإستعمال قطب هيدروجين كقطب إستشعار و قطب الفضة / كلوريد الفضة كقطب مرجعي [14].

صورة I -1 : تمثل أنواع المحاليل المنظمة.

يسمى خليط من حمض ضعيف و قاعدته المرافقة أو خليط من قاعدة ضعيفة و حمضها المرافق بالمحلول المنظم (شكل I-1) حيث تقاوم المحاليل المنظمة التغير في درجة الحموضة عند إضافة كميات صغيرة من الحمض القوي أو القاعدة القوية و كمثال عن ذلك يعتبر مزيج من حمض الأسيتيك و أسيتات الصوديوم محلول منظم لأنه يحتوي على كل من الحمض الضعيف وملحه ، لذلك فإنه يعمل على الحفاظ على تركيز أيونات الهيدرونيوم و درجة الحموضة ثابتًة تقريبًا [15] .



شكل I - 1 : يوضح مثال لتحضير المحلول المنظم.

تتطلب معظم أجهزة قياس درجة الحموضة المعايرة بواسطة العديد من قيم درجة الحموضة المحددة . يتم إجراء المعايرة بشكل عام بالقرب من نقطة متساوية الجهد (الإشارة التي ينتجها القطب عند درجة الحموضة 7 هي 0 فولت عند 25 درجة مئوية) ، يتم إجراء الثانية بشكل عام عند درجة الحموضة 4 أو 10. يفضل تحديد المحلول المنظم (جدول I-2) الذي قيمة درجة حموضته أقرب إلى قيمة درجة حموضة العينة المراد قياسها [1].

جدول I - 2 : قيم pH لبعض المحاليل المنظمة [16].

الرقم	المحلول المنظم	مجال الـ pH
1	حمض السيتريك – فوسفات الصوديوم أحادي Na_2HPO_4	2.6 -7.6
2	خلات الصوديوم – حمض الخل	3.7 -5.6
3	حمض السكسينيك - هيدروكسيد الصوديوم	3.8 -6.0
4	بيفثالات البوتاسيوم – هيدروكسيد الصوديوم	4.1 -5.9
5	فيرونال الصوديوم – حمض الهيدروكلوريك	6.8 -9.6
6	حمض البوريك – هيدروكسيد الصوديوم	8.0 -10.2

1.9.5.I. سعة المحاليل المنظمة :

هي كمية الحمض أو القاعدة التي يمكن إضافتها إلى حجم معين من المحلول المنظم قبل أن تتغير درجة الحموضة بشكل ملحوظ عادة بوحدة واحدة . تعتمد سعة المحاليل المنظمة على كميات الحمض الضعيف و قاعدته المرافقة الموجودة في المحلول المنظم ، على سبيل المثال يحتوي 1 لتر من محلول يساوي 1.0 مول من حمض الأسيتيك و 1.0 مول من أسيتات الصوديوم على سعة أكبر من 1 لتر من محلول يبلغ 0.10 مول من حمض الأسيتيك و 0.10 مول من أسيتات الصوديوم على الرغم من أن كلا المحلولين لهما نفس درجة الحموضة يحتوي المحلول الأول على سعة أكبر لأنه يحتوي على المزيد من حمض الأسيتيك و أيون الأسيتات [15].

6.I. مقياس الـ pH و طبيعة المحاليل :

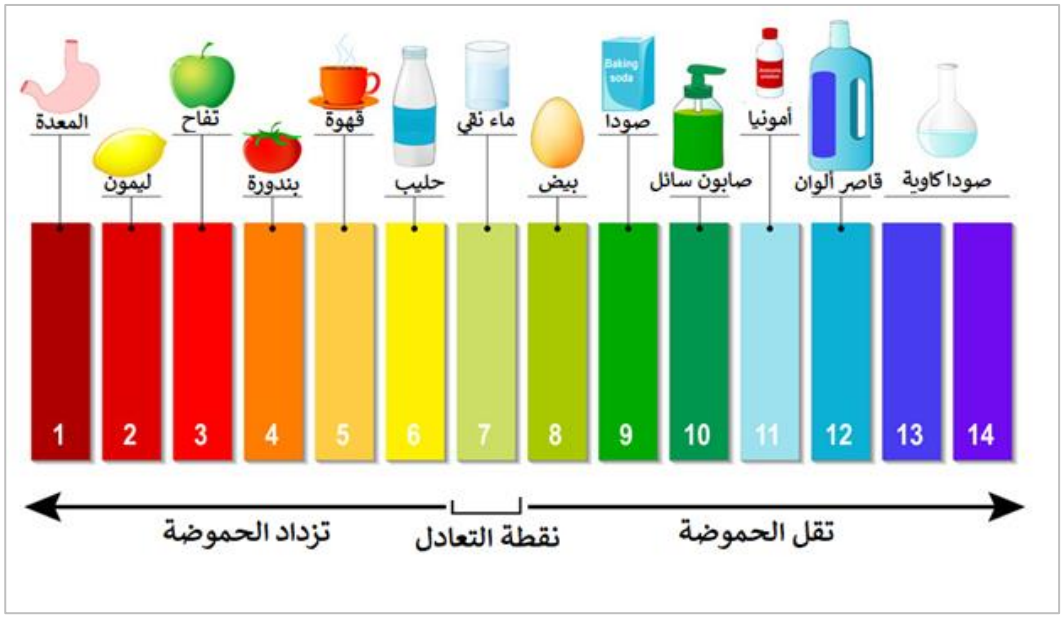
إكتسب قياس درجة الحموضة في هذه السنوات القليلة الماضية أهمية في ضبط العمليات الكيميائية و البيولوجية و أصبح من الضروري مراقبة قيم درجة الحموضة . في القديم كانت تحدد درجة حموضة مختلف المواد و المحاليل عن طريق حاسة الذوق ثم إستخدمت أوراق عباد الشمس بعد معالجتها بصبغة طبيعية قابلة للذوبان في الماء حيث يمكن إستخدامها كمؤشر لدرجة الحموضة و بإستعمال أقطاب درجة الحموضة الحديثة يمكن أن تقاس بشكل أدق لإختبار حمضية أو قاعدية المحلول .

تحتوي الأحماض و القواعد على أيونات الهيدروجين و الهيدروكسيل الحرة حيث ترتبط قيمة درجة الحموضة للمادة بشكل مباشر بنسبة تركيز أيونات الهيدروجين [H^+] و أيونات الهيدروكسيل [OH^-] [1] ، حيث يكون المحلول حمضي إذا كانت جزيئات مادة ما تطلق أيونات الهيدروجين أو البروتونات من خلال التفكك [9] و كان تركيز [H^+] أكبر من [OH^-] مع قيمة درجة الحموضة أقل من 7 [1] ، نسمي هذه المادة حمض و يصبح المحلول حمضيا و من بين الأحماض المعروفة (حمض الهيدروكلوريك ، حمض الكبريت و حمض الخليك أو الخل) و يكون المحلول قاعديا عن طريق إذابة قاعدة في محلول مائي ، تتفكك القاعدة بتحرير أيونات الهيدروكسيل [9] و يكون تركيز [OH^-] أكبر من [H^+] أي أن قيمة درجة الحموضة أكبر من 7 [1] و من بين القواعد المعروفة (هيدروكسيد الصوديوم ، الأمونيا ، الكربونات) [9] و في حالة وجود تراكيز متساوية من أيونات H^+ و OH^- تكون المادة متعادلة مع درجة حموضة 7 [1] وعليه يتغير pH المحاليل المائية عمليا من 0 إلى 14 (شكل I- 2) و حسب قيم الـ pH نصنف المحاليل إلى ثلاثة أصناف :

❶ إذا كان تركيز الهيدروجين النشط و أيونات الهيدروكسيل النشطة في المحلول بنفس الكمية فإن المحلول معتدل (pH=7) .

❷ إذا كان المحلول يحتوي على تركيز أيونات الهيدروجين النشطة أعلى من تركيز أيونات الهيدروكسيل فإن المحلول حمضي (pH< 7) .

❸ إذا كان المحلول يحتوي على تركيز أيونات الهيدروكسيل النشطة أعلى من تركيز أيونات الهيدروجين فإن المحلول قاعدي (pH>7) [17] .



شكل I - 2 : يوضح سلم الـ pH .

I.7. طرق قياس pH المحاليل :

تستخدم أجهزة قياس pH المحاليل بشكل واسع في قياس درجة الحموضة للماء و المحاليل وعينات بيئية ، تساعد دقة نتائج قياس قيم درجة الحموضة على فهم حدوث التفاعلات في العمليات الكيميائية و البيوكيميائية المختلفة [18] ، يمكن الحصول على مؤشر تقريبي لدرجة الحموضة بإستخدام أوراق أو مؤشرات درجة الحموضة و التي تغير اللون مع إختلاف في قيمة الـ pH و يتم الحصول على قياسات أكثر دقة لدرجة الحموضة بإستخدام مقياس الـ pH [1] .

I.1.7. طرق القياس المرئية :

I.1.1.7. الكواشف السائلة الملونة :

هو كاشف كيميائي يقوم بالكشف عن أيونات الهيدروجين و يتكون عادة من أحماض أو قواعد ضعيفة ترتبط بأيونات الهيدروجين أو أيونات الهيدروكسيد عند إضافتها إلى المحلول مُغيرة لون المحلول تبعا لدرجة حموضته [19] ، هي عديدة و متنوعة (صورة I-2) ، نأخذ كمثال الكواشف التالية : الهليانتين ، أزرق البروموتيمول و الفينول فثاليين ، يساعدنا الكاشف الملون في تحديد مجال قيمة pH لمحلول مائي [20] و تكون قيمته المقاسة تقريبية كما هو مبين في (الجدول I-3) [21] .

صورة I - 2 : الكواشف الملونة السائلة.

جدول I - 3 : بعض أنواع الكواشف المستخدمة في معايرة الأحماض والقواعد [21] .

الكاشف	الإستخدام	اللون في الوسط الوسط	اللون في الوسط القاعدي	مجال الـ pH
فينول فثالين	حمض ضعيف قاعدة قوية	عديم اللون	بنفسجي	9
بروموثايمول	حمض قوي قاعدة قوية	أصفر	أزرق	7
الميثيل البرتقالي	حمض قوي قاعدة ضعيفة	أحمر	أصفر	4.5

I.2.1.7. الكواشف الورقية الملونة :

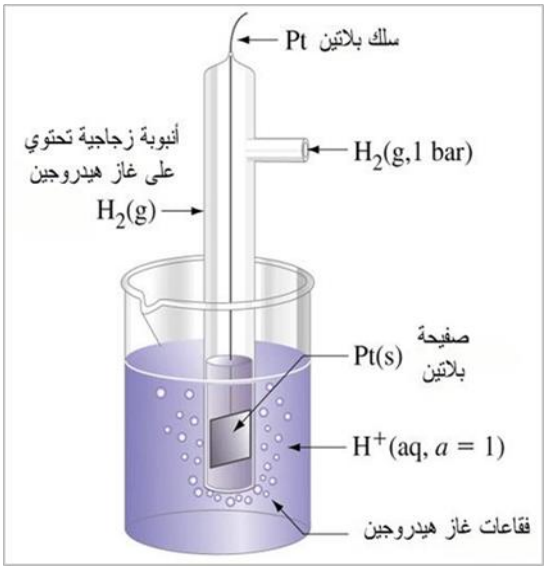
يوجد ورق الـ pH في علبة على شكل ورق ملفوف أو على شكل أشرطة (صورة I-3) [20] ، هي طريقة سهلة و رخيصة تكون عن طريق غمس ورقة الكاشف في المحلول المراد قياسه لمدة دقيقة واحدة على الأقل ثم يقارن لون الورقة مع الألوان القياسية لقيم الـ pH ليعطي القيمة التقريبية [19].

صورة I - 3 : الأوراق الملونة لقياس pH المحاليل .

I.2.7. طرق القياس الكهربائية :

I.1.2.7. قطب الهيدروجين القياسي :

يتكون قطب الهيدروجين (الشكل I-3) من قطعة من البلاتين على هيئة صفيحة مكسوة ببلاتين مجزأ و تحاط بغاز الهيدروجين و مغمورة في محلول يحتوي على أيونات الهيدروجين H^+ مثل محلول حمض الكلور HCl و يوصف قطب الهيدروجين بأنه قطب قياسي إذا كان ضغط الغاز يساوي ضغط جوي واحد (1atm) عند (25° C) و فعالية أيونات الهيدروجين تساوي مولاً واحداً و ذلك عند جميع درجات الحرارة ، و لقد تم الإتفاق على أن يعطى الجهد القياسي له قيمة تساوي صفراً.



شكل I - 3 : يوضح قطب الهيدروجين القياسي .

مع ذلك فإن هناك أقطاباً قياسية أخرى تستخدم بدلاً من قطب الهيدروجين تعرف بالأقطاب المرجعية (القياسية) الثانوية في كثير من الأحيان . يعود سبب إستبدال قطب الهيدروجين بهذه الأقطاب القياسية الثانوية بسبب عيوبه المتمثلة في الآتي :

- صعوبات تواجه تحضير و إستعمال قطب الهيدروجين القياسي.
- حساسية قطب الهيدروجين للشوائب أياً كانت.
- لا يمكن الإحتفاظ به لمدة طويلة بدون أن تتغير قيمة جهده لأن أهم صفة ينبغي أن يتصف بها القطب القياسي أن يكون ذو جهد ثابت [22].

I.2.2.7. الأقطاب المرجعية (القياسية) الثانوية (Secondary reference electrodes) :

بسبب الصعوبات التي يتم مواجهتها في تحضير و إستعمال قطب الهيدروجين إستخدمت أنواع أخرى من الأقطاب أكثر حساسية و دقة بالمقارنة مع قطب الهيدروجين سميت بالأقطاب المرجعية (القياسية) الثانوية تم قياس جهودها نسبة إلى قطب الهيدروجين وهي [22] :

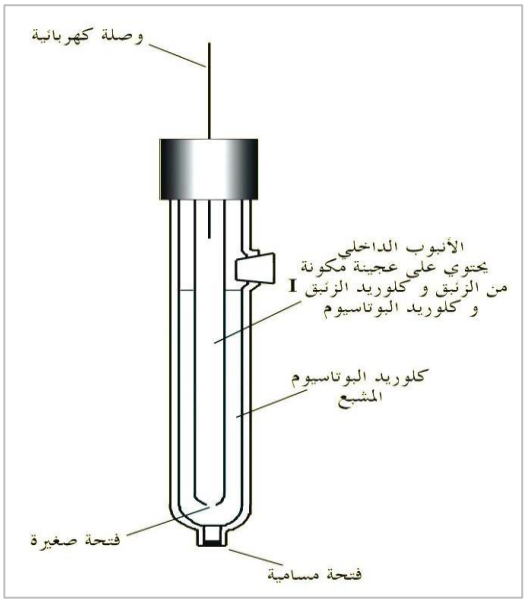
I.1.2.2.7. قطب الكالوميل القياسي (Calomel Reference Electrode) :

هو كلوريد الزئبق الأحادي (Hg_2Cl_2) يتكون من زئبق بحالة تماس مع الكالوميل مغموراً في محلول يحتوي على أيونات الكلوريد (عادة محلول كلوريد البوتاسيوم) و يستخدم كقطب قياسي (مرجعي) لتعيين قيمة الجهد لأي قطب آخر غير معلوم جهده و يمكن تمثيل الترميز لهذا القطب كما يلي :

$$Hg / Hg_2\ CL_2 / KCL$$

يتألف قطب الكالوميل (الشكل I-4) من الزئبق المغطى بطبقة رقيقة من عجينة مكونة من الزئبق (Hg) و كلوريد الزئبق (Hg_2Cl_2) ثم يملأ بعد ذلك بمحلول كلوريد البوتاسيوم (KCl) الذي يعلو العجينة و يتصل بهذه المكونات سلك بلاتين للتوصيل .هناك ثلاثة تراكيز لمحلول كلوريد البوتاسيوم (KCl) يكون قطب الكالوميل القياسي ذو جهد ثابت عندها وهي :

KCl (0.1 mol/L)،KCl (1 mol/L)،(KCl saturated)



شكل I - 4 : يوضح قطب الكالوميل القياسي .

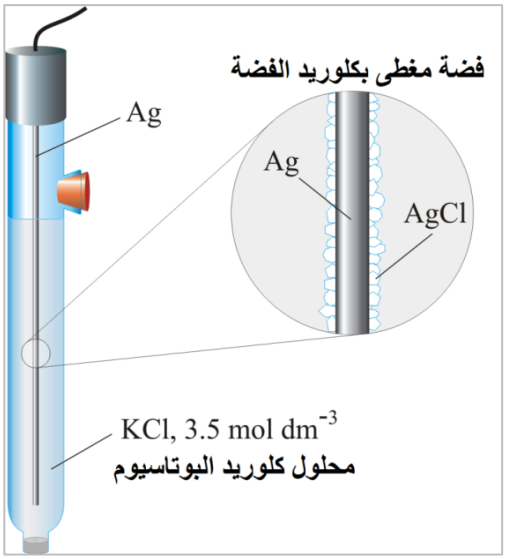
و طبقاً لتركيز كلوريد البوتاسيوم فإنه توجد ثلاثة أقطاب قياسية من الكالوميل كل منها ذات جهد مختلف عن الآخر عند درجة حرارة ثابتة كما هو مبين في (الجدول I-4) [22].

جدول I - 4 : جهد قطب الكالوميل للتراكيز المختلفة من أيون الكلوريد عند°c 25 [22].

تركيز kcl	جهد قطب الكالوميل
مشبع saturated	0.2415V
1N	0.2800V
0.1N	0.3338V

I.2.2.2.7. قطب الفضة / كلوريد الفضة (Silver/Silver Chloride Electrode) :

يتكون من قضيب مصنوع من الفضة محاط بكلوريد الفضة صلب مغموراً في محلول يحتوي على أيونات الكلوريد (الشكل I-5) و يمكن إستخدام قطب الفضة / كلوريد الفضة كقطب قياسي مثل الكالوميل لتعيين قيمة الجهد لأي قطب بتكوين خلية منه و من القطب المراد حساب قيمة جهده و من ثم تعيين قيمة القوة الدافعة الكهربائية (E.M.F) للخلية ، بما أن قيمة جهد قطب الفضة معلومة فإنه يمكن تعيين قيمة جهد القطب الآخر(الجدول I-5) .



شكل I - 5 : يوضح قطب الفضة / كلوريد الفضة.

يعتمد جهد قطب الفضة / كلوريد الفضة على تركيز أيون الكلوريد كما هو الحال في قطب الكالوميل [22].

جدول I - 5 : جهد قطب الفضة / كلوريد الفضة للتراكيز المختلفة من أيون الكلوريد عند 25 c° [22].

تركيز kcl	جهد قطب الفضة / كلوريد الفضة
مشبع	0.200V
1N	0.222V

من أهم الشروط الواجب توفرها في الأقطاب القياسية الثانوية :

- أن يكون ذا جهد ثابت لا يتأثر بالوقت و لا بدرجة الحرارة .
- أن لا يكون قابلاً للإستقطاب أو على الأقل أن يكون أقل إستقطاباً .
- أن يكون القطب سهل التحضير .

هناك أقطاب قياسية ثانوية كثيرة تمتاز بمميزات أفضل مما يتميز به قطب الهيدروجين القياسي و منها :

- ⇦ سهولة التصميم .
- ⇦ إنخفاض التكلفة .
- ⇦ عدم تغير الجهد بمرور الزمن .
- ⇦ عدم إستعمال غاز الهيدروجين القابل للإشتعال [22] .

I.3.2.7. القطب الزجاجي (Glass Electrode) :

هناك العديد من الأقطاب الزجاجية التي تستجيب لأيونات مختلفة منها البوتاسيوم و الصوديوم والهيدروجين [13] ، تتكون من غشاء زجاجي مصنوع من السيلكا SiO_2 بنسبة 70 % و النسبة المتبقية تتكون من خليط من أكسيد الكالسيوم CaO و أكسيد الباريوم BaO و أكسيد الليثيوم Li_2O و أكسيد الصوديوم Na_2O [16] ، بتغير مكونات الغشاء الزجاجي يمكن أن تتغير إنتقائية القطب إتجاه أيون معين فمثلا قطب الهيدروجين الزجاجي الذي يستخدم لقياس درجة الحموضة [13] ، يتكون من غشاء زجاجي رقيق ذو حساسية لأيون الهيدروجين [22] ، (22 % أكسيد الصوديوم Na_2O و 6 % أكسيد الكالسيوم CaO و 72 % سيليكا SiO_2) [13] ، و لا يسمح الغشاء الزجاجي بنفاذ أيونات الهيدروجين من المحلول. لكل فرق تركيزي أيونات الهيدروجين بين المحلول الخارجي والمحلول داخل القطب يحدث فرقاً في جهد القطب في منطقة من الغشاء الزجاجي التي تتكون من خمسة أجزاء :

محلول خارجي ، طبقة جيلاتين مائي ، طبقة زجاجية جافة ، طبقة جيلاتين مائي ، محلول داخلي و ينتج عنه تياراً صغيراً على جانبي الغشاء الزجاجي حيث يتحمل قطب الزجاج (الشكل I-6) الإستخدام لفترة طويلة قد تمتد لعدة سنوات [22].

شكل I - 6 : يوضح تركيبة القطب الزجاجي .

I.4.2.7. الأقطاب الإنتقائية (Selective electrodes) :

الأقطاب الإنتقائية عبارة عن أقطاب تستجيب لأيون معين بصورة إنتقائية في وجود أيونات أخرى ، أي أن القطب الإنتقائي يعتمد جهده على تركيز أيون معين وعليه يكون لكل أيون قطب خاص به هذه الأقطاب تسمى أيضا بأقطاب الأدلة و من أمثلة هذه الأقطاب القطب الزجاجي الذي يتابع أيون الهيدروجين و هناك أقطاب أخرى مثل قطب النترات ، الكلوريد و الفلوريد ... إلخ [13] .

I.5.2.7. قطب المزيج الكهربائي (Combination electrode) :

نظرًا لأنه من الأسهل بكثير التعامل مع قطب واحد بدلاً من قطبين ، فإن قطب المزيج مبين في (الشكل I-7) يستخدم على نطاق واسع و يستخدم في المختبرات ، يجمع هذا النوع من القطب الزجاجي و القطب المرجعي في جسم واحد . الميزة الثانية تتمثل في أنه يساعد على الضمان بأن يكون القطبين في نفس درجة الحرارة أثناء إجراء القياسات [2] ، و هي كثيرة الإستخدام في الوقت الراهن يكون قطب المزيج الزجاجي الحساس لدرجة الحموضة محاط بشكل متجانس بالقطب المرجعي المملوء بالمحلول المرجعي . قطب المزيج له نفس خصائص الأقطاب المنفصلة و الفرق الوحيد هو دمجها في قطب واحد لتسهيل الإستعمال إلا إذا كان عنصري قطب المزيج لهما عمر مختلف من الأحسن إستعمال أقطاب منفردة بدلا من قطب المزيج . يمكن وضع جهاز قياس درجة الحرارة في نفس الجسم مثل العناصر المرجعية وهذا يسمح بقياس درجة الحرارة المعوضة مثل هذه الأقطاب تسمى بقطب المزيج الثلاثي [9].

شكل I - 7 : يوضح قطب المزيج .

I.6.2.7. مقياس هانا لدرجة الحموضة :

مقياس درجة الحموضة مضبوط بثلاث محاليل منظمة قريبة من القيم 7 ، 4 ، 9.2 ، إذا كان هناك أي فرق في درجة الحموضة هناك مقابض للتحكم وضعت لتوحيد المقياس مع المحاليل المنظمة لدرجة الحموضة. أجريت تجارب بإستعمال مقياس هانا (صورة I-4) لدرجة الحموضة حيث سجلت ثلاث قراءات لدرجة الحموضة لثلاث محاليل منظمة (4 ، 7 ، 9.2) على التوالي عن طريق تدوير مقابض التحكم و تقريب القراءات من القيم النظرية للمحاليل المنظمة لدرجة الحموضة و تم قياس الـ pH لتسعة محاليل منظمة أخرى وعشرين عينة من الماء الطبيعي [23].

