

คู่มือการวัดค่า pH



รายละเอียด
วิธีปฏิบัติในการ
วัดค่า pH

สภาพแวดล้อม
ห้องแล็บ

คู่มือการวัดค่า pH

ทฤษฎีและการวัดค่าการใช้งานการวัดค่า pH ในห้องแล็บ

METTLER TOLEDO



สารบัญ	1
1. บทนำเบื้องต้นการวัดค่า pH	5
1.1. กรดหรือด่าง	5
1.2. เหตุใดจึงวัดค่า pH	6
1.3. เครื่องมือสำหรับการวัดค่า pH	7
a) อิเล็กโทรดวัดค่า pH	8
b) อิเล็กโทรดอ้างอิง	9
c) อิเล็กโทรดรวม	10
1.4. คู่มือวิธีปฏิบัติในการแก้ไขการวัดค่า pH	11
a) การเตรียมตัวอย่าง	11
b) การสอบเทียบ	11
c) อิเล็กโทรดวัดค่า pH	13
d) ความถูกต้องในการวัดค่าที่คาดหวัง	13
คู่มือแบบทีละขั้นตอนในการวัดค่า pH	14
2. การเลือกและการจัดการอิเล็กโทรด	16
2.1. ชนิดจุดเชื่อมต่อที่แตกต่างกัน	16
a) จุดเชื่อมต่อเซรามิก	16
b) จุดเชื่อมต่อแบบบล็อกลงสวม/จุดเชื่อมต่อแก้วกราวด์	17
c) จุดเชื่อมต่อแบบเปิด	18
2.2. ระบบอ้างอิงและอิเล็กโทรไลต์	19
2.3. ชนิดของแก้วเมมเบรนและรูปร่างเมมเบรน	21
2.4. อิเล็กโทรดวัดค่า pH สำหรับการใช้งานที่เฉพาะ	23
ตัวอย่างแบบง่าย	23
ตัวอย่างสิ่งสกปรก	23
อิมัลชัน	23
ตัวอย่างกึ่งของแข็งหรือของแข็ง	24
ตัวอย่างแบบแบนและตัวอย่างขนาดเล็กมาก	24
ตัวอย่างขนาดเล็กและภาชนะใส่ตัวอย่างที่ยาก	24
ทรูพุดตัวอย่างสูงหรือตัวอย่างที่มีความหนืดมาก	25
2.5. การบำรุงรักษาอิเล็กโทรด	25
2.6. การเก็บรักษาอิเล็กโทรด	25
การเก็บรักษาระยะสั้น	25
ระยะยาว	26
เช็นเซอร์วัดอุณหภูมิ	26
2.7. การทำความสะอาดอิเล็กโทรด	26
การอุดตันด้วยซิลเวอร์ซัลไฟด์ (Ag ₂ S)	26

	การอุดตันด้วยซิลเวอร์คลอไรด์ (AgCl)	26
	การอุดตันด้วยโปรตีน	26
	การอุดตันจุดเชื่อมต่ออื่น ๆ	27
2.8.	การสร้างผิวอิเล็กทรอนิกส์อีกครั้งและอายุการใช้งาน	27
2.9.	การจัดการเซ็นเซอร์อัจฉริยะ (ISM)	27
2.10.	ข้อมูลเพิ่มเติม	29
3.	คู่มือการแก้ไขปัญหาสำหรับการวัดค่า pH	30
3.1.	การตรวจสอบเครื่องวัดค่าและสายเคเบิล	31
3.2.	การตรวจสอบอุณหภูมิตัวอย่างและการใช้งาน	31
3.3.	การตรวจสอบบัฟเฟอร์และขั้นตอนการสอบเทียบ	31
	คำแนะนำการใช้งานบัฟเฟอร์	32
3.4.	การตรวจสอบอิเล็กทรอนิกส์โทรด	32
4.	ทฤษฎีการวัดค่า pH ที่ครอบคลุม	35
4.1.	คำจำกัดความของค่า pH	35
4.2.	ความสัมพันธ์ของความเข้มข้นและกิจกรรม	36
4.3.	สารละลายบัฟเฟอร์	37
	ความสามารถรักษาระดับของบัฟเฟอร์ (B)	38
	ค่าเจือจาง (ΔpH)	39
	ผลกระทบของอุณหภูมิ ($\Delta pH/\Delta T$)	39
4.4.	ใช้การวัดค่าในการติดตั้งการวัดค่า pH	40
	อิเล็กทรอนิกส์โทรดวัดค่า pH	41
	อิเล็กทรอนิกส์โทรดอ้างอิง	42
4.5.	การสอบเทียบ/การปรับการติดตั้งการวัดค่า pH	44
4.6.	ผลกระทบของอุณหภูมิต่อการวัดค่า pH	45
	อุณหภูมิขึ้นอยู่กับอิเล็กทรอนิกส์โทรด	45
	จุดติดอุณหภูมิคงที่	45
	ลักษณะพิเศษของอุณหภูมิเพิ่มเติม	46
	อุณหภูมิขึ้นอยู่กับตัวอย่างที่วัดค่า	46
4.7.	ลักษณะพิเศษในการวัดค่าสารละลายพิเศษ	48
	ความผิดพลาดของค่า	48
	ความผิดพลาดของกรด	48
	ปฏิกิริยากับอิเล็กทรอนิกส์โทรดอ้างอิง	49
	สื่ออินทรีย์	49
5.	ภาคผนวก	51
5.1.	ตารางอุณหภูมิสำหรับสารละลายบัฟเฟอร์ METTLER TOLEDO	51

คู่มือนี้เน้นรายละเอียดที่ชัดเจนและเข้าใจได้ง่ายเกี่ยวกับวิธีการวัดค่า pH ในสภาวะแวดล้อมในห้องแล็บ มีคำแนะนำและเคล็ดลับมากมายในประเด็นสำคัญๆ และรายละเอียดการวัดโดยรวมที่สนับสนุนด้วยรายละเอียดทางทฤษฎีการวัดค่าความเป็นกรดและความเป็นด่าง อีกทั้งนำเสนออิเล็กโทรดวัดค่า pH หลากหลายชนิด และเกณฑ์การเลือกอิเล็กโทรดที่เหมาะสมสำหรับตัวอย่างที่จะจะง

1. บทนำเกี่ยวกับค่า pH

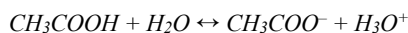
1.1. ความเป็นกรดหรือความเป็นด่าง

เหตุใดเราจึงจำแนกของเหลวที่ใช้ในทุกวัน เช่น น้ำส้มสายชู ว่าเป็นกรด เหตุผลคือน้ำส้มสายชูมีไฮโดรเนียมไอออนมากเกินไป (H_3O^+) และส่วนเกินของไฮโดรเนียมไอออนในสารละลายทำให้มีความเป็นกรด ส่วนเกินของไฮดรอกซิลไอออน (OH^-) ในทางตรงกันข้ามทำให้มีความเป็นกลางหรือเป็นด่าง ในน้ำบริสุทธิ์ไฮโดรเนียมไอออนถูกทำให้เป็นกลางทั้งหมดด้วยไฮดรอกซิลไอออนและสารละลายนี้เราเรียกว่าค่า pH กลาง



รูปที่ 1. ปฏิกิริยาของกรดและด่างก่อตัวเป็นน้ำ

หากโมเลกุลของสารปล่อยไฮโดรเจนไอออนหรือโปรตอนผ่านทางการแตกตัว เราเรียกสารชนิดนี้เป็นกรด และสารละลายมีสภาวะความเป็นกรด กรดที่เป็นที่รู้จักดีได้แก่ กรดไฮโดรคลอริก กรดซัลฟูริก และกรดอะซิติก หรือน้ำส้มสายชู การแตกตัวของน้ำส้มสายชูแสดงตามด้านล่างนี้:



รูปที่ 2. การแตกตัวของกรดอะซิติก

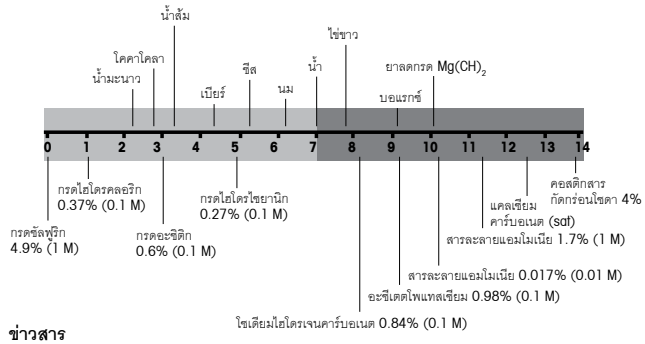
กรดแต่ละชนิดมีความรุนแรงไม่เท่ากัน สภาวะความเป็นกรดกำหนดโดยจำนวนไฮโดรเจนไอออนรวมในสารละลาย ค่า pH จะถูกกำหนดเป็นลอการิทึมลบของความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน (เพื่อให้ถูกต้องแม่นยำ วัดค่าโดยดูจากกิจกรรมของไฮโดรเจนไอออน ดูข้อมูลเพิ่มเติมในบทที่ 4.2 เกี่ยวกับกิจกรรมของไฮโดรเจนไอออน)

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

รูปที่ 3. สูตรสำหรับการคำนวณค่า pH จากความเข้มข้นของไฮโดรเนียมไอออน

ความแตกต่างเชิงปริมาณระหว่างสารที่มีความเป็นกรดและสารที่มีความเป็นด่างสามารถวัดค่าได้โดยการดำเนินการวัดค่า pH ตัวอย่างค่า pH สารและสารเคมีที่ใช้ในชีวิตประจำวันแสดงอยู่ในรูปที่ 4:

อาหารและเครื่องดื่ม/ผลิตภัณฑ์ของใช้ในครัวเรือน



รูปที่ 4. ค่า pH สำหรับเคมีบางตัวและผลิตภัณฑ์ประจำวัน

ปฏิกิริยาเคมีบางอย่างเกิดขึ้นระหว่างค่า pH 7 และ 14 ที่เปลี่ยนสถานะของไฮดรอกไซด์หรือไฮดรอกไซด์ OH^- มีมากเกินไป สารละลายที่มีค่า pH นี้เกิดขึ้นโดยละลายด่างในสารละลายในน้ำ ดังแสดงเพื่อปล่อยไฮดรอกไซด์ไอออนและทำให้สารละลายเป็นด่าง ดังที่เป็นที่รู้จักคือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ แอมโมเนีย และคาร์บอเนต



รูปที่ 5. ปฏิกิริยาของแอมโมเนียกับน้ำ

สเกลทั้งหมดของค่า pH ในสารละลายในน้ำมีทั้งช่วงความเป็นกรดและด่าง ค่าอาจแตกต่างกันไปจาก 0 ถึง 14 โดยที่ค่า pH จาก 0 ถึง 7 เรียกว่าสภาวะกรด และค่า pH จาก 7 ถึง 14 เรียกว่าสภาวะด่าง ค่า pH 7 เป็นค่ากลาง

1.2. เหตุใดจึงวัดค่า pH

เราวัดค่า pH ได้ด้วยเหตุผลต่างๆ เช่น:

- ในการผลิตผลิตภัณฑ์ที่มีคุณสมบัติตามที่กำหนด ระหว่างการผลิตจำเป็นต้องควบคุมค่า pH เพื่อให้มั่นใจว่าผลิตภัณฑ์ขั้นสุดท้ายตรงตามข้อกำหนดที่ต้องการ ค่า pH อาจเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ขั้นสุดท้ายโดยกะทันหัน เช่น ลักษณะที่ปรากฏหรือรสชาติ
- ในการลดต้นทุนการผลิตซึ่งเกี่ยวข้องกับเหตุผลข้างต้น หากผลผลิตจากกระบวนการผลิตสูงกว่าค่า pH ที่กำหนด แสดงว่าต้นทุนการผลิตจะลดลงที่ค่า pH นี้
- เพื่อหลีกเลี่ยงอันตรายต่อผู้คน วัสดุ และสภาพแวดล้อม บางผลิตภัณฑ์อาจเป็นอันตรายที่ค่า pH ที่เจาะจง เราต้องระมัดระวังในการปล่อยผลิตภัณฑ์นี้ในสภาพแวดล้อม เนื่องจากอาจเป็นอันตรายต่อผู้คนหรืออุปกรณ์ได้รับความเสียหาย เพื่อกำหนดว่าสารเป็นอันตรายหรือไม่ เราต้องวัดค่า pH ก่อน

- เพื่อปฏิบัติตามข้อกำหนดด้านกฎระเบียบ ดังกล่าวข้างต้น ผลิตภัณฑ์บางอย่างอาจเป็นอันตรายด้วยเหตุนี้ รัฐบาลจึงออกข้อกำหนดด้านกฎระเบียบเพื่อป้องกันประชากรจากอันตรายที่เกิดจากวัตถุอันตราย
- เพื่อป้องกันอุปกรณ์ อุปกรณ์การผลิตที่สัมผัสกับตัวทำปฏิกิริยาระหว่างกระบวนการผลิตอาจเกิดการกัดกร่อนจากตัวทำปฏิกิริยาหากค่า pH ไม่อยู่ภายในขีดจำกัดที่กำหนด การกัดกร่อนทำให้อายุการใช้งานของสายการผลิตสั้นลง ดังนั้นการตรวจสอบค่า pH จึงมีความสำคัญต่อการป้องกันสายการผลิตจากความเสียหายที่อาจเกิดขึ้นก่อนเวลาอันควร
- เพื่อการวิจัยและพัฒนา ค่า pH ยังเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญด้านการวิจัย เช่น การวิจัยกระบวนการไบโอเคมี

ตัวอย่างข้างต้นชี้ให้เห็นถึงความสำคัญของค่า pH ในการใช้งานที่หลากหลายซึ่งแสดงให้เห็นถึงเหตุผลที่จำเป็นต้องกำหนดค่าบ่อยครั้ง

1.3. เครื่องมือวัดค่า pH

เพื่อที่จะสามารถวัดค่า pH ได้ จำเป็นต้องมีเครื่องมือวัดค่าที่ไวต่อไฮโดรเจนไอออนที่เป็นตัวกำหนดค่า pH หลักการวัดค่าคือ ใช้เซ็นเซอร์ที่มีแก้วเมมเบรนที่ไวต่อไฮโดรเจนไอออน และสังเกตปฏิกิริยาระหว่างเซ็นเซอร์กับสารละลายตัวอย่าง อย่างไรก็ตาม ค่าศักย์ของอิเล็กโทรดที่ไวต่อค่า pH ที่สังเกตเพียงอย่างเดียวไม่สามารถให้ข้อมูลที่เพียงพอ ทำให้เราจำเป็นต้องใช้เซ็นเซอร์ตัวที่สอง ซึ่งเป็นเซ็นเซอร์ที่จ่ายสัญญาณอ้างอิงหรือค่าศักย์สำหรับเซ็นเซอร์วัดค่า pH จำเป็นต้องใช้ค่าศักย์ที่แตกต่างกันระหว่างอิเล็กโทรดนี้ในการหาค่า pH ของสารละลายที่วัดค่า การตอบสนองของอิเล็กโทรดที่ไวต่อค่า pH ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ H^+ ไอออน และให้สัญญาณที่กำหนดโดยภาวะความเป็นกรด/ด่างของสารละลาย ในทางตรงกันข้าม อิเล็กโทรดอ้างอิงไม่ตอบสนองต่อความเข้มข้นของไอออน H^+ ในสารละลายตัวอย่าง และผลิตค่าศักย์คงที่เท่ากันซึ่งสามารถวัดค่าศักย์ของเซ็นเซอร์วัดค่า pH ได้