صورة I - 4 : مقياس هانا لقياس الـ pH.

I.7.2.7. مقياس درجة الحموضة (فولت متر):

مقياس درجة الحموضة (شكل I-8) يشير إلى درجة الحموضة في المحلول حيث pH المحاليل الحمضية في المجال (0-7) و المحاليل القاعدية في المجال (7-14) ، يتم قياس قيمة درجة الحموضة للمحلول بإستخدام قطب درجة الحموضة عن طريق قياس فرق الجهد بين القطبين المغمورين في هذا المحلول :

- القطب المرجعي ذو الجهد الثابت .
- القطب الزجاجي الذي يختلف الكمون الخاص به إعتمادا على درجة الحموضة في المحلول .

عمليا يستخدم عموما ما يسمى بقطب المزيج أين يتم جمع القطب الزجاجي و القطب المرجعي ، يتم توصيل هذين القطبين بمقياس درجة الحموضة (فولت متر) بواسطة سلك محوري . القطب المرجعي ذو الجهد الثابت و القطب الزجاجي الذي يختلف كمونه إعتمادا على درجة الحموضة في المحلول [24].

شكل I - 8 : مقياس درجة الحموضة .

8.I. مقاييس درجة الحموضة في الصناعة:

على الرغم من أن درجة الحموضة مقياس لنشاط أيون الهيدروجين فإن الحقيقة ليست ذات أهمية لأي شخص سوى الكيميائي الفيزيائي ، تكمن أهميتها في قياسات درجة الحموضة الصناعية حيث تستخدم في مراقبة العمليات الصناعية . التحكم في درجة الحموضة يساعد على ضمان جودة المنتج ، يقلل من التآكل و زيادة مدة صلاحية معدات المصنع و غالبا ما تكون مراقبة درجة الحموضة عملية تجريبية . من المهم أن الشخص الذي صنع و إستخدم قياسات درجة الحموضة أن يفهم كيف يتم القياس ، كيفية معايرة القياس و كيفية معايرة أدوات القياس و كيف يتفادى المشاكل الشائعة [25].

9.I. الخاتمة :

من المهم أن يكون لديك فهم راسخ و إستيعاب لأهم المفاهيم المتعلقة بدرجة الحموضة و مختلف طرق قياسها حتى يتسنى لك القيام بعملية المعايرة بإستخدام الأقطاب الكهربائية [4] و التي سيتم نقاشها في الفصل الموالي .

الفصل الثاني

قياس درجة حموضة

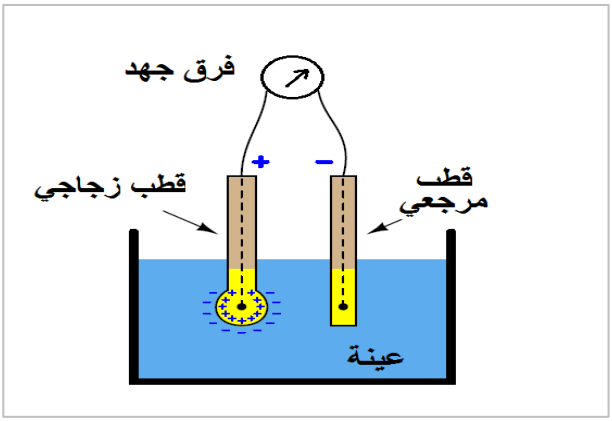
المحاليل الكيميائية

1.II. مقدمة:

تعتبر الطريقة الكهروكيميائية لقياس الـ pH هي الطريقة الأكثر دقة. حيث يتم إستعمال الأجهزة التي تحول النشاط الكيميائي لأيون الهيدروجين إلى إشارة كهربائية ، متمثلة في فرق الجهد أو تغير في الناقلية الكهربائية (المقاومة) . الأداة المستخدمة لهذا الغرض تسمى الـ pH متر ، حيث يكون مجهزا بقطب كهربائي مصمم بشكل مناسب لقياس درجة الحموضة [26] . نستعرض في هذا الفصل الطرق الكهروكيميائية و حساسات pH المحاليل و كيفية معايرتها .

2.II. الطرق الكهروكيميائية لقياس الـ pH:

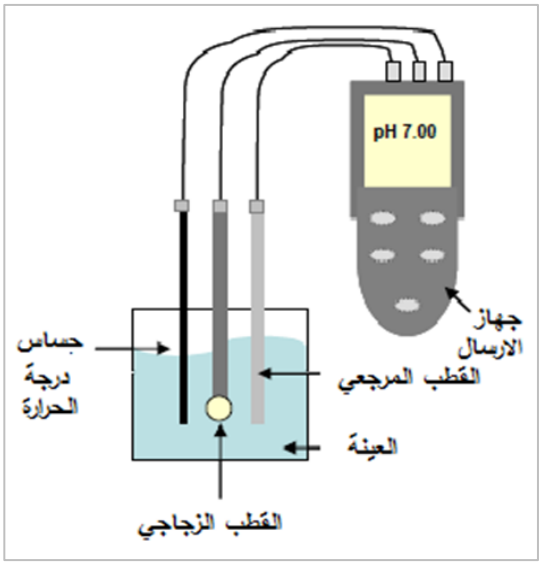
تتم عملية قياس درجة الحموضة الصحيحة بإختيار فقط النظام الملائم المطلوب للعينة الخاضعة للإختبار [27] . تتكون منظومة قياس درجة الحموضة من قطب قياس درجة الحموضة ، قطب مرجعي ، مستشعر درجة الحرارة ، مقياس الجهد الكهربائي و العينة المراد قياسها . و في معظم الحالات يتم دمج القطبين و مستشعر درجة الحرارة في قطب واحد (قطب المزيج) . عندما يكون قطب درجة الحموضة ملامسًا للمحلول ينتج فرق جهد بين قطب درجة الحموضة و القطب المرجعي (الشكل II- 9) [28].



شكل II - 9 : يوضح تغير فرق الجهد (mv) بين القطب الزجاجي و القطب المرجعي .

يعمل المقياس كجهاز قراءة و يحسب فرق الجهد بين القطب المرجعي و قطب الإستشعار بالميلي فولت ، يتم بعد ذلك تحويل الميلي فولت إلى وحدات درجة الحموضة و عرضها على شاشة جهاز الإرسال [29] . تعتمد دقة قراءات درجة الحموضة على العناية المستمرة بالقطب ، كذلك بالنسبة لظروف الإختبار مثل درجة الحرارة و محاليل منظمة نقية و حالة العينة [27] . لنتمكن من قياس pH المحاليل ، نحتاج إلى أداة قياس حساسة لأيونات الهيدروجين التي تحدد قيمة الـ pH (الشكل II-10). مبدأ القياس هو أخذ جهاز إستشعار مع غشاء زجاجي حساس لأيون H^+ و ملاحظة ما يحدث بينه وبين عينة المحلول ، لا يوفر القطب الحساس وحده المعلومات الكافية ، لذلك يتم إستعمال جهاز إستشعار ثاني .

فمن الضروري إستخدام فرق الجهد بين هذين القطبين من أجل تحديد قيمة pH المحلول المُراد قياسه. تعتمد إستجابة القطب الحساس لدرجة الحموضة على تركيز أيون H^+ ، من ناحية أخرى لا يستجيب القطب المرجعي لتركيز أيون H^+ في عينة المحلول و ينتج دائما جهدا ثابتا مخالفا لجهد حساس درجة الحموضة المقاسة و بالتالي فإن الجهد بين القطبين هو مقدار عدد أيونات الهيدروجين في المحلول ، و الذي يعطي من خلال التعريف قيمة درجة حموضة المحلول [9].



شكل II - 10 : يوضح نظام قياس درجة الحموضة.

3.II. معادلة نرنست (Nernst equation) :

يتميز قطب درجة الحموضة بالنقطة صفر و الميل ، كذلك إختيار نقطتي المعايرة من أجل دقة أكبر لإستجابة قطب درجة الحموضة [27] و يتم وصف سلوك القطب من خلال معادلة نرنست :

$$E = E_0 + \frac{2.3RT}{nF}\log(aH^+) \ldots\ldots\ldots (1)$$

E هو الجهد المقاس من قطب الإستشعار و يرتبط E_0 بجهد القطب المرجعي ، (2.3RT / nF) هو معامل نرنست و لوغاريتم aH^+ يعبر على قيمة درجة الحموضة. يتضمن عامل نرنست ثابت قانون الغاز (R=8.314 j/mol.k) ، ثابت فاراداي (F=96485 c/mol) ، درجة الحرارة بالكلفن (T) و شحنة الأيون (n) بالنسبة لدرجة الحموضة ، حيث n=1 يصبح عامل نرنست (2.3RT/ F) و بما أن R و F عبارة عن ثوابت ، فإن سلوك القطب يعتمد على درجة الحرارة . عند قياس أيونات الهيدروجين (n=+1) قيمة عامل الميل عند 25 درجة مئوية يساوي 59.16 ميلي فولت ، يسمى هذا عامل الميل المثالي ، بتغير وحدة في درجة الحموضة فإن نظام القياس المثالي يستشعر تغير ميلي فولت واحد من 59.16 ميلي فولت . تعرض أجهزة قياس درجة الحموضة العلمية "**Thermo Scientific**" الميل كنسبة

مئوية من القيمة النظرية ، على سبيل المثال ، الميل (٪ 98.5) يعادل الميل 58.27 pH/mv [29] و تعطي عملية القياس هذه إشارة لأداء نظام القطب ، يفقد نظام القياس دقته إذا لم تنظف الأقطاب بعد الإستعمال و تكون معرضة للإهمال لمدة طويلة ، يمكن رصد نقص في الأداء عن طريق التخفيض الثابت في قيمة الميل المقاسة للنظام ، عندما تنخفض قيمة الميل تحت 50 ميلي فولت لكل عشرة وحدات (85٪) ، يمكن أن تعيد إعادة التعديل القطب إلى مستوى الأداء المطلوب . لكن تغيير القطب يمكن أن يكون ضروريا لضمان قياسات دقيقة لدرجة الحموضة . يجب التنبيه إلى أن العوامل مثل إنسداد و نقص محلول الإستقطاب (الإلكتروليت) و تلوث اللمبة الزجاجية و عدم إستعمال المحاليل المنظمة الغير مناسبة لعملية المعايرة ، يجب أن تؤخذ بعين الإعتبار عندما يكون هناك إرتياب في أداء نظام قياس درجة الحموضة [27].

4.II. نقطة الصفر لقطب المزيج :

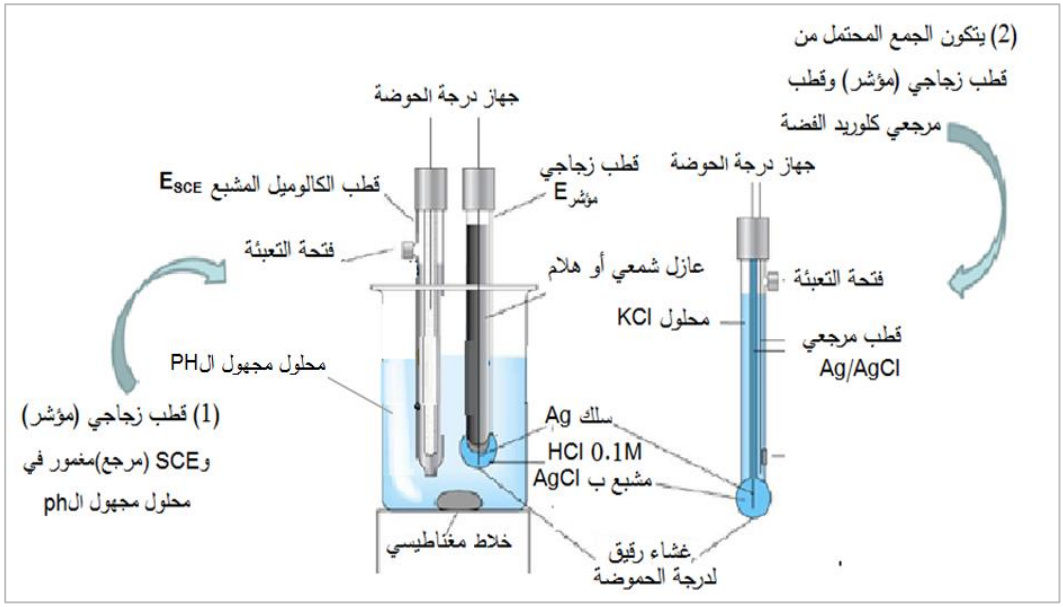
نقطة الصفر لقطب المزيج هي قيمة درجة الحموضة التي يكون فيها مجموع الجهد الكلي E للقطب الكهربائي مساوياً لـ 0 mv . نظريا يتم تحديد نقطة الصفر لسلسلة قياس درجة الحموضة بواسطة محلول منظم داخلي لقطب القياس ، و الذي يكون له قيمة درجة الحموضة 7 في ظل الظروف العادية . إذا كانت قيمة درجة الحموضة للوسط المقاس تساوي أيضاً 7 ، فإن فرق الجهد لسلسلة قياس درجة الحموضة يجب أن يكون 0 mv ، لكن عمليا نادراً ما يكون هذا هو الحال ، لأن E الكلي هو نتيجة لسلسلة جهود خلية القياس . كل جهد يتفاعل بشكل مختلف مع تغيرات درجة الحرارة و تركيب محلول القياس . لذلك من الصعب إن لم يكن من المستحيل إنتاج قطب مزيج درجة الحموضة مع نقطة الصفر محددة بدقة . قد يختلف تحمل نقطة الصفر، كما هو منصوص عليه في المعيار الصناعي الألماني (DIN) ، بين القيمتين 30 mv - و 30 mv+ . تحدد العديد من الشركات المصنعة لأقطاب درجة الحموضة عمداً نقطة الصفر لأقطاب المزيج (درجة الحموضة 7 و 0 ميلي فولت) أقل قليلاً (حوالي PH = 6.8) [2].

5.II. الحساسات الكهروكيميائية لـ pH المحاليل :

يُصدر الحساس الكهروكيميائي إشارات كهربائية فورية وهو ما يعد أحد مميزاته ، كما يعد أيضا أحد أسباب العلاقة الوثيقة بين مجالات الحساسات الكيميائية من ناحية و الحساس الكهروكيميائي بما في ذلك تقنيات التجريب الكهروكيميائي من ناحية أخرى . و تقليديًا أنشأ الكهروكيميائيون موصلات ذاتية المهارة للأجهزة الإلكترونية . و بسبب طبيعة عملهم ، فإنه وجب عليهم أن يفهموا كيفية عمل تلك الأجهزة الإلكترونية. و قد أثبتت مثل هذه المهارات أنها مفيدة ، عندما أصبحت الحساسات مجال تطبيق مهم للعلم الكهروكيميائي [30][31].

1.5.II. الأقطاب الغشائية الزجاجية (Glass Membrane electrodes) :

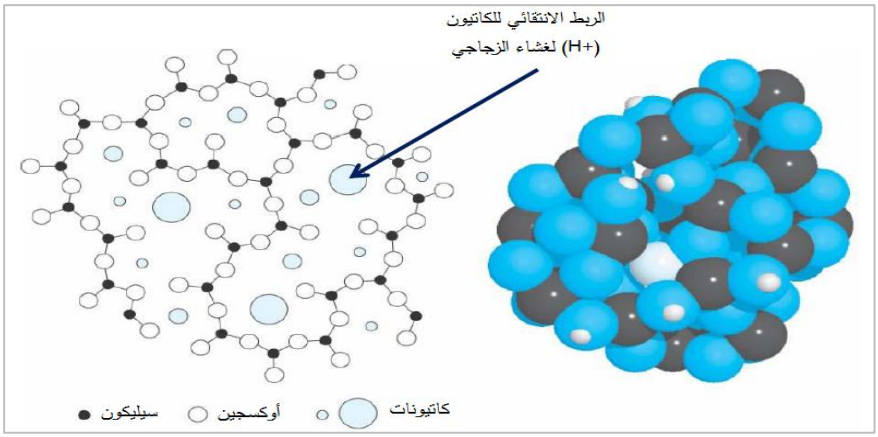
الطريقة الأكثر إستخدامًا لقياس درجة الحموضة هي القطب الغشائي الزجاجي . كما هو موضح في (شكل II-11) ، يقيس مقياس درجة الحموضة فرق الجهد الذي يتطور بين قطب غشائي زجاجي و قطب مرجعي مغمور في العينة المراد قياسها . عادة ما يتم الجمع بين القطب الغشائي الزجاجي و الأقطاب المرجعية في مسبار واحد مكافئ وظيفياً ، يشار إليه بإسم قطب المزيج . يطور الغشاء الزجاجي جهود تعتمد على درجة الحموضة نتيجة للتبادل الأيوني بين أيونات الهيدروجين في المحلول و الكاتيونات المتكافئة في الغشاء الزجاجي . حساسية غشاء القطب الزجاجي للتغيرات في درجة الحموضة صغيرة ، لذلك يلزم وجود قطب مرجعي مصمم بشكل مناسب و مقياس مقاومة عالي المدخلات من أجل قياس الجهد بدقة [27].



شكل II - 11 : يوضح خلية قياس درجة الحموضة .

1.1.5.II. مكونات القطب الغشائي الزجاجي :

يؤثر تكوين الزجاج على حساسية الأغشية للبروتونات و الكاتيونات الأخرى ، يتكون زجاج كورنينج 015 الذي يستخدم على نطاق واسع للأغشية من حوالي 22 ٪ Na_2O و 6 ٪ CaO و 72 ٪ $Si0_2$ ، هذا الغشاء محدد في إستجابته تجاه أيونات الهيدروجين .عند قيم الـ pH الأعلى ، يصبح الزجاج متجاوبًا إلى حد ما مع الصوديوم ، بالإضافة إلى الكاتيونات المشحونة الأخرى . هناك إستخدامات زجاجية أخرى تستخدم الآن حيث يتم إستبدال أيونات الصوديوم و الكالسيوم بأيونات الباريوم و الليثيوم ، هذه الأغشية لها إنتقائية فائقة عند درجة حموضة عالية.



شكل II - 12 : يوضح عرض مقطعي لتركيب وتكوين الغشاء الزجاجي .

يظهر العرض المقطعي (الشكل II-12) كل ذرة من السيليكون على أنها مرتبطة بثلاث ذرات أكسجين في مستوى الورقة . بالإضافة إلى ذلك ، يتم ربط كل منها بأكسجين آخر . بالتالي يتكون الزجاج من شبكة ثلاثية الأبعاد غير محدودة من SiO ، وهي مجموعات يتم فيها ربط كل سيليكون بأربعة أكسجين و يتم تقاسم كل أكسجين بواسطة إثنين من السيليكون . ضمن فواصل هذا الهيكل توجد كاتيونات كافية لموازنة الشحنة السالبة لمجموعات السيليكات ، تكون الكاتيونات المشحونة بشكل فردي مثل الصوديوم و الليثيوم متحركة في الشبكة و تكون مسؤولة عن التوصيل الكهربائي داخل الغشاء الأقطاب الكهربائية (الجدول II- 6) [32].

جدول II - 6 : نظرة عامة على الأنواع المختلفة من أغشية قطب درجة الحموضة [33].

صورة القطب	الشكل	الخصائص / التطبيقات
	كروي (لمبة)	جودة ثابتة، مقاومة منخفضة بسبب الحجم الكبير لمعظم التطبيقات
	مخروط	قوي، سلس، سهل التنظيف، قابل للتطبيق عالميا
	أسطوانة	مقاوم لصدمات لمختلف التطبيقات العامة، مفيد لأقطاب التخمير
	رمح	مقاومة عالية مناسبة لإختراق الوسائط الشبه الصلبة
	مسطح	مقاومةعالية، مقاومة لصدمات، سهلة التنظيف، مناسبة لقياسات السطح

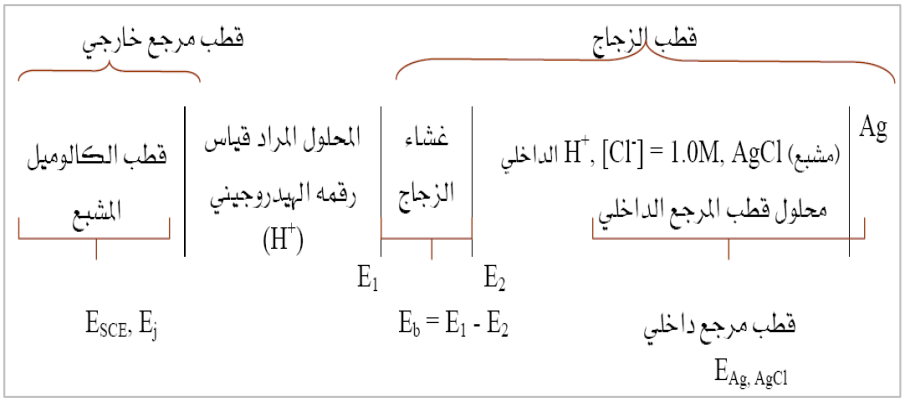
II.2.1.5. إستجابة القطب الزجاجي لتغيرات الـ pH :

أهم جزء في قطب درجة الحموضة هو زجاجه الحساس ، يسمى أيضًا بالغشاء الزجاجي ، جميع الأغشية الزجاجية المستخدمة في أقطاب درجة الحموضة تتفاعل مع الماء لتشكيل طبقة هلامية [34] ، يحتوي الزجاج المستخدم لبناء الغشاء على أيونات قاعدية مثل (Na^+) . تشكل هذه الأيونات إلى جانب أيونات H^+ في المحلول طبقة هلامية رقيقة جدًا (~500 نانومتر) داخل الزجاج و خارجه ، تعمل هذه الطبقة كمبادل أيوني لأيونات الهيدروجين ، حيث يتم تبادل أيونات قاعدية من الطبقة الهلامية مع أيونات الهيدروجين من العينة ، لذلك إعتمادًا على قيمة الـ pH للعينة ، ستنتقل أيونات الهيدروجين إلى داخل أو خارج الطبقة الهلامية [33] ، بدون الطبقة هلامية لا يمكن أن يكون هناك قياس درجة الحموضة ، لسوء الحظ يستغرق الأمر حوالي يوم إلى يومين حتى يتم تطوير الطبقة الهلامية بالكامل ، لذلك يجب ترطيب قطب القياس بغمره في ماء الصنبور النظيف العادي لمدة 24 ساعة على الأقل قبل الإستخدام مما يجعل القطب جاهزًا للإستخدام الفوري .

إذا تم غمر قطب مزيج درجة الحموضة في محلول منظم فإنه لا يظهر قيمة درجة الحموضة لذلك المحلول المنظم على الفور و يكون وقت الإستجابة حوالي 30 ثانية أمرا عاديا من أجل الوصول إلى القيمة درجة حموضة المحلول المنظم و لهذا السبب من المهم جدا الإنتظار لفترة طويلة بما فيه الكفاية خلال عملية المعايرة حتى يصبح مؤشر مقياس درجة الحموضة ثابتًا ، عندها فقط يمكن ضبط القيمة المشار إليها على قيمة pH المحلول المنظم . يكون زمن إستجابة قطب المزيج بطيئا خاصة عندما يتعدى الفرق بين درجة حرارة القطب و المحلول المنظم 10 درجات مئوية ، في الحالات التي يجب فيها تسخين المحاليل المنظمة ، يتعين على المرء أن يؤخر إجراء المعايرة حتى يصل القطب إلى درجة حرارة المحلول المنظم وهناك نقطة أخرى يجب مراعاتها وهي محلول التخزين المستخدم في قطب المزيج ، لا تقم أبدًا بتخزين أقطاب جمع درجة الحموضة الغير المستخدمة في الماء المقطر حيث سيؤدي ذلك إلى إبطاء وقت إستجابتها إلى حد كبير . لقد وجد أن 3 مول من محلول KCl هو أفضل وسيلة تخزين لأقطاب المزيج الزجاجية [2] .