ค่าศักย์ระหว่างสองอิเล็กโทรดจึงเป็นเครื่องวัดค่าจำนวนไฮโดรเจนไอออนในสารละลาย ซึ่งโดยค่าจำกัดความ จะให้ค่า pH ของสารละลาย ค่าศักย์นี้เป็นฟังก์ชันเชิงเส้นของความเข้มข้นของไฮโดรเจนในสารละลาย ซึ่งทำให้สามารถวัดค่าเชิงปริมาณได้ สูตรสำหรับฟังก์ชันนี้มีอยู่ด้านล่างนี้ในรูปแบบที่ 6:

$$E = E_0 + 2.3RT/nF * \log [H_3O^+]$$

E = ศักย์ที่วัดค่าได้

E_0 = ค่าคงที่

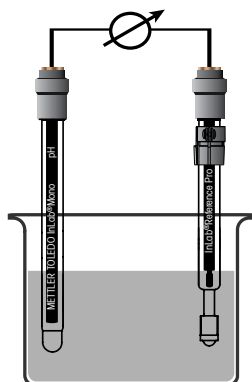
R = ค่าคงที่ของก๊าซ

T = อุณหภูมิในหน่วยของศา Kelvin

n = ประจุไอออนิก

F = ค่าคงที่ Faraday

รูปที่ 6. ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนกรดในสารละลายและค่าศักย์ที่ได้ของอิเล็กโทรดวัดค่า pH

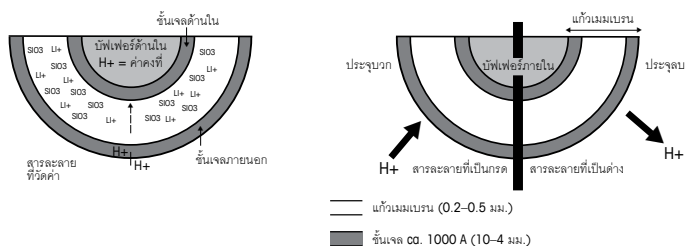


รูปที่ 7. อุปกรณ์วัดค่า pH และเซ็นเซอร์อ้างอิง

ในรูปที่ 7 แสดงการติดตั้งการวัดค่า pH โดยใช้เซ็นเซอร์แยกสองตัว นั่นคือ เซ็นเซอร์วัดค่า pH และเซ็นเซอร์อ้างอิง ปัจจุบัน พบว่าเซ็นเซอร์แยกสองตัวถูกรวมเข้าด้วยกันในหนึ่งอิเล็กโทรด และการรวมอิเล็กโทรดอ้างอิงกับอิเล็กโทรดวัดค่า pH นี้เรียกว่าอิเล็กโทรดวัดค่า pH แบบรวม ทั้งสามอิเล็กโทรดนี้แตกต่างกันและมีลักษณะกับคุณสมบัติที่สำคัญของตนเอง

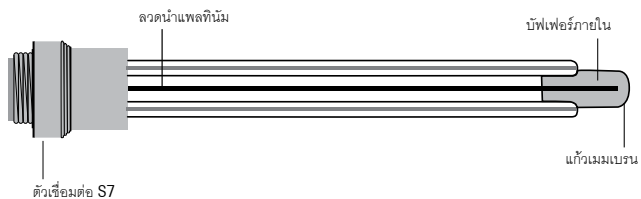
๑) อิเล็กโทรดวัดค่า pH

อิเล็กโทรดวัดค่า pH เป็นชิ้นส่วนที่ไวต่อ pH ในสารละลายที่แท้จริง ซึ่งประกอบด้วยเพลาแก้วที่มีแก้วเมมเบรนบาง ๆ ที่ส่วนปลาย ซึ่งไวต่อ H^+ ไอออน ด้านนอกของแก้วเมมเบรนนี้จะสร้างชั้นเจลเมื่อเมมเบรนสัมผัสกับสารละลายในน้ำ ชั้นเจลเดียวกันนี้ยังถูกสร้างขึ้นด้านในแก้วเมมเบรน เนื่องจากอิเล็กโทรดถูกเติมด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ละลายในน้ำด้านใน รูปด้านล่างแสดงตัวอย่างชั้นเจลที่สร้างขึ้น:



รูปที่ 8. หน้าตัดผ่านแก้วเมมเบรน

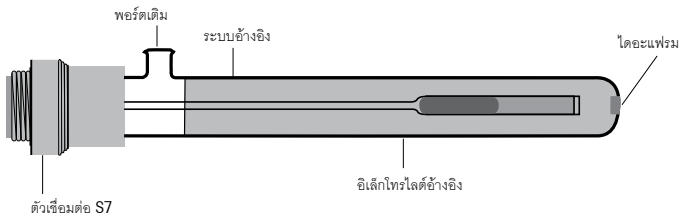
H^+ ไอออนในและโดยรอบชั้นเจลอาจกระจายเข้าไปในหรือออกชั้นนี้ ขึ้นอยู่กับค่า pH และความเข้มข้นของ H^+ ไอออนของสารละลายที่วัดค่า หากสารละลายเป็นด่าง H^+ ไอออนจะกระจายออกนอกชั้นและประจุลบจะถูกสร้างขึ้นด้านนอกเมมเบรน เนื่องจากอิเล็กโทรดแก้วมีบัฟเฟอร์ภายในที่มีค่า pH คงที่ ค่าศักย์บนผิวด้านในของเมมเบรนจะยังคงที่ระหว่างการวัดค่า ดังนั้น ค่าศักย์อิเล็กโทรดวัดค่า pH จึงแตกต่างระหว่างประจุด้านในและด้านนอกของเมมเบรน ภาพอิเล็กโทรดวัดค่า pH มาตรฐานแสดงในรูปที่ 9



รูปที่ 9. อิเล็กโทรดวัดค่า pH ด้วยเมมเบรนที่ไวต่อค่า pH

บ) อิเล็กโทรดอ้างอิง

วัตถุประสงค์ของอิเล็กโทรดอ้างอิง คือ ให้ค่าศักย์อ้างอิงที่เสถียรที่กำหนด เพื่อให้สามารถวัดค่าศักย์ที่เซ็นเซอร์วัดค่า pH ได้ การที่จะทำเช่นนี้ได้ อิเล็กโทรดอ้างอิงต้องทำจากแก้วที่ไม่ไวต่อไอออน H^+ ในสารละลาย และต้องเปิดรับสภาพแวดล้อมของตัวอย่างที่จุ่ม โดยช่องเปิดหรือจุดเชื่อมต่อต้องอยู่ในแกนของอิเล็กโทรดอ้างอิง ซึ่งสารละลายด้านในหรืออิเล็กโทรไลต์อ้างอิงสามารถไหลออกเพื่อเข้าไปในตัวอย่ง อิเล็กโทรดอ้างอิงและครึ่งหนึ่งของเซลล์วัดค่า pH ต้องอยู่ในสารละลายเดียวกันเพื่อการวัดค่าที่ถูกต้อง ภาพแสดงอิเล็กโทรดอ้างอิงทั่วไป:



รูปที่ 10. อิเล็กโทรดอ้างอิงและอิเล็กโทรไลต์อ้างอิง ชั้นส่วนอ้างอิงและหัวต่อ

โครงสร้างของอิเล็กโทรดเป็นชิ้นส่วนอ้างอิงภายในที่แช่อยู่ในบัฟเฟอร์อ้างอิงที่กำหนด และสัมผัสกับสารละลายตัวอย่างโดยผ่านจุดเชื่อมต่อ ห่วงโซ่การสัมผัสนี้ทำให้ได้ค่าศักย์ที่เสถียร

มีระบบอ้างอิงหลายแบบแต่ระบบที่นิยมใช้มากที่สุดในปัจจุบันคือ ระบบซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ค่าศักย์ของระบบอ้างอิงนี้ถูกกำหนดโดยอิเล็กโทรไลต์อ้างอิงและชิ้นส่วนอ้างอิงของซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ สิ่งสำคัญคืออิเล็กโทรไลต์อ้างอิงมีความเข้มข้นของไอออนสูง ซึ่งส่งผลให้มีความต้านทานไฟฟ้าต่ำ (ดูรายละเอียดเพิ่มเติมในบทที่ 4.4)