II.3.1.5. كيف ينشأ الكمون في القطب الزجاجي :

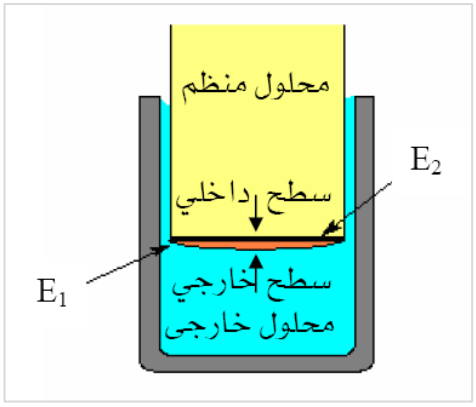
لتعيين جهد أي قطب ما فإنه لابد من دمجه في خلية مع قطب آخر(قطب قياسي مرجعي) تقارن به جهود الأقطاب المختلفة (شكل II-13) ، ينشأ الجهد في القطب الزجاجي عند تثبيت تركيز أيون الهيدروجين في الطرف الداخلي بواسطة محلول منظم و بالتالي الجهد الذي ينشأ يعتمد على أيون الهيدروجين في المحلول الخارجي (المحلول المراد قياس درجة حموضته) .



شكل II - 13 : يوضح رسم توضيحي لأنواع الجهود في خلية القياس .

يوضح (الشكل II-14) أربع أنواع من الجهد :

- الجهد الأول لقطب الفضة / كلوريد الفضة ($E_{Ag,AgCl}$) و الجهد الثاني للكالوميل المشبع (E_{SCE}) و يعتبر جهدهما ذو قيمة ثابتة .
- الجهد الثالث يسمى جهد إتصال السائل (E_j) و يكون عبر الجسر الملحي الذي يفصل بين محلول قطب الكالوميل و المحلول المراد قياسه و هذا الجهد يجب أن يكون ثابتا و ذو قيمة بسيطة جدا .
- الجهد الرابع والمهم هو جهد الحدود (E_b) و الذي يتغير حسب تغير تركيز أيون الهيدروجين في المحلول .



شكل II - 14 : يوضح رسم توضيحي لنشأة جهد الحدود .

عند ملامسة قطب الزجاج الخارجي للمحلول المراد قياس درجة حموضته ينشأ جهد E_1 على الغشاء ، هذا الجهد يعتمد على تركيز H^+ في المحلول و تركيز H^+ على سطح الغشاء الخارجي حيث نجد أن هذه الأيونات تنتشر في الإتجاه الذي يكون فيه تركيز H^+ أقل و بذلك ينشأ جهد على قطب الزجاج و الذي يتغير حسب نوع المحلول ، ينشأ أيضا جهد آخر على الجانب الداخلي للغشاء E_2 و الذي يكون ثابتا لوجود المحلول المنظم ، بناءا على ذلك فإن جهد الخلية E_{Cell} يعتمد على E_1 و الذي يحدث على السطح الخارجي الملامس لمحلول العينة .

لابد من معايرة القطب الزجاجي بصورة دورية بإستخدام محاليل منظمة pH = 7 و pH = 9 أو pH = 7 و pH = 4 ، يجب أن يترك القطب دائما داخل كمية من الماء المقطر و ذلك للحفاظ على درجة التميه [13].

II.2.5. الأقطاب المرجعية (Reference electrodes) :

لكي يعمل القطب الزجاجي لقياس درجة حموضة المحاليل مثلا لابد من وجود قطب مرجعي مثالي لتكملة الدارة الكهربائية في الخلية و يكون جهده ثابتا [13] لأنه يعتمد على أيون ثابت التركيز فطالما كان تركيز هذا الأيون ثابتا فسيبقى جهد هذا القطب أيضا ثابتا ، يتكون القطب المرجعي من قطب داخلي (يشبه قطب القياس) مغمور في إلكتروليت محدد ، يجب أن يكون هذا الإلكتروليت على إتصال مع الوسط المقاس ، على مر السنين تم إستخدام أنظمة مرجعية مختلفة ، و لكن تم العثور على نظامين فقط [2] و هما أقطاب كلوريد الفضة / الفضة ، يعتمد هذا القطب على تركيز أيون الكلوريد وعند تحضيره بإستخدام محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم فإن جهد القطب هو 0.197 + فولت عند درجة حرارة الغرفة و إذا كان تركيز أيون الكلوريد 3.5 مولار فإن جهد القطب يكون 0.205 + فولت أما في حالة كلوريد الزئبق (الكالوميل) جهد هذا القطب يعتمد على تركيز أيون الكلوريد ، بإستخدام تركيز ثابت لأيون الكلوريد يمكننا الحصول على قطب مرجع ذو جهد ثابت و هذا هو مبدأ عمل الأقطاب المرجعية و بما أن محلول الكلوريد يكون مشبعا فإن جهد قطب الكالوميل سيكون ثابتا له قيمة محددة هي 0.244 فولت وستتغير هذه القيمة في حالة إستخدام محلول كلوريد ذي تركيز مختلف [16] .

II.1.2.5. مكونات القطب المرجعي :

إن القطب الكهربائي ذو النمط المركب شائع جدًا حيث يتم غمس الإلكترود المرجعي في محلول الإلكتروليت المرجعي الذي يتصل بالعينة من خلال الوصلة السائلة ، أكثر أنواع الإلكترودات المرجعية شيوعًا المستخدمة حاليًا هو نظام كلوريد الفضة / الفضة (Ag / AgCl) ، يتم إنشاء القطب من سلك فضي مطلي بكلوريد الفضة و مغمور في إلكتروليت مشبع بكلوريد الفضة . يتم تمرير التيار بسهولة عن طريق إختزال كلوريد الفضة لتشكيل معدن الفضة و أيون الكلوريد وفقا للمعادلة التالية [26] :

$$AgCl + e^- \longleftrightarrow Ag^0 + Cl^- \ldots\ldots\ldots (2)$$

تشمل العيوب الرئيسية لقطب (Ag / AgCl) إحتمال أن تكون العينات ملوثة بأيونات الفضة ، و يمكن أن تتكون رواسب (كبريتيد الفضة والنترات) يمكن أن تؤدي إلى إنسداد الوصلة السائلة ، بما أن الفضة غير سامة للبشر ، يمكن إستخدام أقطاب (Ag / AgCl) في الطب و تكنولوجيا الغذاء حيث يحظر نظام الزئبق السام (Ag / AgCl) لديها مجموعة واسعة من التطبيقات فيما يتعلق بدرجة الحرارة (حتى

140 درجة مئوية) ، نظام كلوريد الزئبق (Hg / Hg_2Cl_2) هو النظام المرجعي المستخدم لأطول وقت يعرض هذا النظام المرجعي كمونات الأكثر إستقرارًا في وجود KCl و مع ذلك يتم إستخدامه اليوم فقط في حالات إستثنائية بسبب سمية الزئبق ، كما أن نطاق درجة الحرارة الموثوق به عند إستخدام كلوريد الزئبق ضيق نسبيًا ، حيث يبدأ Hg_2Cl_2 في الإنحلال عند درجات حرارة أعلى من 60 درجة مئوية .

نظام اليود / اليود هو نظام مرجعي جديد يتميز هذا النظام المرجعي بالعديد من المزايا المهمة مقارنة بالنظم الأخرى . يعتمد نظام اليود / اليود على درجة حرارة منخفضة تسمح بوقت إستجابة سريع أيضا إستقرار هذا النظام المرجعي حتى في درجات الحرارة المتغيرة ينتج عنه إستقرار قياس دقيق ، النظام خالي من أيونات المعادن وهي ميزة مفيدة بشكل خاص عند القياس في **"Tris buffer"** و محاليل البروتين ، سوف تتفاعل الأنظمة المرجعية ذات الأيونات المعدنية (مثل $Ag / AgCl$) مع هذه المحاليل ، مما يؤدي في النهاية إلى إنسداد الوصلة السائلة ، توفر الأقطاب الكهربائية ذات وصلة سائلة مسدودة نتائج غير دقيقة حيث أن الإنسداد يمنع النظام المرجعي من ملامسة العينة [33].

II.2.2.5. الوصلة السائلة (junction Liquid) :

يرتبط الإلكتروليت بالعينة من خلال الوصلة السائلة ، لأنه يعمل على إغلاق الدائرة الكهربائية في القطب ، يجب أن يكون للإلكتروليت المرجعي صفات معينة (موصل جيد للكهرباء و متعادل كيميائيا) نظرًا لأن بعض الكهارل تتسرب عادةً إلى العينة أثناء القياس فمن المهم أيضًا أن لا يتفاعل الكهرل مع محلول القياس ، يجب أن تكون أيونات محلول الإلكتروليت أيضًا متحركة ، إذا إنتشرت أيونات في محلول الإلكتروليت بمعدلات مختلفة يمكن أن يتشكل جهد كهربائي (أي جهد الإنتشار) بسبب الإنقسام بين الشحنة الموجبة و السالبة ، يمكن أن تحتوي الأقطاب الكهربائية على هلام أو بوليمر أو إلكتروليت سائل وعادةً ما يكون وقت الإستجابة أسرع مع الأيونات السائلة ، أيضًا تحتوي الأقطاب الكهربائية ذات الإلكتروليت السائل على شروط أقل في نطاق إستخدامها ، حيث أن الإلكتروليتات الهلامية و إلكتروليتات البوليمر لها مقاومة أقل لتغيرات درجة الحرارة على عكس الإلكتروليت السائل في الأقطاب الكهربائية ، يمكن أن يؤدي معدل التدفق الصغير للغاية لإلكتروليت الهلام و البوليمر في المحاليل الحمضية والقاعدية القوية إلى أخطاء في القياس بسبب تكوين جهد الإنتشار [33] .

تعتبر الوصلة السائلة جزءًا لا يتجزأ من القطب المرجعي و يوفر الإتصال الكهربائي بين القطب المرجعي والعينة التي يتم قياسها ، تكمل الوصلة السائلة المسار الحالي من قطب الزجاجي إلى القطب المرجعي ، يجب أن تكون الوصلة السائلة خاملة كيميائيًا لذلك لا تتداخل مع عملية التبادل الأيوني و لكنها تسمح لكميات صغيرة من الإلكتروليت بالتدفق عبرها ، مع الحفاظ على قيمة مقاومة منخفضة ثابتة .

يتم إنشاء الوصلة السائلة من مواد مسامية مثل الخشب أو التفلون أو الكينار أو السيراميك أو الأسبست أو ألياف الكوارتز (الجدول II-7) حيث يتم ملأ المسام بأيونات من محلول التعبئة والعينة.

الوصلة السائلة هي الجزء الأكثر إشكالية من المسبار ، إذا كان إنسدادًا بسبب دخول جسيمات العينة إلى المنطقة المسامية أو بسبب بلورات محلول التعبئة المتكون داخل التقاطع ، فإن القراءة النهائية خاطئة أو تستغرق وقتًا طويلاً جدًا للإستقرار، إذا كان مستوى الإلكتروليت داخل الغرفة المرجعية منخفضًا فقد تنشأ مشكلة أخرى حيث يدخل محلول العينة في الغرفة المرجعية و هذا يخفف الإلكتروليت بمحلول العينة ، في بعض الحالات يكون هناك إنسداد بسبب تكوين رواسب داخل الوصلة و يمكن أن يحدث هذا إذا إجتمعت أيونات Ag^+ من الإلكتروليت مع أيونات S^{-2} لتشكيل راسب Ag_2S . في العينات التي تحتوي على أيون S^{-2} ، يوصى بإستخدام مسبار مرجعي حيث يكون الإلكتروليت الخارجي خالٍ تمامًا من أيونات Ag^+ [28] .

جدول II - 7 : أنواع التقاطع المرجعي [33].

نوع الوصلة	معدل التدفق	الخصائص و التطبيقات
سيراميك	$0.2\ ml\ day^{-1}$	قوية، وقت إستجابة قصير، يتم سد المسام بسهولة، الأفضل للتطبيقات العامة، مفيد بشكل خاص في محاليل المواد المؤكسدة.
بلاتين	$1\ ml\ day^{-1}$	التقاطع لا ينسد بسهولة، وقت إستجابة سريع، كمون الإنتشار أقل من السيراميك، يمكن تنظيفه كيميائيا، حساس لضغط الميكانيكي، يمكن إستخدامه في العديد من التطبيقات.
وصلة أرضية	$3\ ml\ day^{-1}$	تدفق الإلكتروليت مرتفع للغاية، يتم تنظيفه بسهولة،الأفضل للمحاليل التي تحتوي على الكثير من الجسيمات المعلقة وهو مفيد أيضا في المحاليل العالية والمنخفضة الأيونات.
فجوة حلقية	/	فجوة حلقية متناظرة، سهلة المعالجة، مقاومة للإتساخ العينة، لا ينظف النظام المرجعي، مفيد للقياسات السطحية عندما يقترن بغشاء زجاجي.
الأساسية	/	سهل التعامل، يمكن أن تصل العينة لنظام المرجعي، لا ينظف النظام المرجعي، يمكن إستخدامها في تطبيقات المختبر والقياسات الميدانية.

II.3.2.5. إختيار و إستخدام الأقطاب المرجعية و العناية بها :

إختيار القطب المرجعي حسب العينة المراد قياسها وظروف القياس ، مثل درجة الحرارة ، يفضل إلكترودات الفضة / كلوريد الفضة على كالوميل للإستخدام العام و في درجات حرارة عالية (70 درجة مئوية أو أعلى) ، يُفضل ، إستخدام أقطاب كالوميل في التحديدات عالية الدقة ، نوع الوصلة السائلة ومعدل تدفقها مهم ، قد يؤدي معدل التدفق العالي إلى تلويث العينة و إستنفاد القطب ، بينما قد يؤدي معدل التدفق المنخفض إلى الإنسداد ، تتطلب العينات اللزجة و شبه الصلبة تقاطعًا بمعدل تدفق مرتفع ، يجب أن يظل منفذ تعبئة الإلكتروليت مفتوحًا أثناء إستخدام القطب لضمان التدفق الكافي من خلال الوصلة ، سيمنع منفذ التعبئة المفتوح في جميع الأوقات أي ملوثات من دخول جسم القطب المرجعي و يقلل من إحتمالية إنسداد الوصلة [26].

II.3.5. الأجهزة (Instrumentation) :

يتم قياس فرق الجهد المتولد بين مؤشر درجة الحموضة و الأقطاب المرجعية ، و التي يتم من خلالها تحديد الـ pH للعينة بإستخدام معايرة تم تحديدها مسبقًا و ربما درجة حرارة العينة ، عملية قياس الجهد (الذي قد يتراوح في حدود عدة مئات ميلي فولت) معقدة بسبب المقاومة الكهربائية الكبيرة التي يقدمها الغشاء الزجاجي ، قد تتراوح هذه الأخيرة من 100 ميغا أوم إلى أكثر من 1000 ميغا أوم ، و يستلزم إستخدام مضخمات إلكترونية ذات مداخل عالية المقاومة ، كما يمكن إضافة بعض المزايا لتحسين دقة القياس و إستقراره [26].

II.3.5.1. المعايرة و طرق إجرائها :

إن تآكل القطب الكهربائي أو تكوين إنسداد فيه بسبب الظروف العملية يقلل من دقة نظام القياس تعتبر المعايرة المنتظمة ضرورية للحفاظ على موثوقية قطب الـ pH و هي مقارنة معيار الدقة المعروفة (محلول درجة الحموضة) مع أداة أخرى ذات دقة غير معروفة (قطب درجة الحموضة) ، من الممكن قياس درجة الحموضة لعينة من الوسط في المختبر و ضبط جهاز الإرسال على هذا الأساس ، قد يؤدي إختلاف درجة الحرارة بين العملية و العينة المختبرية إلى صعوبات أثناء معايرة العملية ، من الضروري إجراء قياسات مخبرية عند نفس درجة حرارة العملية ، و قد يؤدي الفشل في مراعاة إختلاف درجة الحرارة إلى حدوث خطأ يصل إلى 0.2 درجة حموضة ، يتم إستخدام مجموعة من المحاليل المنظمة التي يمكن تتبعها و التي يتم تحديد درجة الحموضة فيها بموجب إتفاقية دولية ، تعتمد إشارة خرج قطب درجة الحموضة على الحرارة ، لذلك تشمل معظم أقطاب درجة الحموضة الصناعية مستشعر درجة الحرارة يسمح هذا للمرسل المتصل بتعديل قيمة درجة الحموضة المعروضة أثناء المعايرة بشكل مناسب و أثناء

عملية القياس [35] . هناك ثلاثة طرق مشهورة لعملية المعايرة ، معايرة أحادية النقطة أو المعايرة عند نقطتين أو ثلاثة نقاط [36] :

II.5.3.1.1. معايرة عند نقطة واحدة :

يمكن إنهاء المعايرة بمحلول منظم واحد ، مما يؤدي إلى إستكمال معايرة أحادية النقطة يتم تحديد نقطة الصفر أثناء المعايرة أحادية النقطة بينما يكون ميل القطب المستخدم هو ميل Nernst النظري و قيمته (59.16 pH/mv- عند 25 درجة مئوية) ، تجدر الإشارة إلى أنه يجب إتمام معايرة أحادية النقطة بإستخدام محلول منظم درجة حموضته 7 ، نطاق إستخدام المعايرة أحادية النقطة محدود كقطب كهربائي يجب معايرته عند نقطة واحدة (أي pH=7) فقط للقياس ضمن المجال من 6.5 إلى 7.5 درجة حموضة ، يمكن إستخدام قيمة درجة الحموضة التي تم الحصول عليها للمقارنة مع نتائج القياس التي تم الحصول عليها مسبقًا [33] .

II.5.3.1.2. معايرة عند نقطتين :

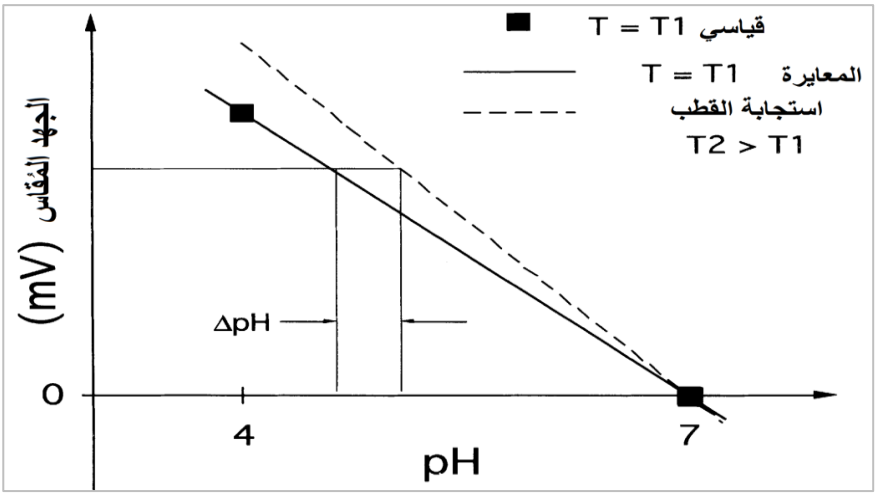
المعايرة بنقطتين هي الطريقة الأكثر شيوعًا لقياس الـ pH [36] ، يتميز قطب درجة الحموضة بشكل أساسي بنقطة الصفر (خرجه في mv عندما يكون في بيئة pH=7) [35] و ميله عبارة عن دالة خطية لدرجة الحموضة [2] ، للتحقق من أن جهاز الإرسال يعرض قياسات دقيقة يجب أن تستخدم المعايرة بمحلولين منظمين (نقطتان) ، معظم قياسات درجة الحموضة أعلى أو أقل من مستوى التعادل . لذلك يجب أن يكون أحد المحاليل المنظمة pH=7 (لتعيين نقطة الصفر) [35] و يجب أن يحتوي المحلول المنظم الثاني على قيمة درجة الحموضة داخل نطاق القياس [2].

II.5.3.1.3. معايرة ثلاثية النقاط :

إذا كان يجب أن تغطي المعايرة نطاقًا واسعًا بشكل خاص ، فإن النقطة الثالثة تمد نطاق المعاير و الذي يمكن أن يكون مفيدًا ، على سبيل المثال إذا كان يجب أن يمتد النطاق من pH=4 إلىpH= 9 [36].

II.5.3.2. تعويض درجة الحرارة (Temperature Compensation) :

من معادلة نرنست يتضح أن الجهد المقدم بواسطة القطب الغشائي الزجاجي يتعلق بدرجة الحرارة يوضح (الشكل II-15) تأثير درجة الحرارة على معايرة القطب ، تحتوي معظم أجهزة قياس الـ pH على آلية لتعويض درجة الحرارة ، و التي تصحح ميل الجهد الكهربائي المقاس مقابل معايرة الـ pH.



شكل II - 15 : يوضح معايرة وتعويض درجة الحرارة لقطب درجة الحموضة الزجاجي .

يسمح التعويض اليدوي للمستخدم بوضع درجة الحرارة التي سيتم إجراء القياس فيها ، تستخدم أجهزة القياس المجهزة بتعويض درجة الحرارة الآلي (ATC) محرار (حساس من البلاتين) لقياس درجة حرارة العينة مباشرة . بعد ذلك تقوم الأجهزة الموجودة في جهاز القياس بتصحيح عملية المعايرة بحيث يتم تفسير قراءة الجهد بالميلي فولت على أنها درجة حموضة العينة عند درجة حرارة القياس [26].

II.4.5. القياس بإستعمال الترانزستورات و أشباه الموصلات (pH-FETs) :

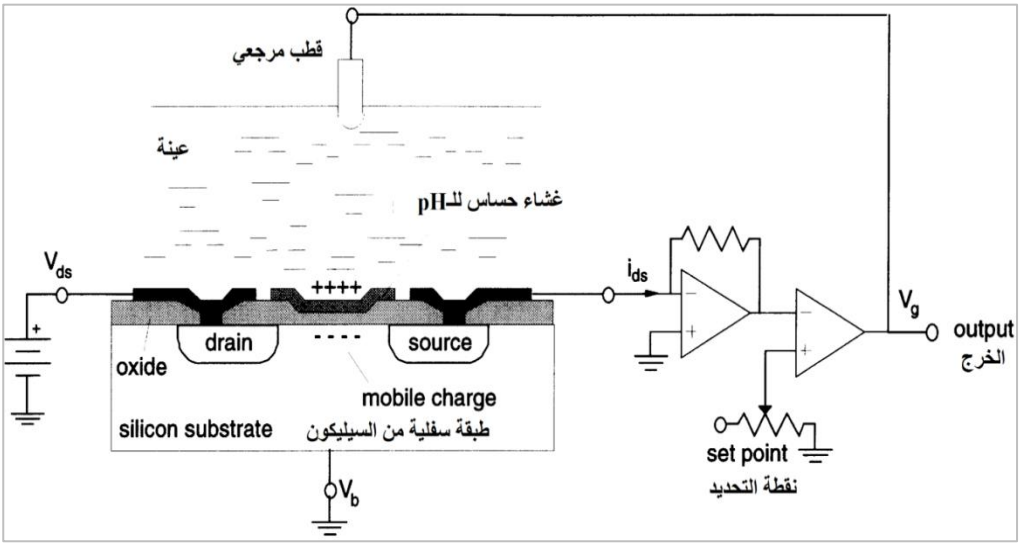
مع التطور الحديث نسبيًا في قياس درجة الحموضة ، تم إدخال أنظمة تعتمد على إستخدام ترانزستورات تأثير المجال الإنتقائي **"ISFET"** (Effect TransistorsFieldIon-Selective) كعنصر إستشعار ، ISFET مشتقة من أشباه الموصلات المعدنية (MOSFET) ، و هي اللبنة الأساسية للدوائر المتكاملة ، يعتبر حساس الـ pH الذي يعتمد على إستشعار أيون الهيدروجين أحد الأمثلة على ذلك تجمع رقائق السيليكون هذه بين غشاء مستجيب لدرجة الحموضة يشبه إلى حد كبير غشاء القطب الزجاجي مع تضخيم ترانزستور تأثير المجال FET ، و قد أدت عملية التضخيم التي يوفرها هذا النوع من الترانزستورات إلى تطوير أنظمة قياس الـ pH تعمل بالبطارية ، رخيصة الثمن كما يمكن حملها في الجيب ، وجدت هذه الأجهزة تطبيقات فريدة و موسعة ، بما في ذلك صناعة المواد الغذائية حيث يمثل قياس قيمة الـ pH بإستخدام أقطاب زجاجية قابلة للكسر خطراً غير مقبول على السلامة ، أيضا قياس الـ pH للهلام و المعاجين و لقياس المحاليل القاعدية القوية ، أين تستجيب الرؤوس الزجاجية التقليدية لأيونات الصوديوم وتعطي قراءة ذات الخطأ منخفض. في الفقرات الموالية نشرح مبدأ التشغيل الأساسي لهذه الأجهزة والتطبيقات [26].

II.1.4.5. المكونات و مبدأ العمل :

يمثل (شكل II-16) حساس الـ pH بإستخدام ترانزستور تأثير المجال الإنتقائي يختلف pH-FET عن MOSFET في أنه يتم إستبدال البوابة المعدنية لـ MOSFET بغشاء ذو مادة مستجيبة لدرجة الحموضة مثل نيتريد السيليكون أو أكسيد الألومنيوم أو أكسيد التنتالوم ، الذي يتصل مباشرة بمحلول العينة ، كما هو الحال مع القطب الزجاجي ، يتم إجراء إتصال كهربائي للعينة من خلال قطب مرجعي قابل للعكس ، يقوم الجهد المناسب المطبق على القطب المرجعي (نسبة إلى الطبقة السليكونية) بشحن المكثف الذي يتكون من المحلول والطبقات العازلة و الطبقة السليكونية و ينشئ شحنة متحركة في منطقة القناة ، يؤدي تطبيق الجهد بين الـ Drain و Source إلى تدفق تيار بإستخدام نموذج **"تصير الشحن"** ، يمكن التعبير عن هذا التيار من خلال العلاقة التالية :

$$\boldsymbol{i_{ds} = AV_{ds}Q_c = AV_{ds}C_2\,(V_g - V_T\frac{V_{ds}}{2})} \text{ ..... (3)}$$

حيث يتعلق الثابت A بعوامل هندسية ، V_{ds} هو الجهد المطبق على الـ Drain ، و Q_c هي الشحنة المتحركة في القناة مع العلم أن الشحنة المتحركة هي دالة V_g ، الجهد المطبق على قطب المرجعي كهربائي V_T **"عتبة الجهد"** اللازم لإنتاج شحنة متحركة و C_2 هي سعة (مواسعة كهربائية) منطقة الـ Gate ، يتضمن جهد العتبة عددًا من المصطلحات ، أحدها هو جهد حدود الطور عند الواجهة بين العينة و الطبقة العازلة الحساسة للـ pH . يؤدي إمتصاص البروتونات على سطح هذه الطبقة إلى إعتماد Nernstian لهذا الجهد على نشاط أيون الهيدروجين و النتيجة هي أن التغيرات الـ pH تعدل تيار الـ Drain الخاصة بالجهاز [26].



شكل II - 16 : يوضح قياس الـ pH بإستخدام ترانزستور تأثير المجال الإنتقائي ، تتضمن دائرة التضخيم بهدف تشغيل Drain عند تيار ثابت .

II.2.4.5. الأجهزة :

توضح المعادلة (4) علاقة تيار ISFET بدرجة الحموضة ، الطريقة المفضلة لتشغيل pH-FET هي تشغيل Drain عند تيار ثابت .

$$\mathbf{i_{ds} = AV_{ds}C_2\left(V_g - V_T - 2.3\frac{RT}{F}pH - \frac{V_{ds}}{2}\right)}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\mathbf{(4)}$$

في (الشكل II-16) يقوم مضخم إلكتروني بتحويل تيار الـ Drain إلى جهد ، بالإستناد إلى نقطة التحديد ، يتم دفع خرج المُقارن V_g إلى القطب المرجعي ، بما أن الشحنة المتحركة في القناة Qc ثابتة ، فإن التغييرات Vds و VT في خرج المقارن تعكس بشكل مباشر التغيرات في نشاط أيون الهيدروجين وهذا يعني أن التغير في الخرج بمقدار 59 ميلي فولت يتوافق مع التغير في الـ pH لوحدة واحدة ، تسمح الدوائر البينية المشابهة لتلك الموجودة في (شكل II-16) بتوصيل الجهاز مباشرة بمقياس الـ pH ذو القطب الزجاجي ، كما هو الحال مع القطب الزجاجي ، يلزم تعويض درجة الحرارة في حالة إستخدام الجهاز عند درجات حرارة مختلفة عن تلك التي تمت في المعايرة [26].

II.5.5. الأقطاب الكهروكيميائة الأخرى :

هناك عدة أساليب أخرى لقياس الـ pH بالطريقة الكهروكيميائية ، نضع من بينها طريقتان جديران بالذكر ، حيث أنهما متاحتان تجاريًا ، إما مباشرة أو مدمجة في منتج آخر ، و هما أقطاب المعتمدة على المعدن / أكسيد المعدن و أقطاب الغشاء السائل [26].

II.1.5.5. حساسات الـ pH المعتمدة على المعدن/ أكسيد المعدن :

يمكن إنشاء قطب مؤشر درجة الحموضة مع تطبيقه للقياس عند درجة حرارة و ضغط مرتفعين من معادن مطلية بأكسيد ، قد تتخذ هذه الأقطاب المعدنية شكل سلك ، قرص مصقول أو غشاء رقيق متطاير ، يتكون عليه أكسيد من خلال الأكسدة الحرارية أو ترسب البخار الكيميائي أو الأكسدة الكهروكيميائية . تم بناء الأقطاب الكهربائية من أنظمة تشمل W/ W_2O_3 و $Sb / Sb_2 O_3$ و Pt / PtO_2 و Ru / RuO_2 و Pb / PbO_2 و Ir / IrO_2 ، في محلول مائي ، يمكن تقليل أكسيد المعدن إلى حالة أكسدة أقل مع إستهلاك بروتون في المحلول و بإستخدام قطب الإيريديوم / أكسيد الإيريديوم (Ir / IrO_2) كمثال يُعتقد أن زوج الأكسدة و الإختزال هذا يتم تمثيله بواسطة تفاعل نصف خلية Ir (III) / Ir (IV) كالتالي :

$$\mathbf{2IrO_2 + 2\,H^+ + 2e^- \longleftrightarrow IrO_3 + H_2O}\ldots\ldots\ldots\mathbf{(5)}$$

يظهر القطب الكهربائي Ir / IrO_2 إستجابة Nernstian قريبة من 59.16- ميلي فولت لكل وحدة pH ، تشير المقاومة الكيميائية و درجة الحرارة المرتفعة و أداء الضغط و البناء الغير الزجاجي إلى أن

حساسات الـ pH هذه سوف تجد تطبيقًا واسعا في القياسات التي يستحيل فيها إستخدام القطب الغشائي الزجاجي أو قطب درجة الحموضة [26].

2.5.5.II. أقطاب الغشاء السائل (Liquide Membrane Electrodes) :

يعتمد نوع آخر من أقطاب الـ pH الكهروكيميائي على **"الأغشية السائلة البوليمرية"** ، هي الأكثر إستخدامًا لبناء أقطاب إنتقائية للأيونات مثل البوتاسيوم [37] ، تتكون الأغشية من فيلم بوليمر بلاستيكي حيث يتم دمج (ionphore) فيه ، الأيونوفور (ionphore) عبارة عن جزيء يرتبط بشكل إنتقائي و ينقل أيونًا معينًا عبر الغشاء ، مما يجعل الغشاء نافذًا بشكل إنتقائي للأيون الذي هو موضوع الإهتمام يربط أيونوفور **"N-tridodecylamine"** أيونات الهيدروجين و قد تم توظيفه في صنع حساس الـ pH بحيث يكون مدمجا في خرطوشة (أحادية الإستعمال) بهدف قياس إلكتروليتات الدم [38].

6.II. توجيهات تتبع للتعامل مع أجهزة قياس الـ pH للحصول على نتائج قياس صحيحة :

الأعراض التي تتعلق عادة بفشل درجة الحموضة هي قراءات خارج نطاق القيم و القراءات التي لن تتغير ، لتفادي هذه الأخطاء ، هناك بعض التوجهات و نصائح يجب إتباعها نذكر منها النقاط التالية :

1.6.II. التحقق من عمر القطب:

قد تفقد الأقطاب الكهربائية فعاليتها بعد فترة من الزمن حتى و إن تم تخزينها وصيانتها بشكل صحيح ، في هذه الحالة من الممكن تجديد الغشاء الزجاجي الحساس لدرجة الحموضة و إستعادة مستوى الأداء القديم للقطب الكهربائي بإستخدام محلول تجديد ثنائي فلوريد الأمونيوم . يتكون هذا المحلول من محلول مخفف جدًا من حمض الهيدروفلوريك الذي يزيل طبقة رقيقة جدًا من الغشاء الزجاجي لتجديد سطح غشاء جديد ، و مع ذلك يرجى الحرص على عدم ترك القطب في إتصال بهذا المحلول لأكثر من دقيقة أو دقيقتين ، و إلا سيختفي الغشاء الحساس لدرجة الحموضة بالكامل مما يجعل القطب غير صالح للإستخدام ، العمر التقديري لقطب الـ pH المستخدم بشكل صحيح و المحافظة عليه هو من سنة إلى ثلاث سنوات ، تتضمن العوامل التي يمكن أن تقصر عمر القطب الكهربائي درجات الحرارة العالية و قياس قيم درجة الحموضة القصوى [39] ، عند المحافظة على القطب و المداومة على نظافته و إستعماله بطريقة صحيحة فإن مدة صلاحيته تزيد أكثر [40].

2.6.II. تخزين قطب درجة الحموضة :

- يجب دائماً تخزين الأقطاب الكهربائية في الإلكتروليت المرجعي و هذا يسمح بالإستخدام الفوري للقطب الكهربائي و يضمن وقت إستجابة أقصر ، عند تخزينها جافة لفترات طويلة يجب إعادة تنشيطها عن طريق النقع لعدة ساعات قبل الإستخدام من أجل الحصول على نتائج القياس المثلى [9].

- يحتوي القطب المرجعي عادة على فتحة تعبئة المحلول الإلكتروليتي المناسب حيث يفضل بقائها مفتوحة عند أخذ القياسات و تغلق عند تخزين القطب لمنع تبخر المحلول الإلكتروليتي و يجب توخي الحذر من أي دخول للعينة أو الماء المقطر عبر هذه الفتحة لداخل القطب و تغطى فتحة القطب المرجعي عند عدم الإستعمال بغطاء مطاط [40].
- يتم شطف الأقطاب بعد الإستخدام و تخزينها جافة في علبة التغليف لمنعها من الضرر[27] ، كما تغمر الأقطاب الزجاجية الجديدة في محلول مُنظم ذو pH=7 لمدة ساعتين و ذلك للحصول على كفاءة جيدة للقطب عند الإستعمال و يلزم إعادة هذه العملية عند ترك القطب جافا حيث يفضل دائما بقاء القطب عند عدم الإستعمال مغموسا في الماء المقطر أو في محاليل مُنظمة pH=7 أو pH=4 .
- يجب تغيير محلول القطب المرجعي الداخلي المشبع كل فترة من الزمن و بعد كل تغيير يجب وضع القطب في الماء المقطر ثم إجراء معايرة من جديد [40].
- يتم تغطية لمبة مستشعر درجة الحموضة و التقاطع المرجعي بغطاء واقي أو قنينة تخزين تحتوي على محلول تخزين [29].

3.6.II. إجراءات تنظيف قطب درجة الحموضة :

أحد الأسباب الأكثر شيوعًا لعدم عمل قطب درجة الحموضة بشكل صحيح ، هو أنه متسخ أو مسدود أو مطلي بالعينة ، تنظيف القطب يعيد أداءه المناسب و يطيل عمره .

توجد محاليل لتنظيف أقطاب درجة الحموضة "**Thermo Scientific**" لتبسيط عملية الصيانة ، تشمل محاليل التنظيف الجاهزة للإستخدام دورقًا صغيرًا للإحتفاظ بمحلول التنظيف و ماصة بلاستيكية لإزالة محلول تعبئة القطب و تعتمد إجراءات التنظيف المثلى على نوع العينة ، و مدى تراكمها أو إنسدادها و نوع القطب ، يتم إختيار محلول التنظيف المناسب كما هو مبين في (الجدول II- 8) حيث أن :

- محلول التنظيف D هو محلول تنظيف معتدل.
- محلول التنظيف C هو محلول تنظيف أقوى.
- محلول التنظيف A لإزالة رواسب البروتين.
- محلول التنظيف B هو لإزالة الملوثات البكتيرية [29].

جدول II - 8 : محاليل تنظيف أقطاب قياس الـ pH [29].

Cat.No.	الوصف
900020	محلول تنظيف قطب درجة الحموضة زجاجة 1×30 مل لكل من محلول التنظيف A و C 1×60 مل زجاجة لكل من محلولا لتنظيف B و D دورق وماصة.
900021-WA	محلول تنظيف قطب درجة الحموضة A يزيل ملوثات البروتين 4×30 مل زجاجة دورق و ماصة.
900022-WA	محلول تنظيف قطب درجة الحموضة B يزيل الملوثات البكتيرية 4×60 مل زجاجة دورق و ماصة .
900023	محلول تنظيف قطب درجة الحموضة C للتنظيف العام 4×30 مل زجاجة دورق وماصة .
900024	محلول تنظيف قطب درجة الحموضة B يزيل ملوثات الزيت والشحوم 4×60 مل زجاجة دورق و ماصة.

II.3.6.1. أنواع تلوث الأقطاب و كيفية تجنبه :

الشطف الدوري للقطب الكهربائي بمذيب مناسب ، إذا كان هناك خطر بأن تكون المواد الصلبة قد ترسبت على سطح الغشاء يجب تنظيف الأقطاب الكهربائية عندما تتلوث الوصلة السائلة أو الغشاء الزجاجي إعتمادا على نوع التلوث [9] ، إذا أجريت قياسات في المحاليل التي تحتوي على البروتين أو الكبريتيد قم بإزالة الرواسب عن طريق نقع القطب في محلول التنظيف المناسب [27].

قد يكون من الضروري إتباع إجراءات تنظيف محددة بعد التلوث بعينات معينة . هذه الإجراءات مفصلة أدناه [39]:

II.3.6.1.1. تلوث كبريتيد الفضة (Ag_2S) :

محاليل القياس التي تحتوي على الكبريتيدات (تقاطع أسود) يتم نقع التقاطع في اليوريا / HCl حتى يبيض [9] إذا كان الإلكتروليت المرجعي يحتوي على أيونات الفضة و تحتوي العينة المقاسة على كبريتيدات ، فستكون الوصلة السائلة ملوثة برواسب كبريتيد الفضة للقضاء على هذا التلوث ، قم بتنظيف الوصلة السائلة بإستخدام محلول 8 ٪ من الثيوريا في 0.1 مول / لتر من الـ HCl [39].

II.3.6.1.2. التلوث مع كلوريد الفضة (AgCl) :

يمكن أن تتفاعل أيونات الفضة الموجودة في الإلكتروليت المرجعي أيضًا مع العينات التي تحتوي على أيونات الكلوريد مما يتسبب في ظهور راسب AgCl ، يمكن إزالة هذا الراسب عن طريق غمر القطب في محلول الأمونيا المركز [39].

II.3.1.3.6. تلوث البروتين :

لتنظيف الوصلة السائلة الملوث بالبروتين ، غالبًا ما يكون كافيًا غمر القطب في محلول بيبسين / حمض الهيدروكلوريك (5 ٪ بيبسين في 0.1 مول / لتر حمض الهيدروكلوريك) لعدة ساعات [39].

II.4.1.3.6. أنواع التلوث الأخرى :

إذا كانت الوصلة السائلة مسدودة بملوثات أخرى ، فحاول تنظيف القطب في حمام فوق صوتي مملوء بالماء أو محلول 0.1 مول / لتر حمض الهيدروكلوريك [39].

- ⇦ تلوث الحمض و القاعدة القابلة إلى الذوبان ، شطف القطب بضع دقائق بواسطة 0.1 مول / لتر من HCL أو كلوريد البوتاسيوم .
- ⇦ محاليل قياس دهنية أو عضوية شطف القطب الكهربائي بالأسيتون أو الإيثانول المخفف [9].

II.7. أسباب مشاكل المعايرة:

هناك ثلاث مشاكل شائعة عند معايرة نظام قياس درجة الحموضة وهي :

- صعوبة في تحقيق معايرة نقطة الصفر.
- عدم النجاح في الحصول على معايرة الميل .
- وقت إستجابة طويل جدًا (أطول من 3 دقائق) .

يمكن أن يكون هناك أسباب مختلفة عن المشاكل المذكورة سابقا ، نذكر منها الأكثر شيوعا :

- المحاليل المنظمة المستخدمة إما ملوثة أو قديمة ، قد يكون المحلول المستخدم غير صحيح لذلك يجب تخزين المحاليل المنظمة في زجاجات مغلقة بإحكام .
- إذا كان إلكتروليت القطب المرجعي ملوث أو كان الوصلة السائلة مسدودة .
- يتم إستخدام أقطاب المزيج التي لم يتم ترطيبها لفترة كافية (بعد التخزين الجاف أو بعد التنظيف بمحلول حمضي) .
- تشققات شعرية موجودة في غشاء قطب القياس.
- فرق في درجة الحرارة بين قطب المزيج والمحلول المنظم بأكثر من 10 درجات مئوية.
- نقطة الصفر لقطب جمع درجة الحموضة تختلف عن أداة القياس [2].

II.1.7. توصيات المعايرة والقياس لدرجة الحموضة :

⇦ التحقق من ميل قطب درجة الحموضة يوميا عن طريق إجراء معايرة للمحلول المنظم مرتين على الأقل يجب أن يكون الميل من 92 إلى 102٪ (من 54.43 إلى 60.34 ميلي فولت لكل وحدة pH).

⇦ القيام دائمًا بصب المحاليل المنظمة في الأكواب النظيفة للمعايرة و إختيار المحاليل المنظمة التي تفصلها وحدة أو ثلاث وحدات لدرجات حموضة.

⇦ السماح لجميع المحاليل المنظمة و العينات بالوصول إلى نفس درجة الحرارة ، لأن قراءات الـ pH تعتمد على درجة الحرارة ، إذا لم تكن المحاليل المنظمة و العينات عند 25 درجة مئوية فمن المستحسن تعويض درجة الحرارة . قم بقياس درجة حرارة المحاليل المنظمة و العينات بإستخدام مقياس حرارة NIST القابل للتتبع و إدخال درجة الحرارة يدويًا في العداد أو إستخدم مسبار ATC لنقل درجة حرارة المحاليل المنظمة والعينات تلقائيًا إلى العداد .

⇦ نظرًا لأن قراءات درجة الحموضة تعتمد على درجة الحرارة و أن قيمة الـ pH لكل عينة ستستجيب بشكل مختلف عندما تتغير درجة حرارة العينة ، سجل درجة الحموضة في عينتك في نفس درجة الحرارة في كل مرة للحصول على نتائج أكثر دقة و قابلة للتكرار و للمقارنة .

⇦ إذا كان القطب قابلاً لإعادة التعبئة ، فكشف فتحة التعبئة أثناء المعايرة و القياس لضمان تدفق موحد لمحلول التعبئة ، يجب أن يكون مستوى محلول التعبئة داخل القطب على الأقل درجة واحدة فوق مستوى المحلول المنظم أو العينة.

⇦ يجب أن يكون مستوى المحلول المنظم أو العينة أعلى من الوصلة السائلة لقطب درجة الحموضة عند غمر القطب في المحلول [41].

⇦ القيام دائمًا بمعايرة قطب درجة الحموضة النظيف فقط .

⇦ التحقق من أن تقاطع السائل غير مسدود .

⇦ إستخدام فقط محلول منظم خلال فترة التخزين .

⇦ لا تضع قطبًا كهربائيًا في الزجاجة المحلول المنظم [36].

II.8. الدقة المتوقعة :

تعتمد دقة قياس درجة الحموضة على العديد من العوامل التي لا يمكن التحكم في بعضها بينما يمكن القيام بذلك للأخرى ، لكي لا تؤثر العوامل الغير قابلة للسيطرة على نتيجة قياس درجة الحموضة بدرجة كبيرة جدا ، يجب مراقبة العوامل القابلة للسيطرة و الحفاظ على أقل عدد ممكن منها ، تعد معايرة نظام قياس درجة الحموضة واحدة من أهم العوامل ، لضمان دقة قياس عالية يتعين على المرء إتباع إجراءات المعايرة الصحيحة ، إستخدم محاليل منظمة جديدة و دقيقة و أنتظر طويلًا بما فيه الكفاية لمعايرة قيم الإشارات المستقرة لقطب المزيج ، يجب أن تكون الفترة الزمنية بين إعادة المعايرة أقصر ما يمكن من الناحية العملية و قد ذكر مرارا و تكرارا أن درجة الحرارة تؤثر على نتيجة قياس درجة الحموضة و من أجل تحقيق دقة قياس عالية ، يجب الحفاظ على فرق درجة الحرارة بين المحاليل المنظمة المستخدمة

للمعايرة و الوسط المقاس منخفض قدر الإمكان ، يجب قياس درجة حرارة الوسط المقاس بدقة أو التحكم قدر الإمكان بقيمة ثابتة من أجل إجراء تعويض فعال لدرجة الحرارة ، يجب أن يبقى القطب المرجعي مضغوطًا بحوالي 100 كيلو باسكال (1 بار) أعلى من ضغط الوسط المقاس للحفاظ على تدفق الإلكتروليت المرجعي و منع دخول المحلول المقاس في وعاء الإلكتروليت المرجعي و يجب أن يبقى التقاطع المرجعي نظيفا طوال الوقت ، يجب أيضًا الحفاظ على غشاء قطب القياس نظيفًا في جميع الأوقات حيث تعمل الرواسب على الغشاء الزجاجي على تقليل دقة القياس بشكل كبير و في الحالات القصوى تجعل قياس درجة الحموضة أمرًا مستحيلًا [2].

II.9. الخاتمة :

بالمعرفة الأساسية لمبادئ قياس درجة حموضة المحاليل الكيميائية بالإضافة إلى قياس الجهد و فهم كيفية عمل قطب درجة الحموضة ، يتم عمليا قياس الـ pH [2] ، تتطلب العديد من العمليات في مختلف الصناعات الكيميائية قياس درجة الحموضة والتحكم فيها لذلك تعتمد موثوقية قياسات الـ pH على الأقطاب المستخدمة و صيانتها ، حيث تلعب ممارسات التشغيل الجيدة مثل المعايرة الدورية و المنتظمة ، دورًا حيويًا في ضمان قياسات موثوقة ، مما يجعل تطوير تصميم الحساس في جميع التطبيقات تقريبًا متوافقة مع أجهزة قياس درجة الحموضة [35] ، و هذا ما نهدف إلى تحقيقه في الجزء العملي .

الجزء العملي

المخبري

الفصل الثالث

تصميم و تنفيذ نظام قياس الـ pH لمختلف المحاليل الكيميائية

1.III. مقدمة

إن تصميم أجهزة القياس المتطورة و الحديثة التي غالبا ما تكون ذكية ، يجب أن تمر بعدة مراحل أساسية ، نتناول في هذا الفصل شرح هذه المراحل بهدف إنجاز نظام قياس درجة الحموضة المقترح في هذا المشروع ، حيث سنقوم بسرد التفاصيل المتعلقة بالقطع الصلبة أو ما يعرف بـ Hardware ثم البرامج التطويرية و البرمجيات التي تكون همزة الوصل بين المستخدم النهائي للجهاز و القطع الصلبة ، هذا الجزء يعرف بـ Software ، كما سنقوم بدراسة النتائج المتحصل عليها و مناقشتها و مقارنتها مع القيم النظرية و محاولة تحسين أداء الجهاز المقترح .