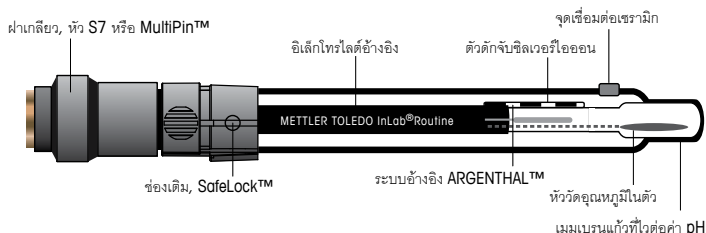
เนื่องจากอิเล็กโทรไลต์อ้างอิงไหลเข้าไปในสารละลายตัวอย่างระหว่างการวัดค่า จึงต้องตระหนักถึงปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ระหว่างอิเล็กโทรไลต์อ้างอิงและสารละลายตัวอย่าง เพราะอาจส่งผลกระทบต่ออิเล็กโทรดและการวัดค่า (ดูรายละเอียดเพิ่มเติมในบทที่ 2.2)

c) อิเล็กโทรดแบบรวม

อิเล็กโทรดแบบรวม (รูปที่ 11) จัดการได้ง่ายกว่าอิเล็กโทรดแยกสองตัวและใช้บ่อยในปัจจุบัน ในอิเล็กโทรดแบบรวม อิเล็กโทรดแก้วที่ไวต่อค่า pH มีอิเล็กโทรดอ้างอิงที่เติมด้วยอิเล็กโทรไลต์อ้างอิงอยู่โดยรอบอย่างเข้มข้น

ชิ้นส่วนวัดค่า pH แยกและชิ้นส่วนอ้างอิงของอิเล็กโทรดแบบรวมมีคุณสมบัติเดียวกันกับอิเล็กโทรดแบบแยก ความแตกต่างเพียงอย่างเดียวคือ ถูกรวมเข้าด้วยกันในหนึ่งอิเล็กโทรดเพื่อการใช้งานที่ง่าย สองส่วนประกอบของอิเล็กโทรดแบบรวมมีอายุการใช้งานแตกต่างกัน ขอแนะนำให้ใช้อิเล็กโทรดวัดค่า pH แบบแยกและอิเล็กโทรดอ้างอิงแทนการใช้อิเล็กโทรดแบบรวมเพียงตัวเดียว

เพื่อให้การวัดค่า pH ง่ายขึ้น สามารถติดตั้งเซ็นเซอร์อุณหภูมิที่ตัวชิ้นส่วนวัดค่า pH และชิ้นส่วนอ้างอิง เพื่อวัดค่าการชดเชยอุณหภูมิ อิเล็กโทรดดังกล่าวเรียกว่าอิเล็กโทรด 3-in-1



รูปที่ 11. อิเล็กโทรดวัดค่า pH แบบรวมทั่วไปมีเซ็นเซอร์วัดค่า pH ด้านในและชิ้นส่วนอ้างอิงด้านนอก

1.4. คู่มือวิธีปฏิบัติ ในการวัดค่า pH ที่ถูกต้อง

เครื่องมือที่จำเป็นสำหรับการวัดค่า pH ไม่ซับซ้อน ใช้งานง่าย และวัดค่าที่เชื่อถือได้ หากใช้อย่างถูกต้อง มีแนวปฏิบัติที่สำคัญมากมายที่ต้องปฏิบัติตามและมีสรุปไว้ดังนี้ วิธีการแบบทีละขั้นตอนในการวัดค่า pH ที่ถูกต้องแม่นยำมีอยู่ในตอนท้ายของแนวปฏิบัติ

a) การเตรียมตัวอย่าง

ในการเตรียมตัวอย่างสำหรับการวัดค่า จะต้องพิจารณากฎต่าง ๆ อย่างละเอียดรอบคอบ สิ่งสำคัญคือต้องวัดอุณหภูมิของตัวอย่างหรือรักษาค่าคงที่ของอุณหภูมิที่ทราบ เหตุผลคือ ค่า pH ของตัวอย่างขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ และอิเล็กโทรดวัดค่า pH ให้ผลลัพธ์การวัดค่าที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ การขึ้นอยู่กับอุณหภูมินี้ไม่เป็นปัญหาหากมีการบันทึกและชดเชยอุณหภูมิ

ก่อนเริ่มการวัดค่า pH ให้คนตัวอย่างให้เข้ากันทุกครั้ง เพื่อให้มั่นใจว่าค่าที่วัดได้มีผลใช้กับตัวอย่างทั้งหมดและไม่เฉพาะส่วนที่ติดตั้งอิเล็กโทรด จำเป็นต้องมีปริมาณตัวอย่างเพียงพอในภาชนะ เพื่อให้หัวต่อในชั้นส่วนอ้างอิงจมอยู่ในตัวอย่างทั้งหมด ซึ่งจำเป็นเพื่อให้การสัมผัสระหว่างชั้นส่วนด้านในและด้านนอกของอิเล็กโทรดอ้างอิง และอิเล็กโทรดลิทีเลียสเข้าในตัวอย่าง คงไม่จำเป็นต้องเน้นย้ำถึงกฎพื้นฐานของแนวปฏิบัติที่ดีในห้องแล็บ เช่น การใช้ภาชนะแก้วที่เหมาะสม สะอาดและดีดปายสำหรับตัวอย่าง ต้องปฏิบัติตามเช่นเดียวกันในการวัดค่า pH

b) การสอบเทียบ

ต้องทำการสอบเทียบอิเล็กโทรดวัดค่า pH เป็นประจำ ขอแนะนำให้คุณทำการสอบเทียบอย่างน้อยวันละครั้งก่อนเริ่มการวัดค่า ในการสอบเทียบ จะต้องหาค่าความชันและค่าออฟเซตของอิเล็กโทรด ความชันและค่าออฟเซตทางทฤษฎีกำหนดไว้ในสมการ Nernst:

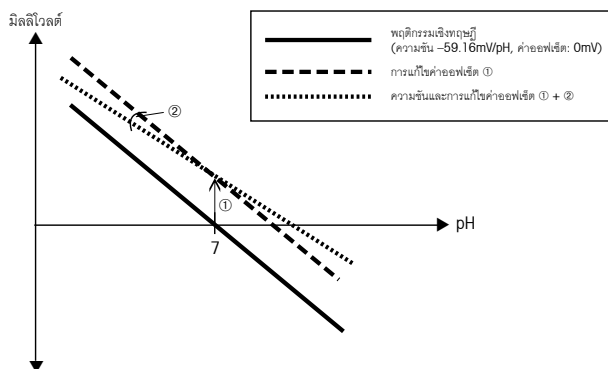
$$E = E_0 + 2.3RT/nF * \log [H_3O^+] = E_0 - 2.3RT/nF * pH$$

$$\text{ความชัน} = 2.3RT/nF$$

$$\text{ค่าออฟเซต} = \text{ควรเป็น } 0 \text{ mV ที่ } pH \text{ 7.00}$$

รูปที่ 12. ความชันและค่าออฟเซตของอิเล็กโทรดวัดค่า pH

จำเป็นต้องสอบเทียบเพื่อปรับค่าความชันและค่าออฟเซตของอิเล็กโทรดเป็นค่าจริงที่ใช้ในระบบการวัดค่าที่ต้องการ เส้นโค้งการสอบเทียบจะหาค่าความสัมพันธ์ของค่า mV ที่วัดได้ของอิเล็กโทรดกับค่า pH ของสารละลายที่วัดค่า



รูปที่ 13. ความสัมพันธ์ระหว่างค่า mV ที่วัดได้โดยอิเล็กโทรดวัดค่า pH และค่า pH ในตัวอย่าง เส้นโค้งที่แสดงเป็นพฤติกรรมเชิงทฤษฎี สำหรับพฤติกรรมขดเซคค่าออฟเซตและพฤติกรรมขดเซคค่าความชันและค่าออฟเซต