2.III. لوحات التطوير الإلكترونية Boards Development :

اللوحات التطويرية الإلكترونية هي دارات مطبوعة PCB تحتوي على متحكم أو معالج ، تكمن أهميتها في كونها توفر إستعمالا سهلا و سريعا للمتحكمات أو المعالجات من حيث البرمجة أو التشغيل و الإتصال ضمن مشاريع الأنظمة المضمنة أو المدمجة (Embedded systems). تحتوي لوحة التطوير على وحدة معالجة قد تكون متحكما دقيقا (Microcontroller) أو معالجا دقيقا (Microprocessor) مع ملحقاته ، محاطة ببيئة تشغيلها (دارة تغذية ، مبرمجة ، دارة تصفير Reset ، هزاز لإعطاء نبضات التوقيت Clock) ، إضافة إلى الوحدات الملحقة مثل وحدات الإدخال كلوحة المفاتيح ، الحساسات التماثلية مع منفذ ADC و الحساسات الرقمية ، منافذ مباشرة لمختلف تقنيات الإتصال مثل : الإتصال التسلسلي و منفذ USB ، منفذ إتصال الشبكة Ethernet ، وحدات إخراج كشاشات العرض LCD ... و من بين أمثلة اللوحات التطوير الإلكترونية : لوحة Arduino [42] .

1.2.III. لوحات Arduino :

هي عبارة عن لوحات تطوير إلكترونية [43] ، تستخدم لتطوير الكثير من الأفكار و المشاريع المتعلقة بالتحكم الآلي بصورة سهلة و بسيطة [44] ، حيث تتكون من دارة إلكترونية مفتوحة المصدر مع متحكم دقيق على لوحة واحدة يتم برمجتها عن طريق الكمبيوتر [43] بإستخدام برنامج خاص يدعى Arduino IDE [44] ، الذي يستعمل قواعد لغة C يمكن توصيل ملحقات إلكترونية عليها للتحكم بها و إستخدامها لتصميم مشاريع ذكية متعددة بشكل سهل و مبسط [45] .

III.1.1.2. مميزات Arduino :

تتميز لوحات Arduino بما يلي :

- رخيصة الثمن [43] .
- مفتوحة المصدر و من الممكن أن يطوره أي شخص .
- سهولة التعامل معها من حيث التصميم و البرمجة .
- إمكانية تصميم مشاريع ذكية متعددة عن طريقها.
- توافر ملحقاتها من الحساسات و طرفيات و توفير مكتبات البرمجة لأكثرها [45].
- يمكنك ربطها بلغات برمجة قوية مثل : matlab و java و VB.NET [43].

III.2.1.2. إستخدامات Arduino :

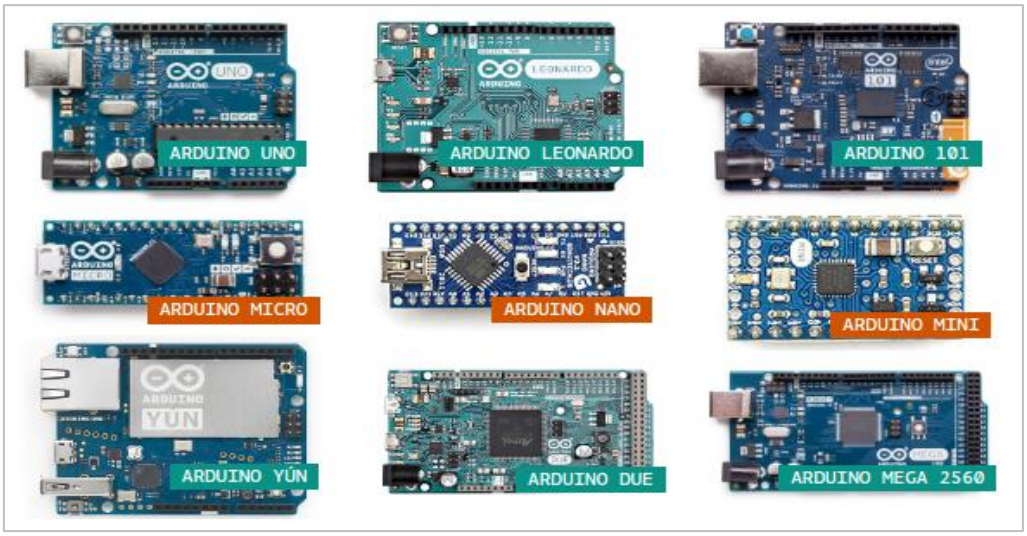
يمكن أن نجد إستعمال لوحات Arduino في الكثير من التطبيقات العلمية الرائعة ، نذكر منها :

- مشاريع قياس درجة الحرارة و الرطوبة و الضوء .....الخ .
- مشاريع التحكم بتشغيل الأجهزة و عرض النتائج على شاشة LCD .
- مشاريع قياس المسافة .
- التحكم بأجهزة المنزل عبر الهاتف.
- صنع رجل آليأ و ما يعرف بالروبوت .
- أجهزة إنذار الحرائق .
- مشاريع التحكم بالسيارة عن طريق الهاتف .
- سقي المزروعات تلقائيا.
- أجهزة تحديد موقع السيارات أو الأشخاص عبر الأقمار الصناعية GPS [43].

III.3.1.2. أنواع لوحات Arduino :

تختلف لوحات Arduino عن بعضها البعض من ناحية عدد المخارج و المداخل التي تحدد عدد الأجهزة و الحساسات التي يمكن وصلها و التحكم بها ، كذلك نوع المتحكم الدقيق و سرعة معالجته للبيانات [44] ، تختلف من حيث الحجم و عدد الأرجل أو الأطراف و الوحدات الإضافية التي يمكن إستخدامها . نذكر منها :

Arduino UNO و Arduino Leonardo ، Arduino Due ، ArduinoMega 2560 ، Arduino Nano و Arduino Mini ... (الصورة III-5) تظهر بعض هذه اللوحات [43].



صورة III - 5 : تمثل بعض أنواع لوحات Arduino .

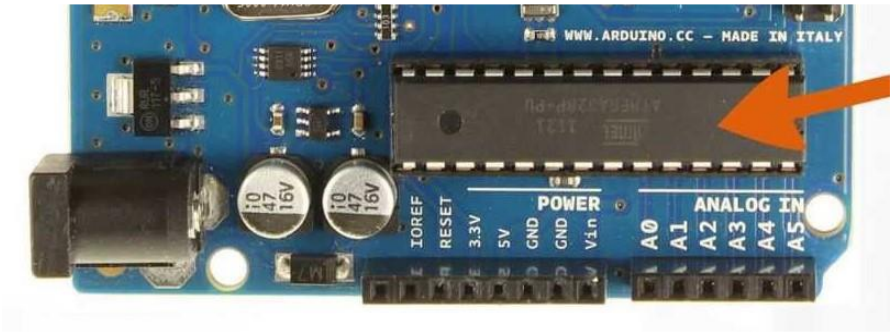
III.2.2. المتحكمات الدقيقة :

أغلب الأجهزة التي من حولنا تحتوي على متحكمات دقيقة (صورة III-6) ، فالمتحكم عبارة عن حاسوب صغير جدا ، يحتوي على مكونات الحاسب الأساسي :

① المعالج : وحدة لتنفيذ الأوامر و العمليات الحسابية .

② الذاكرة : لتخزين بيانات البرنامج بشكل دائم أو مؤقت .

③ التوقيت : هامة جدا و لا يعمل المعالج بدونها و هي تحدد سرعة معالجة المعلومات [43].



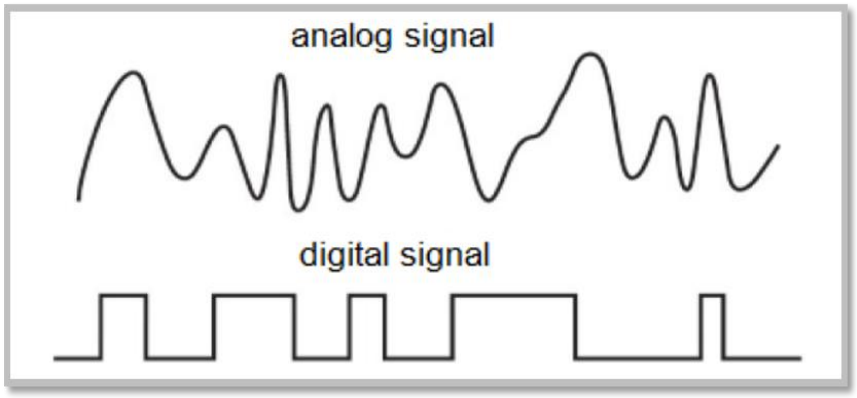
صورة III - 6 : تمثل المتحكم الدقيق لـ Arduino.

III.2.3. الحساس Sensor :

الحساس هو أداة تعمل على تحويل الكمية الفيزيائية [46] ، (درجة حرارة ، رطوبة ، ضوء ، ضغط ، pH...) إلى إشارة كهربائية (غالبا جهد أو تيار) [47] بحيث يمكن الإستفادة منها [46] ، تصنف الحساسات تبعا لإشارة الخرج الكهربائية الناتجة إلى نوعين أساسيين :

❶ حساسات التماثلية : تعطي في خرجها إشارة تماثلية (إشارة مستمرة تأخذ عدة قيم) .

❷ حساسات رقمية : تعطي في خرجها إشارة متقطعة ثنائية (0 منطقي ، 1 منطقي) ، يتم تمثيل 0 منطقي بجهد و 1 منطقي بجهد أخر مختلف (شكل III-17) تمثل رسما بيانيا لشكل هذه الإشارات [47] .



شكل III - 17 : يوضح الإشارة التماثلية analog signal و الإشارة الرقمية digital signal .

1.3.2.III. الدخل و الخرج التماثلي و إستخدام الحساسات:

يعرف الدخل أو الخرج التماثلي بأنه أي فرق جهد تبدأ قيمته من الصفر، قابل لتغيير دائما و ليس له حدود قصوى معينة ، على عكس الدخل الرقمي و الذي إما أن يكون 5 فولت (1) HIGH و إما يكون 0 فولت (0) LOW [44].

2.3.2.III. الإشارات التماثلية Analog Signals :

يعبر الدخل التماثلي عن الإشارات المتغيرة مثل فرق الجهد الناتج من حساس معين نتيجة التغير في عامل معين ، تحتوي شريحة (Atmega 328-p) المستخدمة في لوحة Arduino UNO على 6 مداخل تستطيع قياس مقدار فرق الجهد الكهربائي المتغير (دخل تماثلي) من 0 الى 5 فولت إفتراضيا و هي مرقمة من A0 الى A5 و يمكنها قياس فرق جهد بدقة تصل 4.8 ملي فولت و هذا يعني تقريبا خمسة أجزاء من الألف جزء من واحد فولت و هي دقة عالية تكفي للكثير من التطبيقات الدقيقة [44].

3.3.2.III. أهمية الحساسات :

الحساسات لها القدرة على قياس الكميات الطبيعية أو ما يسمى بالمتغيرات الطبيعية بسرعة و بدقة ليتم التحكم في جميع العمليات الصناعية و أفضل الطرق لقياس هذه الكميات الطبيعية هو تحويلها إلى إشارة كهربائية و من ثم قياس أو كشف هذه الإشارة بعنصر قياس كهربائي مناسب ، يفضل تحويل الكميات الطبيعية إلى إشارة كهربائية عن تحويلها إلى إشارة ميكانيكية و ذلك لأن تحويل الكميات الطبيعية إلى إشارة كهربائية تعطينا المميزات الآتية :

- يمكن تكبير الإشارة الكهربائية بسهولة و ذلك يجعل القياسات ذات حساسية و دقة عالية.
- يمكن نقل الإشارة الكهربائية بسهولة من مكان لأخر (بعكس الإشارة الميكانيكية).
- يمكن معالجة الإشارة الكهربائية بسرعة عالية بإستخدام الكمبيوتر.
- الحساسات أو أجهزة القياس الكهربائية صغيرة ، خفيفة الوزن و سهلة التداول [48].

3.III. نظرة عامة حول المشروع :

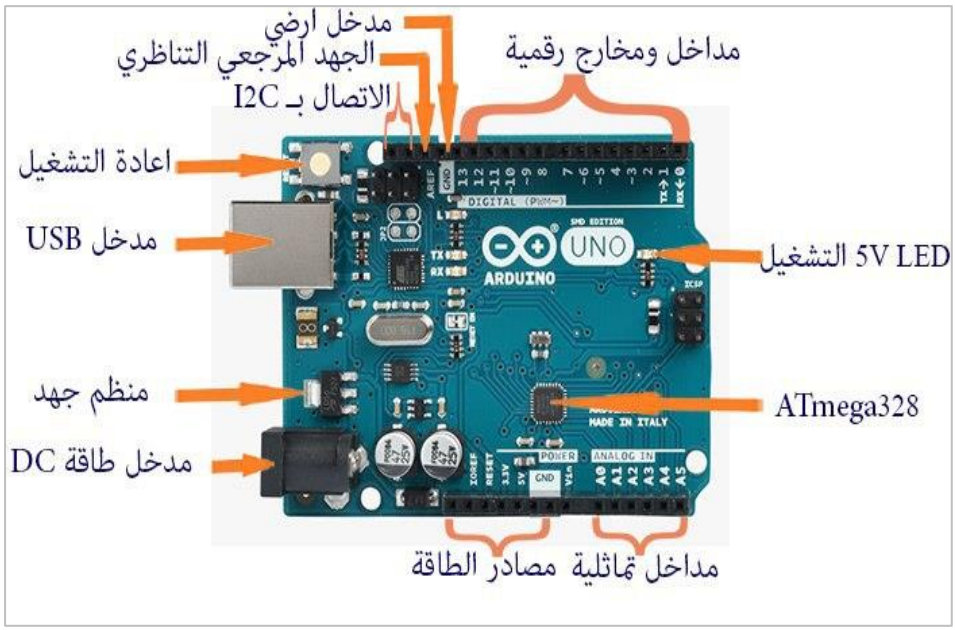
سيتم إنجاز هذا المشروع على مرحلتين ، حيث تتمثل المرحلة الأولى بتصميم دارة نظام لقياس درجة الحموضة من خلال برنامج المحاكاة Proteus ، سنعتمد على البيئة التطورية Arduino IDE لكتابة الكود البرمجي بلغة C من أجل تشغيل و تنفيذ نظام قياس الـ pH ، أما المرحلة الثانية فسنقوم بتنفيذ الدارة السابقة بإستخدام القطع الحقيقية و التي من بينها حساس درجة الحموضة ثم في المخبر سنقوم بتجريب هذا الجهاز على مجموعة من المحاليل الكيميائية عند درجة حرارة و رطوبة مناسبة للتجربة .

1.3.III. جزء العتاد Hardware :

1.1.3.III. لوحة Arduino UNO و خصائصها :

إختلفت أنواع اللوحات إلا أننا الآن سننتقل من العام إلى الخاص حيث سنسلط الضوء على Arduino UNO لأن هذه اللوحة (الصورة III-4) هي التي تم إستخدامها سواء في المحاكاة أو تطبيقيا ، حيث تتميز و تتكون من [49]: متحكم دقيق ATMega328 ذو خط بيانات Bits8 ، ذاكرة برنامج Memory Flash بسعة 32 كيلوبايت ، ذاكرة بيانات مؤقتة SRAM بسعة 2 Kbytes ، ذاكرة بيانات دائمة EEPROM بسعة 1 كيلوبايت ، 14 منفذ المداخل / المخارج الرقمية ، المؤقت/العداد Timer/ Counter : يوجد 3 وحدات منه Timer 0 و Timer 1 (يعملان على Bits 8) و Timer 2 (يعمل على Bits16) ، 6 منافذ للمحول التماثلي الرقمي ADC بدقة Bits 10 ، خط إتصال I2C و SPI منفذ إتصال تسلسلي USARTK ، مقارن تماثلي Analog comparator ، مؤقت المراقبة Watchdog Timer ، وحدة مقاطعات Interrupts [42] .

لوحة UNO هي الأكثر شهرة من بين اللوحات و تعتبر أساس كل اللوحات الأخرى حيث تم تصميم معظم الدروع (Shields) على مقاسها و يوجد منها إصدارين الأول بالمتحكم الدقيق ATMega328 الأساسي من نوع DIP كما في (الصورة III-6) و الثاني من نوع SMD الذي هو في (الصورة III-7) .

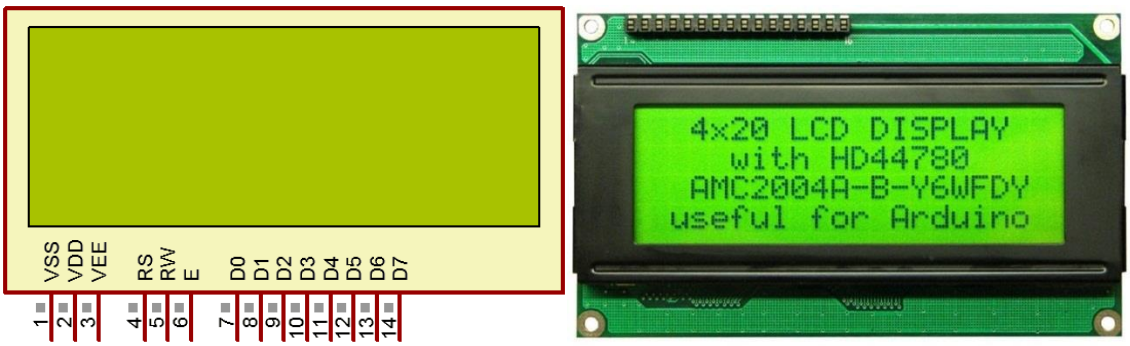


صورة III - 7 : تمثل لوحة Arduino UNO مع توضيح لمكوناتها إصدار SMD .

2.1.3.III. شاشة الكريستال السائلة LCD :

تستخدم كأداة لإظهار الحروف و الأرقام المختلفة تبعا للأوامر التي يرسلها المتحكم أو لوحة الأردوينو للشاشة ، سميت الشاشة بذلك لإحتوائها على قطع كريستال معلقة ضمن سائل لزج ، تتواجد شاشة LCD (صورة III-8) بأشكال متنوعة فقد تكون مؤلفة من سطر أو عدة أسطر ، يحتوي كل سطر على عدد من الخانات و الخانة عبارة عن مصفوفة ذات بعدين من البكسيلات pixels يتم من خلالها إظهار الحرف المطلوب ، أكثر الشاشات شيوعا نذكر منها :

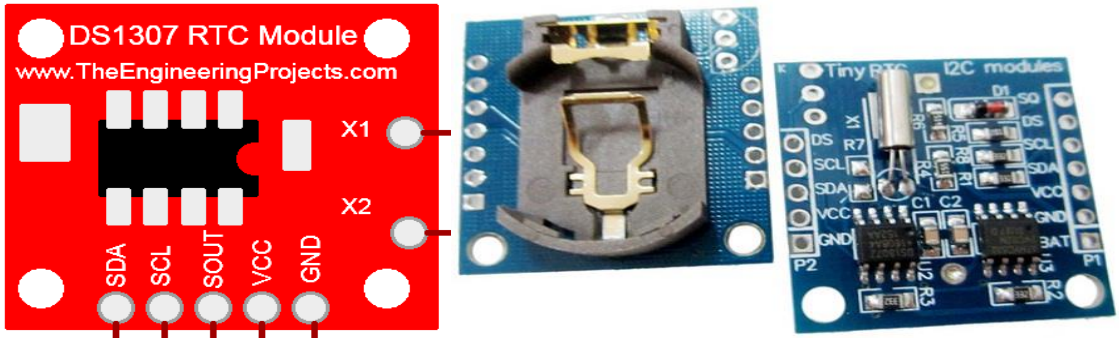
4×20 ، 4×16 ، 2×20 ، 2×16 ، 1×24 ، 1×20 ، 1×16 [47].



صورة III - 8 : تمثل شاشة الكريستال السائلة 4×20 . الصورة على اليمين شاشة حقيقية و التي على اليسار نموذج في برنامج المحاكاة Proteus.

III.3.1.3. ساعة لحفظ الوقت الحقيقي RTC DS1307 :

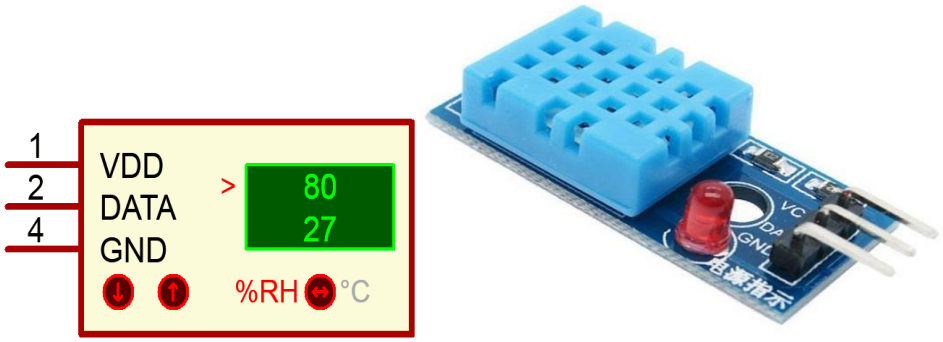
هي عبارة عن دارة إلكترونية مدمجة بسيطة DS1307 من شركة Dallas (الصورة III-9) ، يتم توصيلها مع الأردوينو بهدف حساب الوقت و التاريخ و الحفاظ عليهما ، بمعنى أنه يمكن إستخدامها كساعة لمعرفة الوقت الحقيقي ، تتميز بأنها تعمل ببطارية خارجية خاصة بها مما يتيح إمكانية الحفاظ على صحة الوقت حتى عند إنقطاع التغذية عن لوحة الأردوينو . تقوم هده الأخيرة بحساب الثواني ، الدقائق ، الساعات ، الأيام ، الشهور، السنوات بشكل تلقائي حيث أنها لا تحتاج لإعادة ضبط بسب إختلاف عدد الأيام في بعض الشهور عن الأخرى ، يتم إرسال و إستقبال البيانات بين وحدة DS1307 RTC و الأردوينو عبر بروتوكول إتصال I2C [50] .



صورةIII - 9 : تمثل دارة ساعة الوقت الحقيقي DS1307 RTC . على اليمين الدارة الحقيقية و التي على اليسار نموذج في برنامج المحاكاة Proteus.

III.4.1.3. حساس الحرارة والرطوبة DHT11 :

يعتبر من أشهر الحساسات حيث يقوم بتوليد إشارة رقمية تمثل بيانات الرطوبة و الحرارة معا ، يتألف هذا الحساس من مستشعر رطوبة و مستشعر درجة الحرارة NTC (Thermistor) و IC على الجانب الخلفي للحساس (الصورة III-10) ، نطاق قياس درجة الحرارة من 0 إلى 50 درجة مئوية بدقة ± 2 درجة ، نطاق قياس الرطوبة من 20 إلى 90 ٪ بدقة 5 ٪ و بمعدل أخذ العينات 1 هرتز أو قراءة واحدة لكل ثانية . جهد التشغيل هذا الحساس هو 3-5 فولت ، في حين يستهلك 2.5 ملي فولت كحد أقصى حيث يتم ربطه مع الأردوينو عبر أحد المنافذ الرقمية [51].



صورة III - 10: تمثل حساس DHT11 . على اليمين حساس حقيقي و التي على اليسار نموذج في برنامج المحاكاة Proteus .

5.1.3.III. وحدة حساس الـ pH (pH sensor) :

تتكون هذه الوحدة من عنصرين متكاملين الحساس أو المسبار و دارة التكييف أو ما يعرف بـ signal conditioning circuit .

1.5.1.3.III. مسبار درجة الحموضة E-201PH :

هذا المسبار عبارة عن قطب زجاجي Ag-AgCl Reference Electrode مركب يحمل رقم الموديل E-201PH المكون من قطب درجة الحموضة و القطب المرجعي لكلوريد الفضة / الفضة ، بالإضافة إلى غلاف من البولي كربونات و علبة الحفظ كما هو موضح في (صورة III-11) ،عندما يستخدم قطب الـ pH للمرة الأولى أو بعد مدة طويلة من التخزين يستحسن تنشيط بصيلة القطب الكهربائي لمدة ساعتين بغمرها في محلول كلوريد البوتاسيوم ، يجب غسل البصيلة بالماء المقطر ثم مسحها بمنديل ورقي جاف لإزالة الشوائب ، مُخرجات هذا الحساس هي بالملي فولت .

جدول III - 9 : الجهد المتولد من المسبار بدلالة قيمة الـ pH .

7	6	5	4	3	2	1	0	pH value
0.00	59.16	118.32	177.48	236.64	295.80	354.96	414.12	Voltage(mv)
7	8	9	10	11	12	13	14	pH value
0.00	-59.16	-118.32	-177.48	-236.64	-295.80	-354.96	-414.12	Voltage(mv)

يمثل (الجدول III-9) قائمة مخرجات الجهد التي يولدها هذا الحساس عند كل قيم الـ pH المعروفة من 0 إلى 14 ، يتم ربط الحساس مع دارة التكييف عبر سلك الموصل المعروف بـ BNC .

للحصول على مُخرجات مترجمة إلى قيمة درجة الحموضة ، نقوم بتحويلها من الملي فولت إلى الـ pH حسب المعادلة التالية :

$$\text{pH\_value} = 7 - \frac{(output)}{(59.16mv)} \text{.....(1)}$$

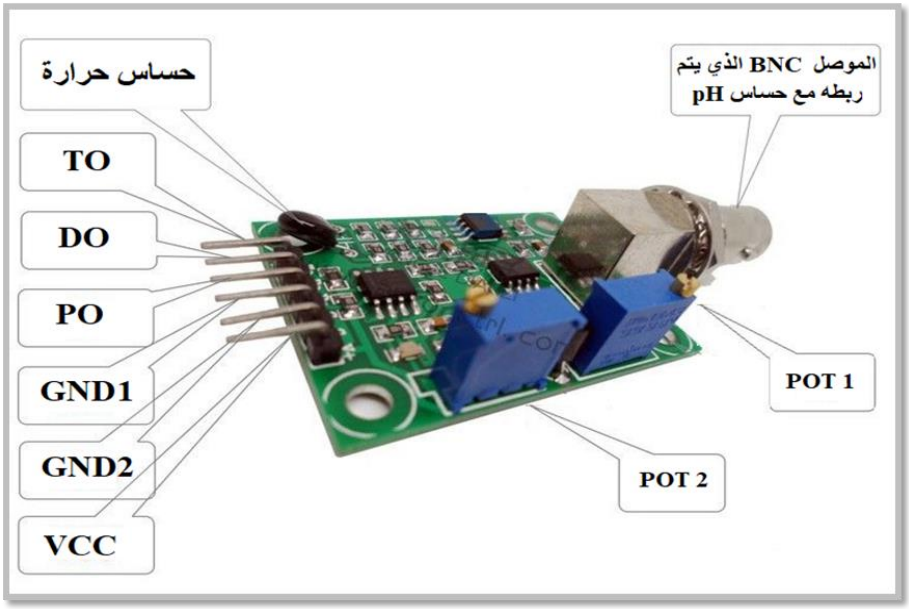
حيث يمثل output الجهد بالميلي فولت المتولد من الحساس عند غمره في محلول ما ، تمثل العلاقة السابقة دالة تحويل الحساس و التي تنقل النتيجة من جهد إلى درجة الحموضة ، و هي مهمة جدا في عملية البرمجة [52].

صورة III - 11 : مسبار درجة الحموضة E-201PH .

III.2.5.1.3. دارة التكييف Signal conditioning circuit board :

تستخدم هذه الوحدة (صورة III-12) لتوصيل حساس الـ pH عبر الموصل BNC ليسهل ربطه مع وحدات التحكم الدقيقة ، تحتوي هذه الوحدة على عنصر ضبط التوتر potentiometer يسمح بإزاحة قيمة المخرج التماثلية (التناظرية) بحيث يمكن أن يعمل بشكل مثالي مع Arduino كما يحتوي على حساس درجة الحرارة بالإضافة إلى عنصر ضبط التوتر لتعديل القيمة الحدية للـ pH على الطرف DO سواء القيمة 0 فولت أو 3.7 فولت إعتمادا على قيمة الـ pH ، يتم توصيل هذه الوحدة مباشرة إلى أحد أطراف Arduino التماثلية مع الطرف PO ، في حالة أخذ درجة الحرارة في عين الإعتبار يمكن ربط الطرف TO أيضا مع أحد أطراف Arduino التماثلية ، أما الطرفين المتبقيين VCC و GND1 فهما لتغذية الدارة الإلكترونية ، كما لا يلزم وجود أي مكتبة برمجية لتشغيل الوحدة .

تجدر الإشارة إلى أن الجهد الكهربائي الذي يمكن لـ Arduino أن يقيسه لا يجب أن يخرج عن المجال من 0 إلى 5 فولت بقيم موجبة فقط ، لذلك كانت الحاجة إلى الإزاحة بسبب أن المسبار يولد قيم جهد موجبة و أخرى سالبة تبعا لدرجة حموضة المحاليل (الجدول III-9) أعلاه .



صورة III - 12 : تمثل الوحدة الالكترونية لحساس الـ pH .

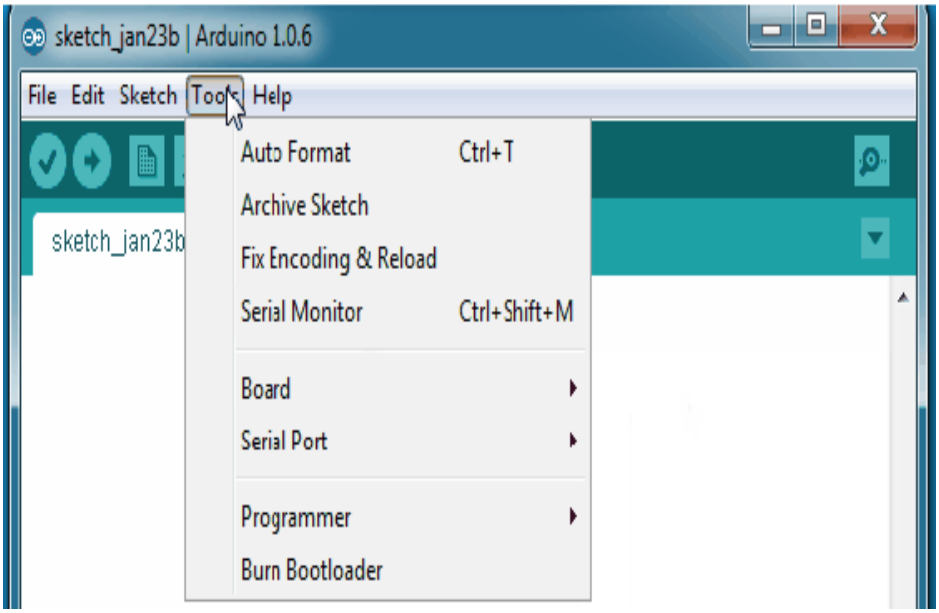
2.3.III. جزء البرمجيات Softwer :

1.2.3.III. البرمجة Coding :

البرمجة لغة المستقبل و اللغة التي نتحدث فيها مع الآلات مباشرة وهي كتابة أسطر من الأوامر بلغات وسيطة بين الإنسان و الكمبيوتر لينفذها هذا الأخير ، توجد عدة لغات برمجة مثل : Java ، HTML python ، Objective-c . أما بالنسبة للأردوينو فتتم برمجته بلغة C و C ++ ، و هي من اللغات الأساسية و المشهورة [53] .

2.2.3.III. بيئة أردوينو التطويرية Arduino IDE :

هو البرنامج الذي من خلاله يتم كتابة الكود البرمجي للوحة الأردوينو بلغة C و تحميله إليها كما في (الصورة III-13) ، تتسم بيئة التطوير بالبساطة و سهولة التعامل ، تحتوي على كل ما يحتاجه المبرمج لكتابة الشيفرة أو الكود ، كما تعمل على أنظمة التشغيل المختلفة : windows ، Mac OSX ، Linux [47] ، يعتمد في برمجيته على مكتبات متعددة المداخل و المخارج بمختلف أنواعها يمكن للمستخدم كتابة الملف البرمجي ضمن دالتين أساسيتين ، دالة الإعدادات void setup و دالة الحلقة التكرارية loop void ، يقوم البرنامج أيضا بعملية الترجمة البرمجية حيث يحول الملف البرمجي المكتوب إلى ملف Hex بالنظام Hexadecimal هذا الأخير هو الذي يتم تحميله على لوحة الأردوينو عن طريق أداة ضمن IDE Arduino [42] .



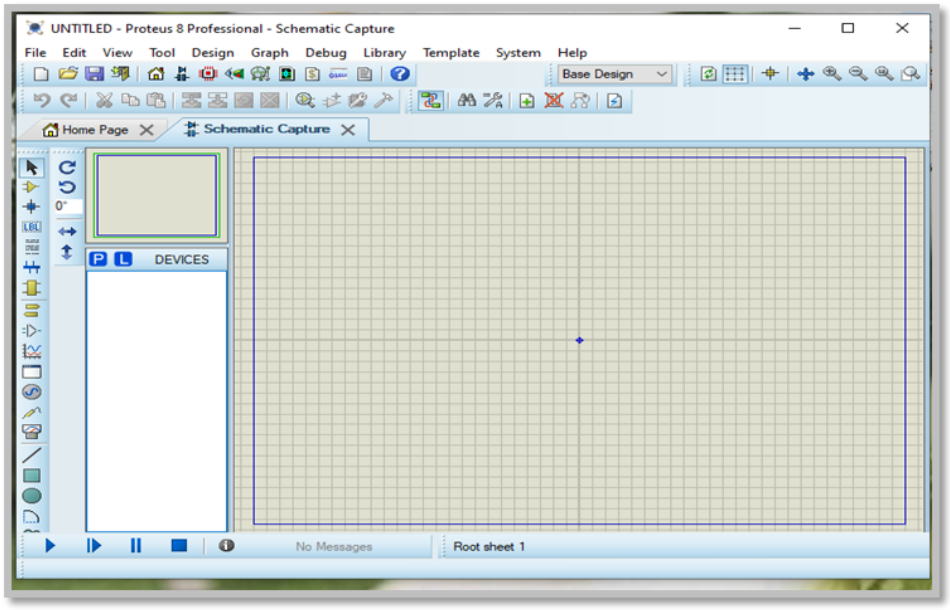
صورة III - 13 : تمثل واجهة برنامج Arduino IDE .

III.3.2.3. برنامج Proteus :

هو برنامج لمحاكاة الدوائر الإلكترونية يسمح بتركيب الدوائر الإلكترونية و تشغيلها وتجربتها على جهاز الكمبيوتر قبل تركيبها في الواقع يتميز Proteus (صورة III-14) عن برامج المحاكاة الأخرى بميزتين أساسيتين :

الأولى : أنه يسمح برسم الدائرة الإلكترونية و تجهيزها للطباعة على ألواح طباعة الدوائر PCB .

الثانية : وجود نماذج محاكاة لمعظم المتحكمات الدقيقة الشائعة للإستخدام و يتم تحديثه بشكل مستمر[43].



صورة III - 14 : تمثل واجهة برنامج Proteus .

III.4. مراحل تصميم و تنفيذ نظام قياس الـ pH :

لا يمكن تحقيق قياس درجة الحموضة الصحيح إلا من خلال التصميم السليم لنظام القياس في المختبر و إختيار أجهزة الإستشعار و التحكم لتسهيل التنفيذ [54].

III.4.1. القطع الإلكترونية و المواد المستعملة في تصميم نظام قياس الـ pH :

III.4.1.1. الأدوات و القطع الإلكترونية :

- لوحة Arduino UNO .
- جهاز كمبيوتر .
- كابل USB .
- لوحة التجارب.
- شاشة عرض النتائج LCD 20×4 .
- أسلاك التوصيل .
- مقاومة متغيرة Resistor .
- حساس الـ pH .
- حساس درجة الحرارة و الرطوبة DHT11 .
- وحدة حفظ الوقت DS1307 RTC .
- بيشر سعته 250 مل .

III.4.1.2. المواد الكيميائية المستعملة :

- الماء المقطر H_2O .
- المحاليل المُنظمة Buffers solution كما هو موضح في (جدول III- 10) .

جدول III - 10 : أنواع المحاليل المنظمة المستعملة .

المادة المنظمة	الـ pH	درجة الحرارة	سعة المحلول لخلط المادة المنظمة
1	4.00	25°C	250 مل
2	6.86	25°C	250 مل
3	9.18	25°C	250 مل

III. 2.4. طريقة تحضير المحاليل :

III.1.2.4. محلول 1 :

في بيشر سعته 300 مل تم وضع كيس من المادة المنظمة (buffer solution) ذات pH 4.00 ثم إضافة 250 مل من الماء المقطر مع الرج لنحصل على محلول منظم.

III.2.2.4. محلول 2 :

في بيشر سعته 300 مل تم وضع كيس من المادة المنظمة (buffer solution) ذات pH 6.86 ثم إضافة 250 مل من الماء المقطر مع الرج لنحصل على محلول منظم.

III.3.2.4 . محلول 3 :

في بيشر سعته 300 مل تم وضع كيس من المادة المنظمة (buffer solution) ذات pH 9.18 ثم إضافة 250 مل من الماء المقطر مع الرج لنحصل على محلول منظم.

III.3.4. معايرة مسبار حساس الـ pH :

مصطلح المعايرة واحد إلا أنه يستعمل في عدة أشياء ، في حالتنا هناك معايرتان مختلفتان ، قيمة **"الإزاحة"** أو ما يعرف بالـ Offset و قيمة **"الخطوة"** أو Step .

III.1.3.4. الإزاحة (Offset) :

الإزاحة هي تحويل جميع قيم الـ pH إلى نطاق جهد كهربائي معين إذا أعطى المسبار عند pH=7 جهد 2.2 فولت و pH=8 جهدًا قيمته 2.1 فولت ، فإن إزاحة بمقدار 0.3 فولت يحرك pH =7 إلى 2.5 فولت و pH=8 إلى 2.4 فولت ، يمكن القيام بذلك على اللوحة أو من خلال البرمجة في حالتنا قمنا بذلك من خلال اللوحة عبر عنصر ضبط الجهد (potentiometer) لأنه أسهل و يتم بشكل مستقل و أقل عناء من البرمجة .

نقوم بتوصيل الطرفين GND و Vcc بـ GND و v5 على التوالي في لوحة الأردوينو ، ثم نقوم بإزالة المسبار وعمل دارة قصر بين فتحة BNC الصغيرة و الجزء الخارجي من BNC ، نقوم بوضع الفولتميتر أو (Arduino) لقياس الجهد بين GND و الطرف Po ، نقوم بضبط الـ Potentiometer (القريب من BNC) حتى يصبح الناتج 2.5 فولت ، الآن pH =7 له قيمة 2.5 فولت بالضبط (511 بإستخدام التعليمة AnalogRead) لأن المسبار سيخرج 0 ملي فولت ، موضح في (الصورة III-15) .

صورة III - 15 : تمثل طريقة ضبط قيمة الفولت بإزاحة 2.50 فولت .

III.2.3.4. الخطوة (Step) :

يتم الآن إستعمال المحاليل المنظمة حسب النطاق و الدقة التي نريدها من الناحية المثالية ، يجب معرفة نطاق القياس الذي سيعمل فيه النظام ، فمثلا إستخدام ماء ذو درجة الحموضة بين 5 و 7 ، يتم إختيار المحاليل المنظمة 4.00 و 6.86 للتحقق ، إذا كان نطاق القياس عادةً بين 8 و 10 ، فيتم إختيار المحاليل المنظمة 9.18 و 6.86 أيضًا .

- يتم توصيل المسبار (النظيف) و وضعه في المحلول المنظم ثم تركه يستقر لمدة دقيقة تقريبا يكون مستقرا عندما يرتفع الجهد و ينخفض (3.04 ثم 3.05 ثم 3.03 ثم 3.04) من خلال فولتميتر أو الأردوينو.
- نقوم بإعداد قطب الـ pH للقياس و ذلك بعملية تسمى " **معايرة** " calibration و هذا يتم بغمس قطب الـ pH في عدة محاليل منظمة كل منها ذو قيمة pH محددة مختلفة [55].
- نحتاج على الأقل محلول منظم واحد لمعايرة مسبار درجة الحموضة و هي متاحة في العديد من قيم درجة الحموضة المختلفة ، و المحاليل المنظمة 4.00 و 6.86 و 9.18 هي الأكثر شيوعا لأنها تغطي نطاق معظم التطبيقات .
- قراءات المسبار تتغير مع مرور الوقت و تحتاج إلى المعايرة بين الحين و الآخر للتأكد من أن القيمة لا تزال هي نفسها .
- مسبار الـ pH يستغرق بعض الوقت للوصول إلى القيمة الصحيحة ، حيث يغمر في السائل الذي نريد قياسه لمدة دقيقتين على الأقل أو أكثر، و يكون هناك تغير بين 3 أو 4 قيم ثم يثبت في الأخير [56].

III.4.4. ربط القطع الإلكترونية مع الأردوينو :

تم ربط القطع الإلكترونية مع لوحة الأردوينو حسب (الجدول III-11) التالي :

جدول III - 11 : تفاصيل ربط كل قطعة مع منافذ الأردوينو .

القطعة الإلكترونية	رقم المنفذ على Arduino
شاشة الكرستال السائلة LCD	RS = 12, EN = 11, D4 = 5, D5 = 4, D6 = 3, D7 = 2 RW = GND ،VDD = RV1
حساس الحرارة و الرطوبة DHT11	DATA = 8
ساعة لحفظ الوقت الحقيقي RTC (DS1307)	SCL = A5 SDA = A4
حساس الـ pH	A0

III.4.5. الكود البرمجي بإستخدام برنامج Arduino IDE :

☜ قمنا بإدراج المكتبة الخاصة بالشاشة LCD و المكتبة الخاصة بساعة الزمن الحقيقي RTC أيضا مكتبة حساس الرطوبة و الحرارة DHT11 و مكتبة wire التي تتيح للأردوينو بالإتصال مع أجهزة (IC2/TWI) الغرض من ذلك هو تسهيل التعامل مع هذه القطع الإلكترونية برمجيا حيث تسمح بإدارة البيانات بينها و بين Arduino بإستعمال تعليمات بسيطة .

☜ قمنا بتعريف مجموعة من المتغيرات مثل : m_volt ، pH_mvolt ، offset ، pH ، messg_ERR ... إلخ ، بغرض توظيفها في المعادلات .

☜ التصريح بالخطوات التي تربط مع المداخل و المخارج لتهيئة الشاشة و ساعة الزمن الحقيقي و حساس الرطوبة و الحرارة .

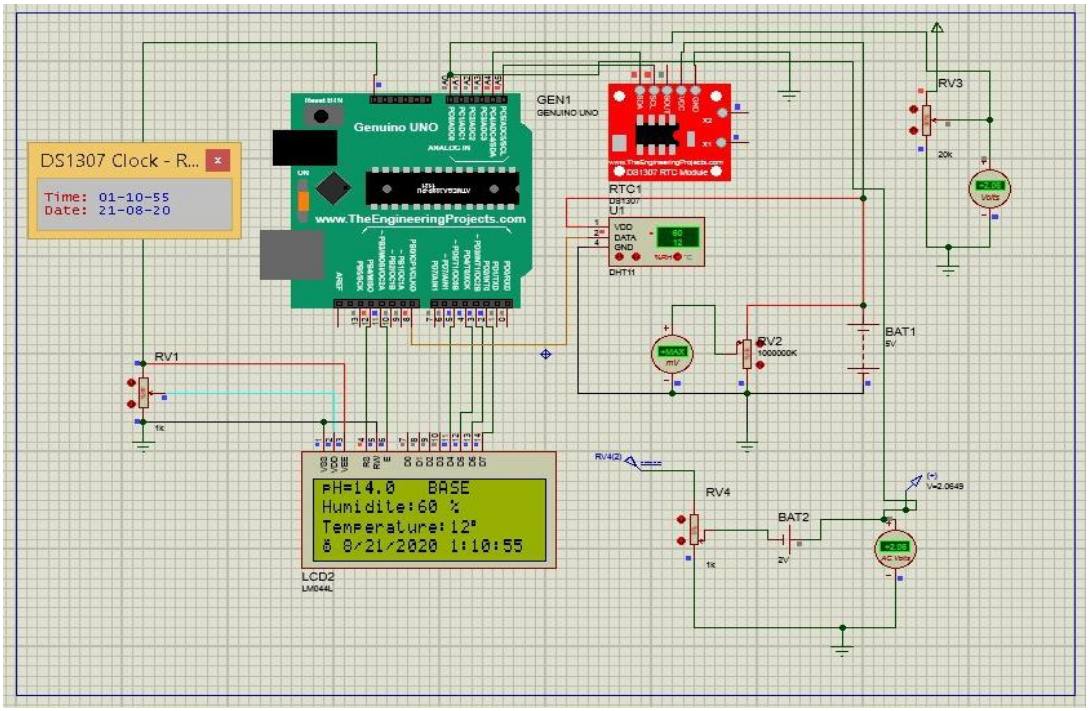
☜ قمنا ببرمجة حلقة البرنامج التي تحتوي على معدلات حساب درجة الحموضة ، الوقت الحقيقي و درجة الحرارة و الرطوبة ، عرض النتائج على الشاشة ، تتكرر هذه الحلقة طيلة تشغيل البرنامج .

III.4.6. دقة قياس الـ pH :

الدقة في قياس الـ pH تعتمد على المحول التناظري الرقمي (ADC) و دقة الحساس (DHT11) و درجة الحرارة ، لكن لا تؤثر غالبا درجة الحرارة على الدقة ، من أجل تحقيق نتائج قياس دقيقة يجب إجراء المعايرة قبل كل قياس .

III.7.4. محاكاة نظام قياس الـ pH من خلال برنامج Proteus :

لتصميم نظام قياس درجة الحموضة قمنا بإستخدام القطع الإلكترونية المتمثلة في شاشة الكرستال السائلة LCD ، حساس DHT11 لقياس الحرارة و الرطوبة كذلك الـ RTC لإظهار الوقت و التاريخ ، بطاريتين بتيار مستمر ذات2V و 5V ، مقاومة متغيرة بدلا من حساس درجة الحموضة (ذلك لعدم توفر مكتبة حساس الـ pH في Proteus) و ربطهم مع Arduino (الصورة III-16) لتشكيل دارة تحاكي عمل جهاز قياس الـ pH و تم إستخدام الفولتمتر لقياس التوتر و ضبط الدارة ثم قمنا بحقن ملف HEX في الأردوينو بهدف لتشغيل و تنفيذ النظام .



صورة III - 16 : تمثل تصميم دارة نظام لقياس درجة الحموضة على Proteus .

III.5. النتائج المتحصل عليها :

تم الإعتماد على الجهد المتولد من المسبار بدلالة قيمة الـ pH ، بإستخدام برنامج المحاكاة Proteus بتغير قيمة المقاومة في كل مرة لنتحصل على PH-mvolt و مقارنتها بقيمة Voltage كما هو موضح في (الجدول III-12) ، ثم قمنا بحساب نسبة الخطأ (Error) بين PH-mvolt و Voltage بالمعادلة التالية :

$$\mathbf{Error} = \frac{\mathbf{PH_{mvolt} - Voltage}}{\mathbf{Voltage}} \times \mathbf{100} \quad \text{.....(2)}$$

جدول III - 12 : يوضح النتائج درجة الحموضة المسجلة من طرف الأردوينو .

Voltage (mv)	pH value	pH_mvolt (mv)	Error %	Voltage (mv)	pH value	pH_mvolt (mv)	Error %
414.12	0.00	413.36	- 0.18	-414.12	14.00	-411.36	-0.66
354.96	1.00	354.80	- 0.04	-354.96	13.00	-352.80	-0.60
295.80	2.00	296.24	0.14	-295.80	12.00	-294.24	-0.52
236.64	3.00	237.68	0.43	-236.64	11.00	-235.68	-0.40
177.48	4.00	179.12	0.92	-177.48	10.00	-177.12	-0.20
118.32	5.00	115.68	- 2.23	-118.32	9.00	-118.56	0.20
59.16	6.00	57.12	- 3.44	-59.16	8.00	-60.00	1.41
0.00	7.00	-1.44	0	0.00	7.00	-1.44	0

6.III. مناقشة النتائج :

1.6.III. تحليل بيانات الجدول :

تحصلنا في الجدول أعلاه على قيم PH_mvolt المسجلة بواسطة الأردوينو و كانت قيمة الخطأ في قياس الميلي فولت 3.44 بالمائة كحد أقصى (يعتبر مقبولا نسبيا في عملية قياس كيميائي) ، ذلك يعود لدقة قياس الأردوينو لأننا إستخدمنا الـ ADC المدمج به (10 بت فيها 1024) قيمة مختلفة يمكن قياسها وهو المسؤول عن القياس و التحويل الرقمي ، لذلك كان ناتج الفرق بين pH_mvolt و Voltage الحساس ، فأقل قيمة فولت يقيسها الأردوينو بواسطة الـ ADC هي 4.88 mv أما القيم الأقل من هذه القيمة يقيسها الأردوينو 0 mv ، كما هو موضح في المعادلة 3 :

$$\frac{5}{1024} = 4.88 \text{ mv} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(3)$$

لقياس درجة الحموضة نترجم القيم المتحصل عليها من الـ ADC إلى M_volt بالمعادلة التالية :

$$M_volt = ADC \times 4.88 \text{ mv} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(4)$$

بتطبيق المعادلة 4 نجد:

- ☜ إذا أعطى الـ ADCعبر التعليمة analogRead() العدد 0 فإن M-volt = 0 mv .
- ☜ أما إذا أعطى العدد 2 مثلا فإن M-volt = 9.76 mv و هكذا...