เนื่องจากอิเล็กโทรดถูกกำหนดคุณสมบัติโดยจุดศูนย์และค่าความชัน ขอแนะนำให้ทำการสอบเทียบอย่างน้อยสองจุดเพื่อการวัดค่าที่เชื่อถือได้และความแม่นยำที่ดีกว่า เมื่อทำการวัดค่าผ่านช่วงที่กว้างของค่า pH ขอแนะนำให้วัดค่าจุดสอบเทียบอย่างน้อย 3 จุด มีเตอร์วัดค่า pH ส่วนใหญ่สามารถทำการสอบเทียบได้ 3–5 จุด สิ่งสำคัญคือควรวัดตัวอย่างภายในช่วงการสอบเทียบที่เลือก

ในการสอบเทียบอิเล็กโทรด มีเตอร์วัดค่า pH ส่วนใหญ่จะขอให้คุณป้อนชนิดของบัฟเฟอร์ที่จะใช้ มีผู้ผลิตสารละลายบัฟเฟอร์หลายราย และข้อกำหนดของแต่ละแบรนด์ที่นิยมใช้โดยทั่วไปมีตั้งโปรแกรมให้มาเป็นตารางในมิเตอร์วัดค่า pH แล้วตารางนี้รวบรวมกลุ่มบัฟเฟอร์ในช่วงค่าอุณหภูมิต่าง ๆ วิธีนี้สามารถเลือกทั้งกลุ่มเพียงครั้งเดียวเพื่อพิจารณาบัฟเฟอร์แต่ละตัวที่ใช้ในการสอบเทียบ ตารางสำหรับกลุ่มบัฟเฟอร์ METTLER TOLEDO มีอยู่ในภาคผนวก 5.1 หากไม่ใช่เซ็นเซอร์อุณหภูมิภายในหรือภายนอก ตรวจสอบให้แน่ใจว่าคุณได้ทำการสอบเทียบและวัดค่าที่อุณหภูมิเดียวกัน ในกรณีนี้ จำไว้ว่าต้องป้อนค่าอุณหภูมิด้วยตนเองเพื่อให้เครื่องวัดค่าทำการแก้ไขอุณหภูมิบัฟเฟอร์

บัฟเฟอร์ที่ใช้ในการสอบเทียบเป็นสารละลายที่มีความถูกต้องที่ให้ค่าที่รับรองและแม่นยำ เพื่อให้สารละลายบัฟเฟอร์ใช้งานได้อย่างเหมาะสมในการสอบเทียบและใช้งานได้นานที่สุดหลังเปิด ขอแนะนำให้ปฏิบัติตามแนวปฏิบัติต่อไปนี้:

- จัดบันทึกวันที่เปิดใช้ขวดสารละลายบัฟเฟอร์ครั้งแรก
- ปิดขวดสารละลายบัฟเฟอร์ให้สนิทตลอดเวลาและใช้บัฟเฟอร์ที่เทออกแล้วทันที
- ห้ามเทบัฟเฟอร์ที่ใช้แล้วคืนกลับในขวดเดิมหรือผสมสารละลายมาตรฐานในการสอบเทียบจากผู้ผลิตที่แตกต่างกัน
- ตรวจสอบว่าไม่มีการปนเปื้อนในขวดสารละลายบัฟเฟอร์และซีลปิดขวดให้สนิทเสมอ

- จัดเก็บสารละลายมาตรฐานในการสอบเทียบที่อุณหภูมิบรรยากาศ
- ห้ามจัดเก็บขวดหรือสารละลายบัฟเฟอร์ในจุดที่แสงแดดส่องโดยตรง
- ทำความสะอาดอิเล็กโทรดก่อนการสอบเทียบ และห้ามสอบเทียบโดยตรงในขวดเดิมของสารละลายบัฟเฟอร์
- ห้ามใช้สารละลายมาตรฐานการสอบเทียบที่เกินวันหมดอายุหรือคาดว่าจะมีการปนเปื้อน
- เปลี่ยนขวดใหม่ของสารละลายบัฟเฟอร์หลังจากหมดอายุแล้ว

ทำการสอบเทียบซ้ำเสมอหลังจากทำความสะอาดอิเล็กโทรด หลังบำรุงรักษาอิเล็กโทรด การสร้างผิวใหม่หรือการเก็บรักษาอิเล็กโทรดไว้เป็นเวลานาน เนื่องจากปัจจัยทั้งหมดนี้ส่งผลต่อค่าศักย์ของอิเล็กโทรดวัดค่า pH

c) อิเล็กโทรดวัดค่า pH

อิเล็กโทรดวัดค่า pH มีบทบาทสำคัญอย่างมากในการหาค่า pH ที่ถูกต้อง เนื่องจากเป็นเครื่องมือวัดค่า pH ที่แท้จริง ด้วยเหตุนี้ การบำรุงรักษาอิเล็กโทรดจึงสำคัญมาก เพื่อยืดอายุการใช้งานอิเล็กโทรดและเพื่อให้ได้ผลลัพธ์ที่ดีที่สุด

หากอิเล็กโทรดไม่สะอาดหลังใช้งานหรือไม่ใช้งานเป็นเวลานาน ความถูกต้องและความแม่นยำในการวัดค่าของทั้งระบบจะลดลง ซึ่งสังเกตได้เมื่อความชันของอิเล็กโทรดลดลงต่อเนื่อง

เมื่อค่าความชันลดลงต่ำกว่า 50 mV ในช่วงสิบ (สัมประสิทธิ์ความชัน 85 %) หรือค่าออฟเซตที่จุดศูนย์เกิน ± 30 mV การปรับสภาพใหม่อาจทำให้อิเล็กโทรดกลับไปสู่ระดับประสิทธิภาพที่คาดหวัง แต่การเปลี่ยนแปลงอิเล็กโทรดอาจจำเป็นเพื่อให้มั่นใจว่าการวัดค่า pH ถูกต้อง

อย่างไรก็ดี ไม่เฉพาะแต่การบำรุงรักษาที่ไม่ดีเท่านั้น แต่ยังรวมถึงปัจจัยอื่นๆ เช่น การอุดตันจุดเชื่อมต่ออ้างอิง การสูญเสียอิเล็กโทรไลต์ การปนเปื้อนหลอดแก้ว และการใช้บัฟเฟอร์การสอบเทียบไม่ถูกต้อง ล้วนมีส่วนทำให้ค่าความชันและประสิทธิภาพลดลง

รายละเอียดการบำรุงรักษาอิเล็กโทรดอย่างละเอียดมีอยู่ในบทที่ 2

นอกจากนี้อุณหภูมิยังเป็นปัจจัยสำคัญสำหรับอิเล็กโทรด ค่าศักย์อิเล็กโทรดที่วัดในตัวอย่างส่วนหนึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของตัวอย่าง เนื่องจากเป็นผลกระทบเชิงเส้นที่ทราบ จึงสามารถชดเชยได้ อย่างไรก็ตาม ปัญหาเกิดขึ้นเมื่อมีความลาดชันอุณหภูมิระหว่างอิเล็กโทรดและตัวอย่าง ซึ่งทำให้การวัดค่า pH เบี่ยงเบนจนกว่าอุณหภูมิของอิเล็กโทรดและตัวอย่างจะเท่ากัน จึงจะอ่านค่าได้เสถียร หากไม่ทราบถึงอุณหภูมิที่แตกต่างกัน อาจส่งผลให้การวัดค่าไม่เสถียร หรือหากไม่ได้สังเกตความไม่เสถียร อาจทำการวัดค่า pH แบบไม่สมดุล

d) ความถูกต้องในการวัดค่าที่คาดหวัง

ความถูกต้องในการวัดขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ เช่น ความถูกต้องของบัฟเฟอร์ที่ใช้ในการ