تجدر الإشارة أن تغير الـ ADC من قيمة إلى القيمة الموالية يتم فقط بمضاعفات 4.88 ميلي فولت على سبيل المثال إذا كان الفولت الوارد إلى وحدة الـ ADC هو 6 ميلي فولت فسيعطي هذا الأخير 1 مثله

مثل أقل قيمة 4.88 ميلي فولت كذلك لو كان 9.76 أو 10 أو 11 ميلي فولت فسيعطي نفس القيمة 2 .

نلاحظ أن هناك إختلاف بين قيمة الميلي فولت المتحصل عليها من تعليمة ()analogRead و قيمة الميلي فولت الناتج من الحساس و ذلك يعود الى 10 بت الخاصة بالـ ADC ، لتحسين دقة القياس يمكن إستعمال ADC (بدقة 12 بت) منفصل يمكن أن تعطينا 4096 قيمة و نتحصل على 1.22 mv وهي أقل قيمة يمكن أن يقيسها الأردوينو بواسطة هذا الأخير وهي أقل بـ 4 مرات من 10 بت فكلما زاد البت تزيد الدقة ، يمكن تحسين الدقة أكثر بإستخدام ADC (بدقة 24 بت) يكون ممتاز جدا حيث يعطينا دقة خارقة لأنه يقرأ أجزاء من المليون من الملي فولت و يمكن تطوير المشروع في دراسة أخرى .

III.2.6. تحليل نتائج محاكاة نظام قياس الـ pH من خلال Proteus :

III.1.2.6 . تنفيذ نظام قياس الـ pH في الحالة الحامضية :

قمنا بتغير قيمة المقاومة المتغيرة حتى الحصول على درجة الحموضة 0 و تعني أن النظام في الحالة الحامضية ACIDE كما هو مبين في شاشة LCD (الصورة III- 17).

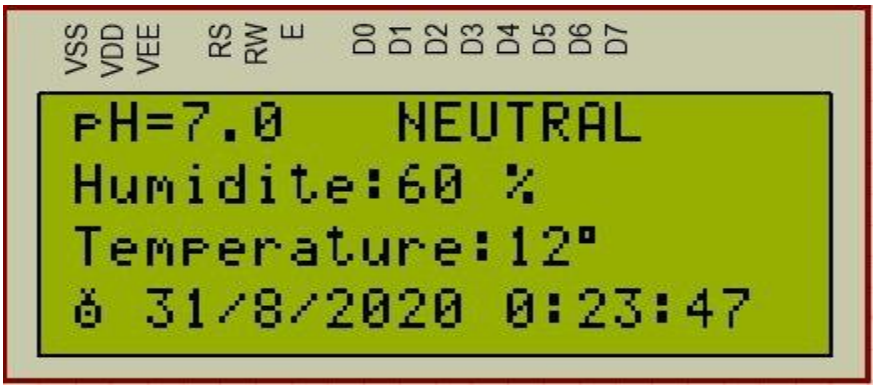
- عند قيمة pH–mvolt = 413.36 mv نتحصل على درجة حموضة 0 ، ثم برمجة الجهاز ليعطي توضيحا أكثر بجانب القيمة المُقاسة في الشاشة حسب المحلول ، نلاحظ في شاشة LCD كلمة ACIDE لأن pH=0 تنتمي إلى المجال الحامضي من 0 الى 7 .
- تم برمجة المجال عند درجة حموضة من 0 إلى (0.5-) ليظهر في الشاشة pH= 0 و كلمة ACIDE.

صورة III -17 : تمثل شاشة LCD في الحالة الحامضية .

III.2.2.6. تنفيذ نظام قياس الـ pH في الحالة المعتدلة :

قمنا بتغير قيمة المقاومة المتغيرة حتى الحصول على درجة الحموضة 7 و تعني أن النظام في الحالة المعتدلة NEUTRAL كما هو مبين في شاشة LCD (الصورة III- 18) .

❖ عند قيمة PH-mvolt = 0 mv نتحصل على درجة حموضة 7 و نلاحظ في شاشة LCD كلمة NEUTRAL لأن pH= 7 تعبر عن درجة الحموضة المعتدلة .



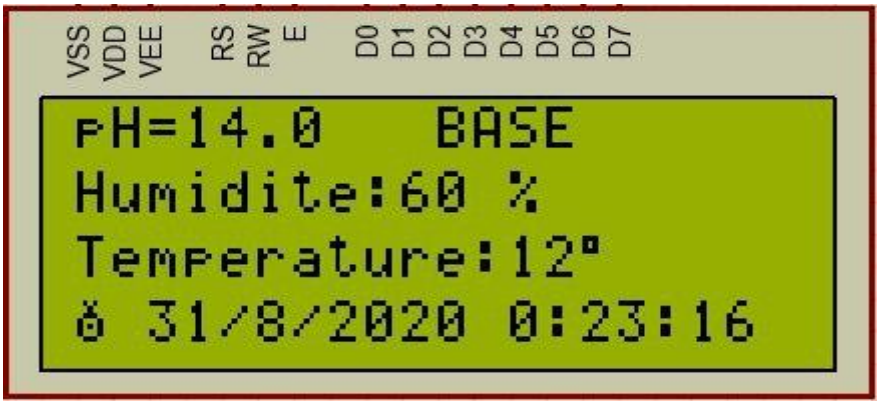
صورة III - 18: تمثل شاشة LCD في الحالة المعتدلة.

III.3.2.6. تنفيذ نظام قياس الـ pH في الحالة القاعدية :

قمنا بتغير قيمة المقاومة المتغيرة حتى الحصول على درجة الحموضة 14 و تعني أن النظام في الحالة القاعدية BASE كما هو مبين في شاشة LCD (الصورة III- 19) .

❖ عند قيمة pH-mvolt = - 411.36 mv نتحصل على درجة حموضة 14 و نلاحظ في شاشة LCD كلمة BASE لأن pH=14 ينتمي إلى المجال الحامضي من 7 الى 14 مثلما هو مسطر في البرمجة .

❖ عند درجة حموضة (عمليا) من 14 إلى 14.5 نلاحظ في شاشة LCD pH=14 و كلمة BASE .



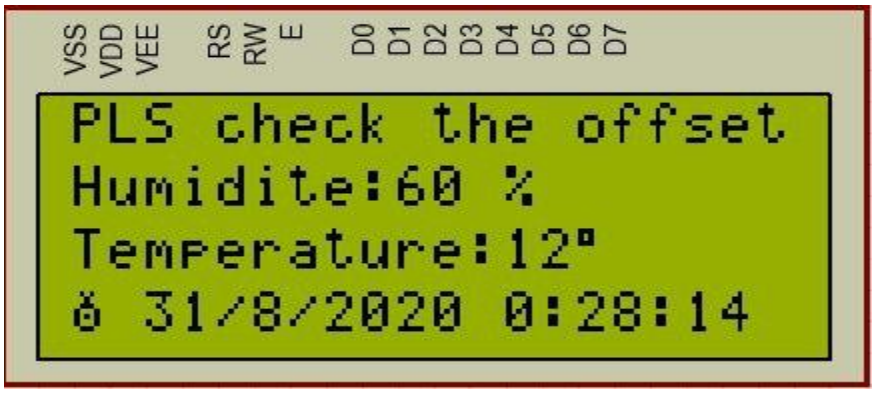
صورة III - 19: تمثل شاشة LCD في الحالة القاعدية.

4.2.6.III. تنفيذ نظام قياس الـ pH في حالة طلب فحص الحساس أو فحص الإزاحة :

قمنا بتغير قيمة المقاومة المتغيرة حتى الحصول على فولت خارج نطاق الحساس و يعني أن النظام في الحالة طلب فحص الحساس أو فحص الإزاحة PLS CHECK THE OFFSET كما هو مبين في شاشة LCD (الصورة III- 20) .

في حال حدث خلل ما للحساس أو للإزاحة فإن الفولت الوارد إلى الأردوينو سيكون خارج النطاق المترجم غى المجال من 0 إلى 14 و لذلك تم برمجة إظهار رسالة تطلب التحقق من الإزاحة أو الحساس .

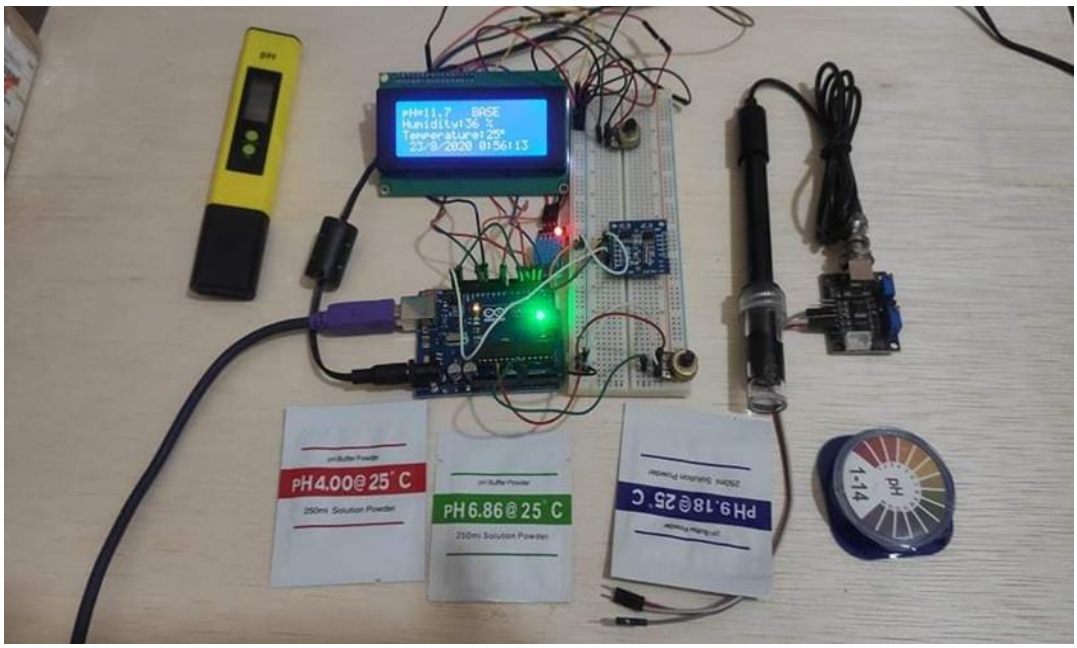
❖ عند قيمة PH_mvolt < - 411.36 mv أو PH_mvolt > 413.36mv تظهر لنا رسالة PLS check the offset ، لأن الـ pH المتحصل عليه لا ينتمي إلى مجال من 0 إلى 14.



صورة III - 20 : تمثل شاشة LCD في حالة طلب فحص الحساس أو فحص الإزاحة .

7.III. تشغيل و تنفيذ نظام قياس الـ pH مخبريا :

قمنا بصنع جهاز لقياس الـ pH للمحاليل الكيميائية في المخبر، بتجهيز دارة مكونة من عناصر إلكترونية موصولة بلوحة أردوينو مبرمجة ، حيث إستعملنا المقاومة المتغيرة عوضا عن حساس درجة الحموضة تبعا لما قمنا به في محاكاة Proteus كما هو مبين في (صورة III-21) .

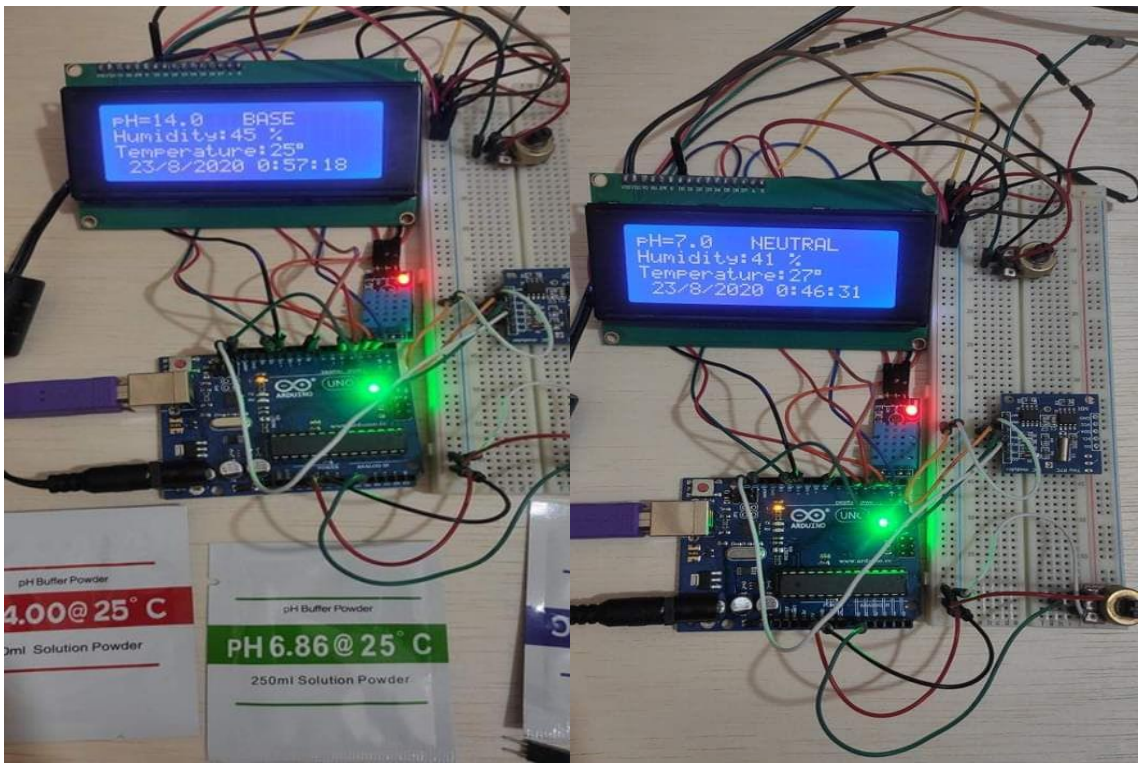


صورة III - 21 : تمثل دارة نظام قياس درجة الحموضة لمختلف المحاليل الكيميائي .

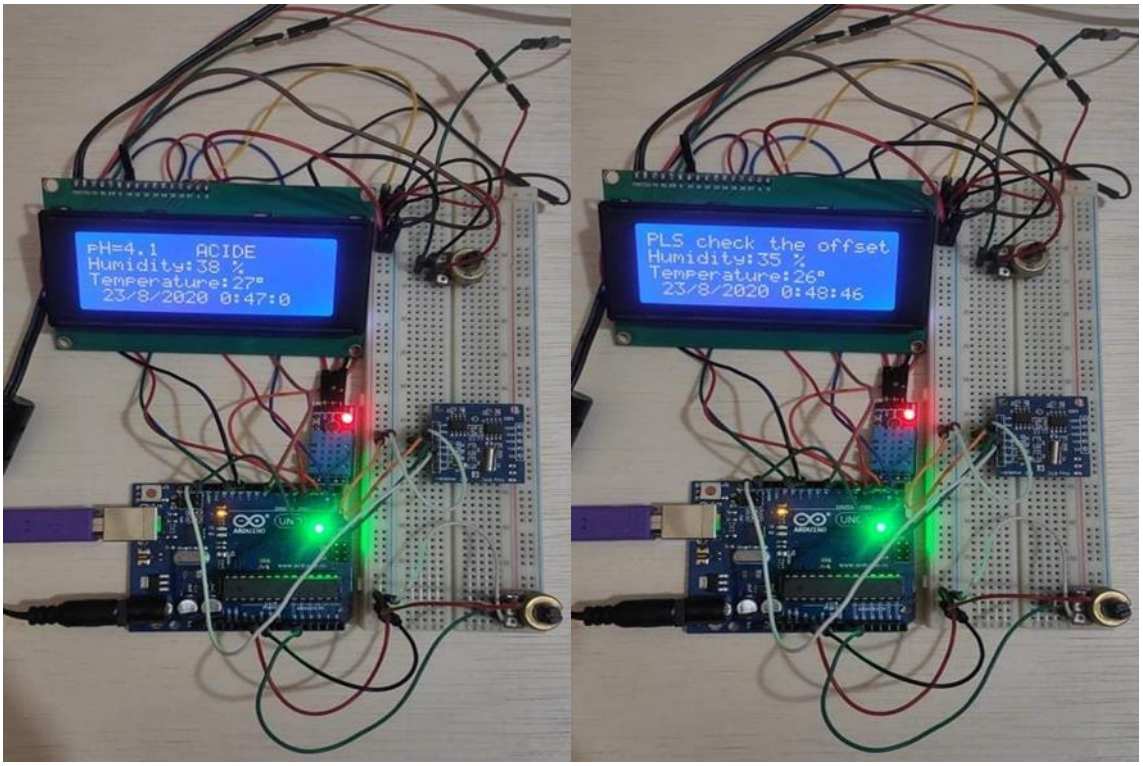
III.8. تجريب دارة نظام قياس الـ pH :

بعد تركيب دارة النظام و تنفيذها قمنا بتغير قيمة المقاومة المتغيرة في كل مرة حتى تحصلنا على النتائج كما هو مبين على شاشة LCD في (صور III- 22) و (صورة III - 23) .

- عند النتيجة - أ - قيمة (pH =7) التي تمثل درجة الحموضة المعتدلة .
- عند النتيجة - ب - قيمة (pH =14) التي تمثل درجة الحموضة القاعدية .
- عند النتيجة - ج - قيمة PLS check the offset التي تمثل طلب فحص الحساس أو فحص الإزاحة .
- عند النتيجة - د - قيمة (pH =4.1) التي تمثل درجة الحموضة الحامضية .



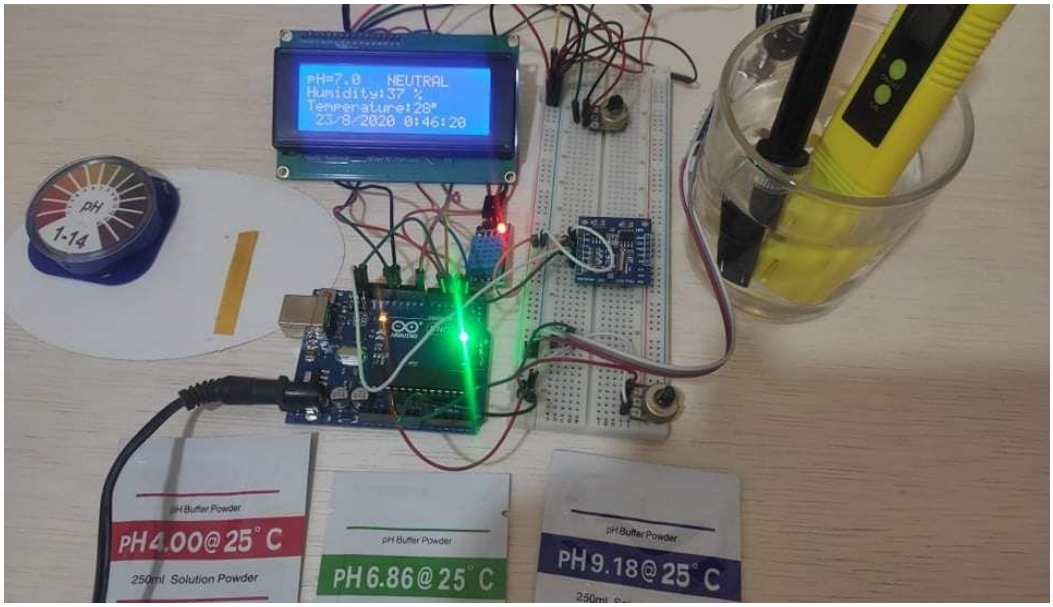
صورة III - 22 : تمثل النتيجة - أ - على اليمين و النتيجة- ب- على اليسار .



صورة III - 23 : تمثل النتيجة -ج- على اليمين و النتيجة - د - على اليسار .

III.9. الطرق التجريبية لقياس الـ pH :

أجرينا تجربة قياس درجة الحموضة عن طريق ربط حساس الـ pH مع لوحة الأردوينو المبرمجة حيث تم وضع الحساس في الماء المقطر ليعطينا إشارة كهربائية (صورة III- 25) معبرة عن قيمة درجة الحموضة ، البرنامج هو الذي يترجم تلك الإشارة إلى pH كما هو مبين في (صورة III- 24) ، كما إعتمدنا على الـ pH متر و الكاشف الملون الورقي لنتحقق من القيمة الناتجة من الأردوينو .



صورةIII - 24 : تمثل تجربة قياس درجة الحموضة للماء المقطر .

صورة III - 25 : تمثل قيمة الملي فولت الصادرة من الحساس عند وضعه في الماء المقطر.

III.10. تحسين دقة القياس و زمن القياس :

عند إستعمال الحساس في المخبر لقياس محلول ذو pH = 7 عند اللحظة 0 ، وعند نفس اللحظة نقيس محلول ثاني ذو pH =14 نتحصل على قيم غير صحيحة لدرجة الحموضة للمحلولين ، لتفادي الخطأ وجب علينا تطبيق إحدى هذه الطرق نذكر منها :

1. إدراج تأخير زمني قبل عرض النتيجة .
2. نأخذ قراءات متعددة على نطاق زمني ثم نقسمها على عدد القراءات فنحصل على متوسط حسابي يمثل قيمة تقريبية حقيقية للقيمة الـ pH.
3. يمكن إستعمال زر للجهاز ليعطي أمر لبداية عملية القياس لحظة وجوده في المحلول.

III.11. الخاتمة

بيّنا في هذا الفصل الخطوات و الطرق و الوسائل المستعملة لتصميم نظام قياس درجة الحموضة و الحرارة و الرطوبة ، حيث إستعملنا برنامج المحاكاة Proteus في تصميم الدارة و تشغيلها و تفحص كفاءة و عمل الكود البرمجي ثم تم بعد ذلك إنجاز الجهاز عمليا بواسطة القطع الحقيقية و مقارنتها و قد أظهرت النتائج المخبرية تطابقها مع نتائج المحاكاة كما تم دراسة و مناقشة قيم أخطاء القياس و مصدرها كيفية التقليل منها.

التطلعات المستقبلية لهذا المشروع تشمل إضافة زر يعطي أمر بداية القياس و أخر لتعليق (Hold) القيمة المتحصل عليها ، كما يمكن إضافة بطاقة ذاكرة يتم تسجيل فيها قيم تغيرات الحرارة و الرطوبة و الـ pH للتفاعلات الكيميائية عبر الزمن حيث يساهم عملها في دراسة و إستعمال النتائج لرسم منحنيات التغيرات حسب الحاجة.