สอบเทียบ มีการใช้การชดเชยอุณหภูมิหรือไม่ ใช้อิเล็กโทรดเหมาะสมสำหรับตัวอย่างที่วัดค่าหรือไม่ มีเวลาเพียงพอที่อิเล็กโทรดจะปรับสมดุลหรือไม่ และจุดสิ้นสุด/จุดการวัดที่ใช้ในเครื่องวัดค่าถูกต้องหรือไม่ และปัจจัยอื่นๆ เมื่อวัดค่าอย่างระมัดระวัง ค่าที่ได้ควรถูกต้องที่ระดับ ± 0.05 pH หน่วย

คู่มือการวัดค่า pH แบบทีละขั้นตอน

คู่มือแบบทีละขั้นตอนกำหนดว่ามีการใช้อิเล็กโทรดวัดค่า pH แบบรวม หากใช้อิเล็กโทรดวัดค่า pH แบบแยกและอิเล็กโทรดอ้างอิง ตรวจสอบให้แน่ใจว่าคุณได้ใช้อิเล็กโทรดในสารละลายเดียวกันระหว่างการวัดค่า ตรวจสอบว่าอิเล็กโทรดทั้งสองเชื่อมต่อกับมิเตอร์วัดค่า pH

การเตรียมการ

- 1) เลือกอิเล็กโทรดวัดค่า pH ที่ถูกต้องสำหรับตัวอย่างของคุณ (ดูบทที่ 2)
- 2) เชื่อมต่ออิเล็กโทรดและเซ็นเซอร์อุณหภูมิเข้ากับมิเตอร์วัดค่า pH

การสอบเทียบ

- 3) เปิดมิเตอร์วัดค่า pH และเลือกกลุ่มบัฟเฟอร์ที่ถูกต้องหรือค่าบัฟเฟอร์สำหรับการสอบเทียบ
- 4) ตั้งค่าเครื่องวัดค่าเป็นการแก้ไขอุณหภูมิด้วยตนเองหากไม่ได้ติดตั้งหัววัดอุณหภูมิ
- 5) เลือกอุณหภูมิที่ถูกต้องสำหรับบัฟเฟอร์หากไม่มีการแก้ไขอุณหภูมิโดยอัตโนมัติ
- 6) เตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ที่ใช้ในการสอบเทียบโดยเทสารละลายในปริมาณที่เพียงพอในบีกเกอร์ที่สะอาด
- 7) ตรวจสอบว่าใช้สารละลายบัฟเฟอร์ตามลำดับที่ถูกต้องในการสอบเทียบ เว้นแต่ว่ามิเตอร์วัดค่า pH จะมีการรับรู้บัฟเฟอร์อัตโนมัติ (มิเตอร์วัดค่า pH ของ METTLER TOLEDO ทั้งหมดมีการรับรู้บัฟเฟอร์อัตโนมัติ)
- 8) นำอิเล็กโทรดออกจากตัวยึดและตรวจสอบด้วยสายตาเพื่อดูว่าเกิดปัญหาที่เห็นได้ชัดเจนกับอิเล็กโทรดหรือไม่ ตรวจสอบว่าคุณได้เปิดรูเติมอิเล็กโทรไลต์เพื่อให้มั่นใจว่าแรงดันในอิเล็กโทรดไม่เพิ่มขึ้นหรือลดลง และตรวจสอบว่าอิเล็กโทรไลต์ไหลเข้าในตัวอย่างช้าๆ
- 9) ล้างอิเล็กโทรดด้วยน้ำกลั่นหรือน้ำขัดไอออน
- 10) ใช้สารละลายบัฟเฟอร์แรก คนเบาๆ และแช่อิเล็กโทรด
- 11) กดปุ่มสอบเทียบ (หรือเทียบเท่า) ที่มีเตอร์วัดค่า pH
- 12) รอจนกว่าการวัดค่าจะเสถียร เครื่องมือวัดของ METTLER TOLEDO มีอัลกอริทึมปลายทางอัตโนมัติซึ่งจะหยุดการทำงานโดยอัตโนมัติทันทีที่ค่าเสถียร
- 13) นำอิเล็กโทรดออกจากสารละลายบัฟเฟอร์และล้างอิเล็กโทรด
- 14) เทสารละลายบัฟเฟอร์ที่สอง คนเบาๆ และแช่อิเล็กโทรด
- 15) กดปุ่มสอบเทียบ (หรือเทียบเท่า) ที่มีเตอร์วัดค่า pH
- 16) รอจนกระทั่งการวัดถึงจุดสิ้นสุด

- 17) นำอิลเล็กไทรดออกจากสารละลายบัฟเฟอร์และล้างอิลเล็กไทรด
- 18) สำหรับจุดการสอบเทียบที่สาม ทำซ้ำขั้นตอนที่ 8 – 11 หากการสอบเทียบเสร็จสมบูรณ์ สิ้นสุดขั้นตอนการสอบเทียบที่มีเตอร์วัดค่า pH โดยกดปุ่มที่เหมาะสม
- 19) นำอิลเล็กไทรดออกจากสารละลายบัฟเฟอร์ ล้างอิลเล็กไทรดและจัดเก็บในตู้เย็น
- 20) ทบทวนผลลัพธ์การสอบเทียบในเครื่องวัดค่า
- 21) บันทึกผลลัพธ์หากผลลัพธ์เป็นที่ยอมรับ

การวัด

- 22) เทสารละลายตัวอย่างในปริมาณที่เพียงพอเข้าในบีกเกอร์วัดค่าเพื่อให้ระดับของตัวอย่างอยู่สูงกว่าหัวต่ออิลเล็กไทรด
- 23) ตรวจสอบว่าทราบอุณหภูมิของตัวอย่าง หรือมีการวัดค่าระหว่างการหาค่า pH โดยใช้เซ็นเซอร์วัดอุณหภูมิภายในหรือภายนอก
- 24) คนตัวอย่างเบาๆ และจุ่มอิลเล็กไทรดวัดค่า pH ในสารละลาย
- 25) หากอุณหภูมิของตัวอย่างและอิลเล็กไทรดแตกต่างกันมาก ตรวจสอบว่าการเบี่ยงเบนการวัดค่าที่เกิดจากค่าความชันอุณหภูมิหยุดแล้วก่อนวัดค่า pH
- 26) กดปุ่มวัดค่าที่มีเตอร์วัดค่า pH และรอจนกว่าจะถึงจุดสิ้นสุดที่เสถียร
- 27) นำอิลเล็กไทรดออกจากสารละลายและล้างด้วยน้ำกลั่นหรือน้ำขจัดไอออน
- 28) สำหรับตัวอย่างอื่นๆ ให้ทำซ้ำขั้นตอน 1–6 จนกว่าจะวัดค่าตัวอย่างทั้งหมด
- 29) หลังการวัด ล้างอิลเล็กไทรดด้วยน้ำกลั่นหรือน้ำขจัดไอออน และจัดเก็บในฝาเปียกที่เต็มไปด้วยอิลเล็กไทรดไล่ต้างอิง

2. การเลือกใช้งานและการจัดการอิเล็กโทรด

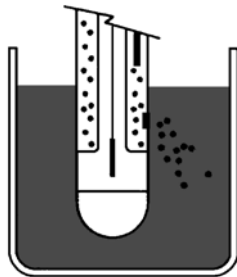
เพื่อการวัดค่า pH ที่ถูกต้องที่สุด ต้องเลือกอิเล็กโทรดที่เหมาะสมก่อน เกณฑ์พิจารณาที่สำคัญที่สุดคือ: องค์ประกอบทางเคมี ความเป็นเนื้อเดียวกัน อุณหภูมิ ช่วงค่า pH และขนาดภาชนะ (ข้อจำกัดความยาวและความกว้าง) การเลือกใช้งานมีความสำคัญพิเศษอย่างยิ่งสำหรับตัวอย่างที่มีความหนืด ไม่ละลายในน้ำ การนำไฟฟ้าต่ำ มีโปรตีนสูง ซึ่งอิเล็กโทรดแก้วที่ใช้งานโดยทั่วไปอาจเกิดความผิดพลาดได้ง่าย เวลาตอบสนองและความถูกต้องของอิเล็กโทรดขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย การวัดค่าในสารละลายที่มีค่า pH และอุณหภูมิสูงมาก หรือมีการนำไฟฟ้าต่ำ อาจใช้เวลานานกว่าสารละลายในน้ำที่อุณหภูมิห้องที่มีค่า pH เป็นกลาง ความสำคัญของชนิดตัวอย่างที่แตกต่างกันอธิบายไว้ด้านล่างโดยการใช้ลักษณะของอิเล็กโทรดที่แตกต่างกันเป็นจุดเริ่มต้นอีกครั้ง อิเล็กโทรดวัดค่า pH แบบรวมโดยส่วนใหญ่มีอธิบายอยู่ในบทนี้