الخـــاتمـة

الخاتمة

في ختام هذا البحث ، فقد تم دراسة تصميم و إنشاء نظام قياس الـ pH لمختلف المحاليل الكيميائية حيث قمنا في البداية بدراسة نظرية ، و عرض المفاهيم الأساسية المتعلقة بدرجة الحموضة و أهميتها في مختلف مجالات الحياة و الطرق الموجودة و المتوفرة لقياسها ، حيث تم تسليط الضوء و التركيز على الطرق الكهروكيميائية المستعملة و مختلف حساسات pH المحاليل الكيميائية و كيفية معايرتها بعد ذلك ، قمنا بوضع جزء عملي حيث تم شرح القطع المستعملة و مراحل إنجاز نظام قياس الـ pH إعتمادا على الطريقة الكهروكيميائية و فيه قمنا بإضافة ميزة قياس الحرارة و الرطوبة و إدراج التاريخ و الوقت . تم تطوير و تنفيذ النظام على لوحة Arduino UNO و إقتراح خوارزمية و كود برمجي يقوم بإدارة عمل مختلف الحساسات و القطع لقياس وعرض قيمة درجة الحموضة إلى جانب درجة الحرارة والرطوبة والوقت والتاريخ .

قمنا في الأول التأكد عمل النظام عن طريق المحاكاة من خلال برنامج Proteus و من ثم تنفيذه وتشغيله عن طريق إنجاز الجهاز عمليا بإستخدام حساسات و قطع إلكترونية حقيقية ، بعدها تمت مقارنة النتائج المتحصل عليها في المحاكاة و النتائج المخبرية أين تم الحصول على نتائج متطابقة مع بعضها البعض وهذا ما يؤكد صحة و دقة تصميم هذا النظام .

تشمل التطلعات المستقبلية لهذا المشروع في إضافة زر يعطي أمر بداية القياس و أخر لتعليق (Hold) القيمة المتحصل عليها ، كما يمكن إضافة بطاقة ذاكرة يتم تسجيل فيها قيم تغيرات الحرارة و الرطوبة و الـ pH للتفاعلات الكيميائية عبر الزمن حيث يساهم عملها في دراسة و إستعمال النتائج لرسم منحنيات التغيرات حسب الحاجة .

المصادر و المراجع

المصادر و المراجع

[1] pH Refernece -introduction to pH: Technical.

[2] E. K.Springer, pH Measurment Guid: Hamilton Bonaduz AG

.2014/ 1

[3] Y. L. pH, YSI Lab pH Electrode Selection Guide. Printed in The USA: YSI ,axylem brand, 2015.

[4] K. Cheng and D.-M. Zhu, "On calibration of pH meters," Sensors, vol. 5, pp. 209-219, 2005.

[5] W. B. Jensen, "The symbol for pH," Journal of Chemical Education, vol. 81, p. 21, 2004.

[6] ع. قزوري, التطورات الرتيبة - تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن وهران: ثانوية مارفال .2018/01/7

[7] D. A.Katz, Visualizing pH. USA, 2010 ,1992.

[8] WHAT IS pH MEASURED ?, 1 ed. Dusseldorf - Germany: Hach company/hach Lang GmbH, 01/ 2018.

[9] pH Theory Guide - A Guid to pH Mesurment- Theory and Pratice of pH Applications. printed in Switzerland: Metler-Toledo GmbH, 3/2016.

[10] R. R. Samantha Fowler, James Wise. (Apr 25, 2013). Concepts of Biology-2.2 Water. Available: https://openstax.org/books/concepts-biology/pages/2-2-water

[11] D. C. Harris, Quantitative Chemical Analysis, Eighth ed. United States of America: W.H. Freeman and company, 2010, 2007 , 2003, 1999

[12] م. ع. السوداني, كنز الكيمياء دار المغرب لطباعة والنشر 2019.

[13] ا. ا. ل. ا. و. المهني, تقنية مختبرات كيميائية - طرق التحليل الكهروكيميائي المملكة العربية السعودية: المؤسسة العامة لتعليم الفني والتدريب المهني -الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج.

[14] المترية - pH الـ المحاضرة 2- القياسات والمعايرة سوريا: جامعة الشام الخاصة -كلية الصيدلة

[15] K. T. Paul Flowers, Richard Langley. (May 25, 2020). 14.6: Buffers. Available: https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3A_Chemistry_(OpenSTAX)/14%3A_Acid-Base_Equilibria/14.6%3A_Buffers

[16] د. ع. ا. م. أ. كباش, الكيمياء التحليلية - المفاهيم الأساسية في التحليل التقليدي و الآلي. الرياض - المحمدية -طريق الأمير تركي بن عبد العزيز الأول: مكتبة العبيكان, 1433 ه.

[17] pH Théorie et Practice: Radiometer Analytical / A Hach company Brand, 2007.

[18] ا. ب. زكرياء, المادة وتحولاتها - الأفراد الكيميائية و الأنواع الكيميائية ثانوية العقيد عثمان.

[19] بيئة عامة عملي - الفحوصات البيئية درجة الحرارة والأس الهيدروجيني شركة شبكة ميموريال هيرمان.

[20] محلول مائي "ONEFD" pH الديوان الوطني للتعليم والتكوين عن بعد

[21] ل. أحمد, تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن: قرص تجربتي مع الياكالوريا.

[22] ع. ب. ع. ا. الهزاري, الكيمياء الكهربائية-الفصل الثالث -حساب جهد الخلية الجلفانية

[23] A. G. Kulasekaran A1*, Lakshimipathy R1 , John Alexander J2, "Modification in pH measurement for getting accurate pH values with different pH meters irrespective of aging and drifts in the meters," International Journal of ChemTech Research vol. 8, pp. 16-24, 19and 20 march 2015.

[24] FishTP -pH -METRIE, Le féver 2014-2015.

[25] theory and practice of ph measurement: ROSEMOUNT Analytical, Décember 2010.

[26] J. e. A. G. E. Norman F. Sheppard, pH Measurement The Measurement, Instrumentation and Sensors Handbook. Florida: CRC Press LLC, 1999.

[27] A GUIDE TO pH MEASUREMENT- the theory and practice of laboratory pH applications.

[28] D. A. Bier, ELECTROCHEMISTRY:Theory and Practice. Loveland: Hach Company, 2010.

[29] M. TOLEDO, Thermo Scientific : pH MeasurementHandbook: Thermo Fisher Scientific Inc, 2014.

[30] الحساسات الكيميائية : مقدمة للعلميين والمهندسينين, 2015.

[31] G. Peter, Chemicalsensors: an introduction for scientists and engineers.: Springer Science & Business Media, 2007.

[32] Ch. 23 Potentiometric Methods.

[33] Y. L. pH, The pH Handbook: YSI, a xylem brand, August , 2015.

[34] C. J. P. M. e. B. W.Huggins, pH DETERMINATION AND MEASURMENT: Resource Quality Section Water Management Branch, November 1989.

[35] Mesure du pH-Procédures et bonnes pratiques pour l'utilisation des électrodes de pH. Suisse: Mettler-Toledo AG, 02 / 2015

[36] D. J. Schleicher, Information pH measurement. Fulda, Germany: JUMO GmbH et Co .KG, April 2007.

[37] D. Ammann, Ion-selective Micro electrodes: Principles, Design and Applications. New York: Springer Verlag, 1986.

[38] G. D. S.N. Cozzette, I.R. Lauks, R.M. Mier, S. Piznik, N. Smit, P. Van Der Werf, and H.J. Wieck, " Process for the Manufacture of WhollyMicrofabricatedBiosensors," U.S Patent 5-466-575, 1995.

[39] Mesure du pH- Optimisation du flux de travail de mesure du pH en 7 étapes: METTLER TOLEDO OnLine, 09/2017

[40] تخصص مختبرات كيميائية - طرق التحليل الكهروكيميائي (عملي) المملكة العربية السعودية المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني - الإدارةالعامة للتصميم وتطوير المناهج 1429 ه.

[41] pH Calibration Procedure for Optimal Measurement Precision. United States: Thermo Fisher Scientific Inc, 2009

[42] غ. أ. ع. الرؤوف, " دراسة و إنجاز لوحة تطوير إلكترونية لتطبيقات المتحكمPIC18F455,"
جامعة محمد خيضر-كلية علوم و تكنولوجيا-قسم الهندسة الكهربائية بسكرة, 06/07/2019.

[43] م. ا. أسعد الرميضي , علي اللواتي, احترف الأردوينو: القرية الهندسية 2015.

[44] ع. ع. عبدالله, أردوينو ببساطة, 2012/ 1434هـ.

[45] الترشيد في استهلاك الطاقة باستخدام الاردينو : الدورة التدريبية على الأردوينو وزارة التربية التوجيه الفني العام للدراسات العملية

[46] م. س. قرامي, الحساسات و القياسات في الإلكترونيات Jeem2.

[47] د. م. ح. الوفائي, الأردوينو من البداية وحتى الاحتراف (مستوى المبتدئ). حمص, 1 /8/2018

[48] ا. ا. ل. و. المناهج, الوحدة السابعة: دوائر الحساسات.

[49] ا. أميمة, "أشغال تطبيقية حول الأردوينو ", جامعة سيدي محمد بت عبد الله -المدرسة العليا للتكنولوجيا شعبة : الانتاج الصناعي PIM - ميكاترونيك, 2018 /2017.

[50] استخدامDS3231 RTC Module مع الأردوينو. Available:
/https://geeksvalley.com/tutorial/rtc-arduino

[51] عرض درجة الحرارة والرطوبةAvailable:
https://geeksvalley.com/tutorial/temp-humidity-display/

[52] J. J. Mohd Adli Ikram Shahrulakram#l, "Water Storage Monitoring System with pH Sensor for Pharmaceutical Plants," International Conference on System Engineering and Technology (ICSET)
Oktober 3-4, 2016

[53] م. س. قرامي, برمجة الأردوينو 2-8-2017 Jeem2, aug.

[54] M. Z. M. Sami O. Osman, Alzain M. Suliman, Amjed A. Mohammed, "Design and Implementation of a Low-Cost Real-TimeIn-Situ Drinking Water Quality Monitoring System Using Arduino," International Conference on Computer, Control, Electrical, and Electronics Engineering (ICCCEEE), 2018.

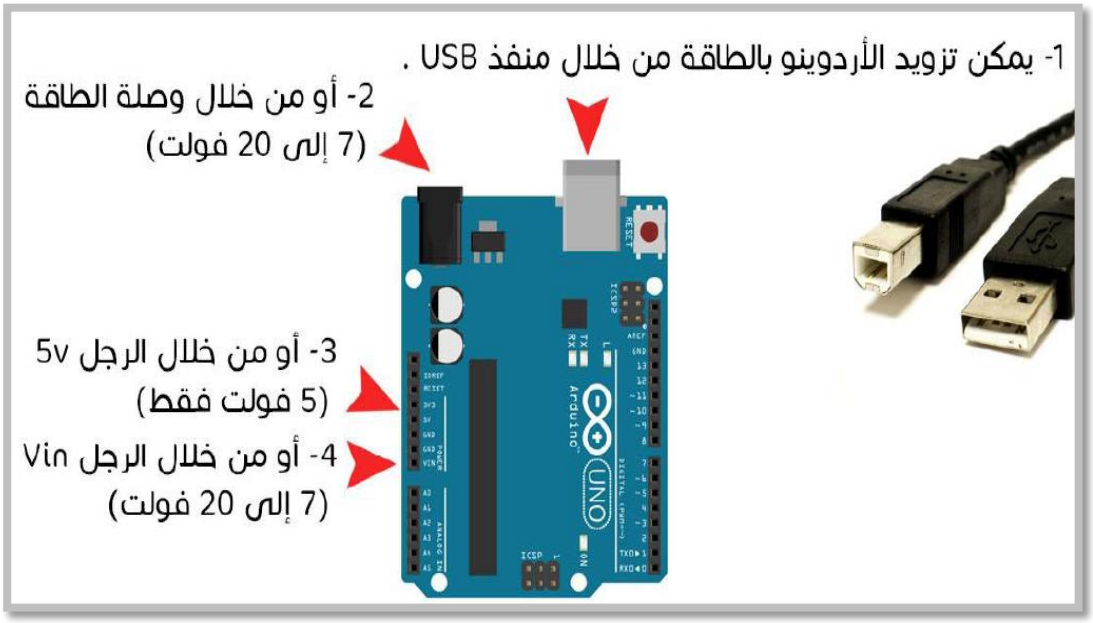
[55] M.H.M.D, الفحوصات البيئية درجة الحرارة والأس الهيدروجيني.

[56] How to use a PH probe and sensor. Available: https://www.botshop.co.za/how-to-use-a-ph-probe-and-sensor/

الملاحق

الملاحق

ملحق رقم 1 : مصدر الطاقة في لوحة الأردوينو [43].

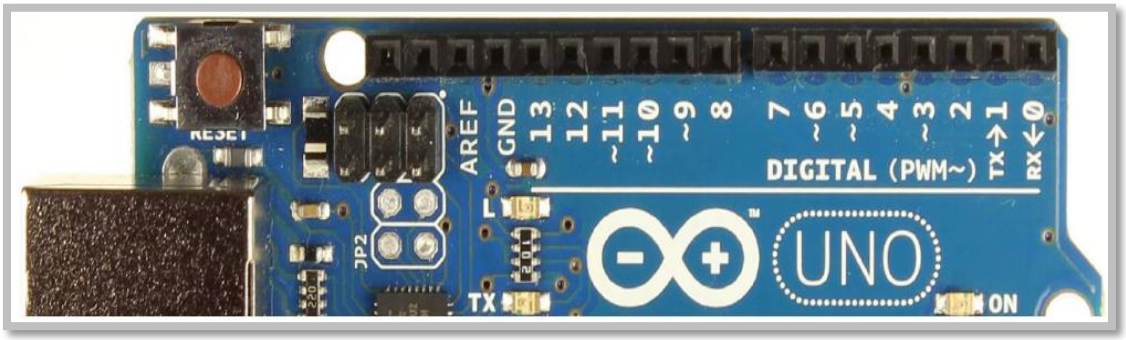


ملحق رقم 2 : أرجل شاشة الكرستال السائلة [47].

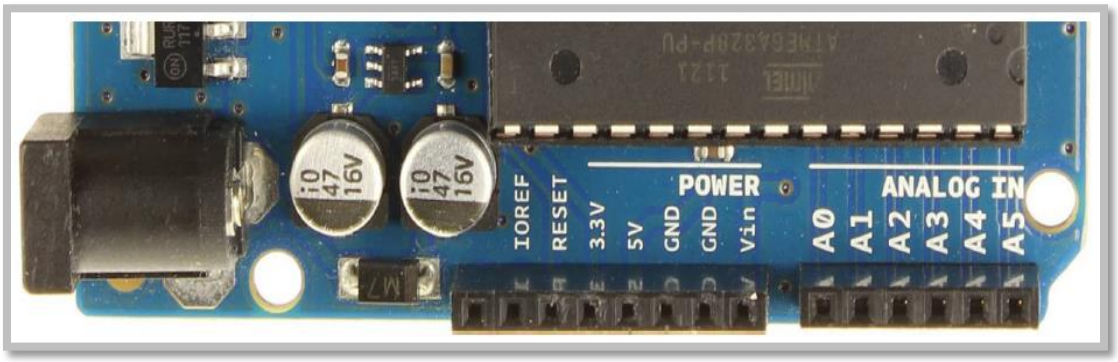
الرقم	الرمز	الوظيفة
1	Vss	أرضي (0 V).
2	Vdd	التغذية (5 V).
3	Vee	التحكم بشدة التباين contrast. يطبق على هذه الرجل جهد يتغير بين 0 وحتى 5V. عند ما يكون الجهد 0V يكون لون الحروف أسود داكن، كلما ازداد الجهد يقل اللون الأسود (يزداد التباين).
4	RS	اختيار السجل أو نمط العمل : 0V : تعليمة أو أمر ، +5V : حرف أو معطيات
5	R/W	اختيار القراءة من الشاشة أو الكتابة إلى الشاشة: 0V : وضع الكتابة ، +5V : وضع القراءة
6	E	تمكين وتنفيذ الأمر المطبق على خطوط المعطيات: عند الكتابة: ينفذ الأمر عند الانتقال من المنطق المرتفع إلى المنطق المنخفض. عند القراءة: ينفذ الأمر عند الانتقال من المنطق المنخفض إلى المنطق المرتفع.

الرقم	الرمز	الوظيفة
7	D0	خطوط معطيات، يتم من خلالها إرسال شيفرات الحروف والأوامر
8	D1	
9	D2	
10	D3	
11	D4	
12	D5	
13	D6	
14	D7	
15	A	قطب موجب للإضاءة (5V).
16	K	قطب سالب للإضاءة (0V).

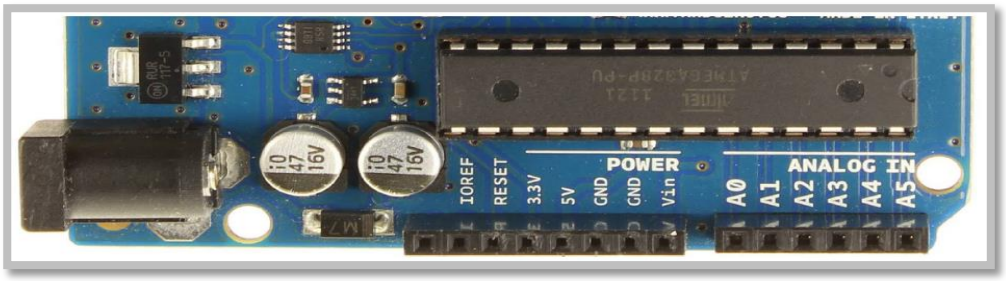
ملحق رقم 3: المنافذ الرقمية Digital Pins للأردوينو [43] .



ملحق رقم 4 : منافذ الطاقة في الجهة السفلية يسار (Power Pins) [43].



ملحق رقم 5 : المداخل التماثلية Analog inputs [43].



ملحق رقم 6 : شرح الأطراف لوحدة حساس الـ pH .

الطرف الخاص بمخرج حساس الحرارة	**TO**
مخرج ضبط القيمة الحدية لـ pH (3.7 فولت)	**DO**
المخرج التناظري لحساس pH	**PO**
الطرف الأرضي الخاص بحساس pH	**GND1**
الطرف الأرضي الخاص بالوحدة الالكترونية	**GND2**
الطرف الخاص بالتغذية الكهربائية للوحدة 5 فولت	**VCC**
مقياس توترلضبط قيم pH عند عملية المعايرة potentiometer	**POT 1**
مقياس توترلضبط قيمةpH الحدية عند عملية المعايرة potentiometer	**POT 2**

ملحق رقم 7 : يبين المكتبات و المتغيرات المدرجة في الكود .

pH_mater §

```
#include <Wire.h>
#include <RTClib.h>
#include <LiquidCrystal.h>
#include "DHT.h"
#define DHTPIN 8
#define DHTTYPE DHT11
DHT dht(DHTPIN, DHTTYPE);
const int rs = 12, en = 11, d4 = 5, d5 = 4, d6 = 3, d7 = 2;
LiquidCrystal lcd(rs, en, d4, d5, d6, d7);
float m_volt;
float ph_mvolt;
const float  offset=2500;
float PH;
String  messg_ERR="PLS check the offset";
RTC_DS1307 RTC;
byte t[8] ={
0b01010,
0b00100,
0b01110,
0b10001,
0b10101,
0b10001,
0b01110,
0b00000};
```

ملحق رقم 8 : يبين تهيئة الشاشة LCD و DHT11 و RTC .

pH_mater§

```
void setup() {
  lcd.begin(20,4);
  dht.begin();
     Wire.begin();
    RTC.begin();
       RTC.adjust(DateTime(__DATE__, __TIME__));
lcd.createChar(0,t);
lcd.clear();
}
```

ملحق رقم 9 : يبين الدالة الحلقية لتشغيل البرنامج .

pH_mater§

```
void loop()
DateTime now = RTC.now();
  float h = dht.readHumidity();
  float t = dht.readTemperature();        //t
  float f = dht.readTemperature(true);    //f
  if (isnan(h) || isnan(t) || isnan(f)) {
    Serial.println(F("Failed to read from DHT sensor!"));
    return; }
  float hif = dht.computeHeatIndex(f, h);
  float hic = dht.computeHeatIndex(t, h, false);
   ADC=analogRead(A0);
   m_volt =ADC*4.88;
   ph_mvolt=m_volt-offset;
   PH=7-(ph_mvolt)/59.16;
  if (PH> 14) {
     if (PH< 14.5)  {
      PH=14;
      lcd.setCursor(0,0);
      lcd.print("pH=");
      lcd.print(PH,1);
      lcd.print("   BASE       "); }
      else {
      lcd.setCursor(0,0);
      lcd.print(messg_ERR);     }
```

pH_mater §

```
else if (PH< 0) {
      if (PH> -0.5)  {
       PH=0;
       lcd.setCursor(0,0);
       lcd.print("pH=");
       lcd.print(PH,1);
       lcd.print("   ACIDE       "); }
       else  {
       lcd.setCursor(0,0);
       lcd.print(messg_ERR);  }  }
else {
       PH=7-(ph_mvolt)/59.16;
       lcd.setCursor(0,0);
       lcd.print("pH=");
       lcd.print(PH,1);
 if (PH <= 14){
     if (PH > 7.3)  {
       lcd.print("   BASE       ");;  } }
 if (PH <= 7.3) {
     if (PH >= 7)  {
       lcd.print("   NEUTRAL    ");;  } }
 if (PH < 7) {
     if (PH >= 0) {
       lcd.print("   ACIDE      ");;  } }}
  lcd.setCursor(0,1);
  lcd.print("Humidite:");
  lcd.print(h,0);
  lcd.print(" %");
  lcd.setCursor(0,2);
  lcd.print("Temperature:");
  lcd.print(t,0);
  lcd.print(char(223));
  lcd.setCursor(0,3);
  lcd.write(byte(0));
  lcd.print(" ");
  lcd.print(now.month(), DEC);
  lcd.print('/');
  lcd.print(now.day(), DEC);
  lcd.print('/');
  lcd.print(now.year(), DEC);
   lcd.print(" ");
  lcd.print(now.hour(), DEC);
  lcd.print(':');
  lcd.print(now.minute(), DEC);
  lcd.print(':');
  lcd.print(now.second(), DEC);
}
```

الملحق 10 : الإختصارات المرتبة أبجديا .

ADC(analogtoDigital Converter)	محول تشابهي رقمي
ATC(Automatic Temperature Compensation)	تعويض درجة الحرارة الآلي
BNC(BayonetNeilConcelman)	موصل كهربائي
DHT(digital sensor for sensing temperature and humidity)	جهاز استشعار رقمي لاستشعار درجة الحرارة والرطوبة.
DIN(Deutsches Institut für Normung)	المعهد الألماني للتوحيد القياسي
DIP(Dual In-line Package)	المزدوج المضمن
E.M.F (Electromotive Force)	القوة الدافعة الكهربائية
EEPROM (Electrically Erasable Programmable Read –Only Memory)	ذاكرة بيانات دائمة
FET (Field Effect Transistor)	ترانزستور تأثير المجال
GND(Ground)	رمز الأرضي
GPS(Global Positioning System)	نظام تحديد المواقع العالمي
HTML(Hyper Text Markup Language)	لغة الترميز القياسية لإنشاء صفحات الويب
IC(Integrated Circuit)	الدوائر الإلكترونية المتكاملة
IDE(IntegratedDevelopmentEnvironment)	بيئة التطوير المتكاملة
ISFET (Ion Selective Effect Field Transistors)	ترانزستورات تأثير المجال الانتقائي
LDC(liquidcrystal display)	شاشة العرض البلوري السائل
LED(lightEmitting diode)	الصمام الثنائي الباعث للضوء
NIST(National Institute of Standards and Technology)	المعهد الوطني للمعايير والتكنولوجيا
NTC(Negative Temperature Coefficient)	مقاومة المعامل الحراري السالب
PCB(Printed circuit boards)	ألواح الدوائر المطبوعة
pH-FETs(pH-Field Effect Transistors sensitive)	باستعمال الترانستورات و أشباه الموصلات قياس الـpH
RTC (Real Time Clock)	ساعة الوقت الحقيقي
SMD(Surface Mounted Diodes)	الثنائيات المثبتة على السطح
SPI(Serial Peripheral Interface)	الواجهة الطرفية التسلسلية

S.P.L(Soren Peter Lauritz)	سورين بيتر لوريتز
SRAM (Static Random Access Memory)	ذاكرة بيانات مؤقتة
USB(Universal Serial Bus)	الناقل التسلسلي العام
USARTK (Universal Asynchronous Receiver and Transmitter)	منفذ الاتصالالتسلسلي