2.1. หัวต่อประเภทต่างๆ

ด) จุดเชื่อมต่อเซรามิก

ช่องเปิดที่มีชิ้นส่วนอ้างอิงของอิเล็กโทรดวัดค่า pH ที่ใช้สัมผัสกับตัวอย่างมีหลายรูปแบบ ซึ่งพัฒนาขึ้นตามเวลาเนื่องจากความต้องการใช้งานอิเล็กโทรดที่แตกต่างกัน เมื่อวัดค่าตัวอย่างที่หลากหลาย จุดเชื่อมต่อ 'มาตรฐาน' เป็นจุดเชื่อมต่อที่ใช้งานง่ายที่สุดและเรียกว่าจุดเชื่อมต่อเซรามิก ซึ่งประกอบด้วยชิ้นส่วนที่มีรูพรุนของเซรามิก ซึ่งถูกกดผ่านแกนแก้วของอิเล็กโทรด วัสดุเซรามิกที่มีรูพรุนนี้ยอมให้อิเล็กโทรไลต์ไหลออกจากอิเล็กโทรดช้าๆ แต่ไม่ไหลออกอิสระ

หัวต่อนี้เหมาะอย่างยิ่งสำหรับการวัดค่ามาตรฐานในสารละลายในน้ำ **METTLER TOLEDO InLab® Routine Pro** เป็นตัวอย่างของอิเล็กโทรดดังกล่าว ภาพแผนผังหลักการทำงานของจุดเชื่อมต่อนี้แสดงไว้ด้านล่างในรูปที่ 14



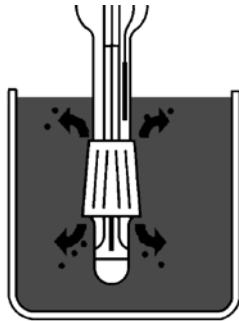
รูปที่ 14. อิเล็กโทรดที่มีจุดเชื่อมต่อเซรามิก

ถึงแม้ว่าจุดเชื่อมต่อนี้จะได้รับความนิยมสูงเนื่องจากการใช้งานกับสารละลายในน้ำได้ง่าย แต่มีข้อเสียหลักประการหนึ่ง เนื่องจากโครงสร้างที่มีรูพรุนของจุดเชื่อมต่อทำให้ตัวอย่างอุดตันหัวต่อได้ง่าย โดยเฉพาะถ้าตัวอย่างมีความหนืดหรือแขวนลอย บางครั้งต้องระมัดระวังเมื่อใช้ตัวอย่างที่ละลายในน้ำ เช่น ตัวอย่างที่มีความเข้มข้นสูง โปรตีนสูง เนื่องจากโปรตีนอาจตกตะกอนภายในจุดเชื่อมต่อที่มีรูพรุนเมื่อสัมผัสกับ

อิเล็กโทรไลต์อ้างอิง บ่อยครั้งคือ KCl ปฏิกริยานี้จะทำให้โครงสร้างที่มีรูพรุนถูกเติมด้วยโปรตีนสะสมอุดตันหัวต่อและทำให้อิเล็กโทรดใช้งานไม่ได้ ไม่สามารถวัดค่าได้ หากอิเล็กโทรไลต์ไม่สามารถไหลผ่านได้อิสระเนื่องจากค่าศักย์อ้างอิงไม่เสถียร ปัญหาเดียวกันนี้ยังเกิดขึ้นได้หากอิเล็กโทรไลต์ภายในมีปฏิกริยากับสารละลายตัวอย่างที่ถูกวัดค่า และสารทั้งสองชนิดผสมกันในจุดเชื่อมต่อ ปฏิกริยานี้อาจสร้างตะกอนที่อาจอุดตันจุดเชื่อมต่อ เช่น ใช้อิเล็กโทรไลต์ KCl ที่อิ่มตัวกับ AgCl กับตัวอย่างที่มีซิลิเฟต ซิลเวอร์และซิลิเฟตทำปฏิกริยาเพื่อสร้าง Ag₂S ซึ่งอุดตันจุดเชื่อมต่อเซรามิก

b) จุดเชื่อมต่อแบบปลอกสวม

จุดเชื่อมต่อเซรามิกมีขีดจำกัด และไม่เหมาะสำหรับตัวอย่างที่ยาก จุดเชื่อมต่ออื่น ๆ จำนวนมากได้รับการพัฒนาขึ้นเพื่ออำนวยความสะดวกในการวัดค่าตัวอย่างเหล่านี้ ปัญหาที่จุดเชื่อมต่อเซรามิกพบในตัวอย่างที่มีความหนืดหรือการแขวนลอยสามารถแก้ไขได้ด้วยจุดเชื่อมต่อขนาดใหญ่ที่ไม่สามารถอุดตันได้ง่ายและทำความสะอาดได้ง่าย จุดเชื่อมต่อชนิดนี้คือ จุดเชื่อมต่อแบบปลอกสวม จุดเชื่อมต่อนี้ประกอบด้วยแกนอิเล็กโทรดพร้อมชิ้นส่วนแก้วราวด์ซึ่งสามารถเลื่อนปลอกแก้วหรือพลาสติกได้อิเล็กโทรไลต์ออกมาจากอิเล็กโทรดผ่านรูที่คลุมปิดด้วยปลอกแก้วหรือพลาสติกที่ต่อลงดิน สามารถดึงปลอกออกมาหรือน้อยได้อย่างปลอดภัยที่ชิ้นส่วนแก้วของเพลาทที่ต่อลงดิน เพื่อปรับการไหลของอิเล็กโทรไลต์นอกชิ้นส่วนอ้างอิง ภาพประกอบจุดเชื่อมต่อแก้วราวด์มีอยู่ในรูปที่ 15 ตัวอย่างเช่น METTLER TOLEDO มีอิเล็กโทรดจุดเชื่อมต่อแบบปลอกสวม **InLab® Science** ข้อดีของจุดเชื่อมต่อชนิดนี้คือ การไหลของอิเล็กโทรไลต์เร็วกว่าเมื่อใช้จุดเชื่อมต่อเซรามิก ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อตัวอย่างอื่น ๆ เช่น สารที่ไม่มีไอออน นอกจากนี้ การทำความสะอาดจุดเชื่อมต่อชนิดนี้ยังทำได้ง่ายมาก เนื่องจากสามารถยกปลอกสวมออกได้ทั้งหมด และสามารถกำจัดสิ่งสกปรกทั้งหมดออกจากจุดเชื่อมต่อโดยใช้น้ำปราศจากไอออนหรือใช้ทิชชูเช็ดทำความสะอาด (โดยไม่ต้องสัมผัสกับเมมเบรนวัดค่า pH!) การไหลของอิเล็กโทรไลต์แรงขึ้นทำให้จุดเชื่อมต่อ ‘ทำความสะอาดตัวเอง’ ได้ทั้งหมด



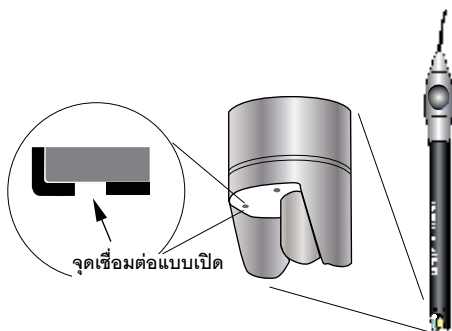
รูปที่ 15. ภาพอิเล็กโทรดที่มีจุดเชื่อมต่อแบบปิดกั้น

การใช้งานหลักสำหรับจุดเชื่อมต่อนี้อยู่ในพื้นที่ที่ต้องการการไหลของอิเล็กโทรไลต์ที่รวดเร็วและต้องใช้จุดเชื่อมต่อต้านทานการอุดตันเพื่อวัดค่า pH ที่ถูกต้อง การไหลของไอออนที่รวดเร็วเป็นประโยชน์ในสารที่มีความเข้มข้นของไอออนต่ำ สารนี้ถือได้ว่าไม่มีไอออนแล้วหรือไอออนน้อยและมีการนำไฟฟ้าต่ำมาก ทั้งนี้เนื่องจากความต้านทานเพิ่มขึ้นที่จุดเชื่อมต่อและทำให้เกิดปัญหาการสัมผัสระหว่างอิเล็กโทรไลต์อ้างอิงและสารละลายที่วัดค่าเพื่อให้ได้สัญญาณที่เสถียรมาก อย่างไรก็ตาม ปัญหาที่แก้ไขได้โดยใช้จุดเชื่อมต่อแก้วกรวดกลม ซึ่งจะสร้างหน้าสัมผัสระหว่างอิเล็กโทรไลต์อ้างอิงและสารละลายที่วัดค่า สารที่ปราศจากไอออนวัดค่าได้ยากแต่ด้วยวิธีนี้อธิบายในตอนท้ายในบทนี้

อันที่จริงจุดเชื่อมต่อสามารถทำความสะอาดได้ง่าย และต้านทานการอุดตันได้มากกว่า และใช้ได้กับตัวอย่างที่มีความหนืดมาก เช่น น้ำมัน สารแขวนลอย และอิมัลชัน เช่น นม อิเล็กโทรดสามารถใช้งานได้นานโดยไม่ต้องทำความสะอาดหรือทำความสะอาดได้ง่ายกว่า พื้นที่สัมผัสของหัวต่อที่ใหญ่กว่าเป็นประโยชน์ต่อตัวอย่างที่มีน้ำมัน เนื่องจากช่วยแก้ไขปัญหาคือความเข้มข้นของไอออนต่ำที่มักเกิดขึ้นในตัวอย่างน้ำมัน

c) จุดเชื่อมต่อแบบเปิด

จุดเชื่อมต่อชนิดนี้เป็นจุดเชื่อมต่อแบบเปิด อิเล็กโทรดอ้างอิงนี้จะเปิดรับสภาพแวดล้อม และสัมผัสระหว่างอิเล็กโทรไลต์อ้างอิงและสารละลายตัวอย่างทั้งหมด ซึ่งทำได้ด้วยอิเล็กโทรไลต์อ้างอิงโพลิเมอร์สถานะของแข็งเท่านั้น แผนผังโครงสร้างหัวต่อนี้มีแสดงไว้ด้านล่าง

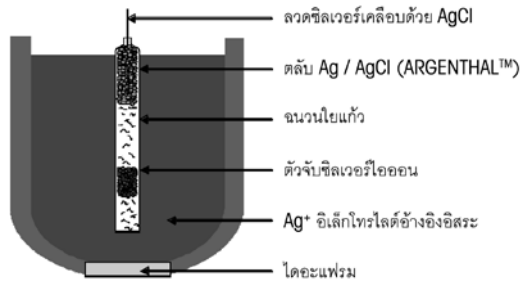


รูปที่ 16. ตัวอย่างอิเล็กโทรดที่มีจุดเชื่อมต่อแบบเปิด

ข้อดีที่สุดของจุดเชื่อมต่อนี้คือ เปิดทั้งหมดทำให้จุดตันน้อย จุดเชื่อมต่อแบบเปิดสามารถจัดการกับตัวอย่างที่มีความสกปรกมากได้ดีและให้การวัดค่าที่คงที่สม่ำเสมอ ข้อเสียของอิเล็กโทรดไลต์อ้างอิงสถานะของแข็งที่ใช้กับจุดเชื่อมต่อแบบเปิดนี้คือ เวลาทำปฏิกิริยาช้ากว่าและการไหลของอิเล็กโทรไลต์ต่ำ ซึ่งหมายความว่าตัวอย่างที่วัดค่าต้องมีความเข้มข้นของไอออนเพียงพอ การวัดค่าจึงจะเสถียร อย่างไรก็ตาม อิเล็กโทรดนี้เหมาะสำหรับตัวอย่างส่วนใหญ่และมีความทนทานมาก

2.2. ระบบอ้างอิงและอิเล็กโทรไลต์

ในบรรดาแบบอ้างอิงทั้งหมดที่พัฒนาขึ้นสำหรับชิ้นส่วนอ้างอิง มีเพียงไม่กี่ระบบที่มีความสำคัญในเชิงปฏิบัติ ซึ่งได้แก่ ระบบซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ระบบไฮโอดีน/ไฮโอไดต์และระบบปรอท/คาโลเมล และการนำไปประยุกต์ใช้งาน อย่างไรก็ตาม ในด้านสิ่งแวดล้อม อิเล็กโทรดอ้างอิงคาโลเมลไม่นิยมใช้อีกต่อไป ในที่นี่เราจะอธิบายเฉพาะระบบอ้างอิงที่สำคัญ นั่นคือ ระบบซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ค่าศักย์ของระบบอิเล็กโทรดอ้างอิงกำหนดโดยอิเล็กโทรไลต์อ้างอิง และชิ้นส่วนอ้างอิง (ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์) โครงสร้างเดิมของระบบอ้างอิงนี้คือ ลวดซิลเวอร์เคลือบด้วย AgCl สำหรับระบบอ้างอิง Ag/AgCl รุ่นนี้ สิ่งสำคัญคือ อิเล็กโทรไลต์อ้างอิงมีความเข้มข้นของ AgCl สูงมาก (อิ่มตัว) เพื่อให้ลดชิ้นส่วนอ้างอิงไม่ได้รับความเสียหายจาก AgCl หากมีปัญหานี้เกิดขึ้น ชิ้นส่วนอ้างอิงจะหยุดทำงาน ชิ้นส่วนอ้างอิงชนิดนี้ได้รับการปรับปรุงใหม่ด้วยการพัฒนาชิ้นส่วนอ้างอิง ARGENTHAL™ ชิ้นส่วนอ้างอิง ARGENTHAL™ ประกอบด้วยตัลลัมเล็ก ๆ ที่เต็มไปด้วยอนุภาค AgCl ที่มีซิลเวอร์ไอออนสำหรับทำปฏิกิริยาทางเคมีที่ลวดนำตัลลัมนี้ มี AgCl เพียงพอสำหรับใช้งานได้ตลอดอายุการใช้งานของอิเล็กโทรด



รูปที่ 17. แผนผังโครงสร้างระบบอ้างอิง ARGENTHAL™

การเลือกใช้อิเล็กโทรไลต์อ้างอิงขึ้นอยู่กับระบบอ้างอิงและตัวอย่างที่ใช้ ขณะที่ระบบอ้างอิงอาจเป็นลวดซิลเวอร์แบบเดิมหรือเป็น ARGENTHAL™ สามารถแบ่งตัวอย่างออกเป็นสองคลาสที่เรียกว่า เมตริกซ์ละลายในน้ำและไม่ละลายในน้ำ สำหรับสารละลายที่ละลายในน้ำและไม่ละลายในน้ำ สิ่งสำคัญคือ อิเล็กโทรไลต์อ้างอิงมีไอออนเพียงพอที่จะทำให้ระบบอ้างอิงทำงานได้ดี ตามหลักการ เกลือที่ใช้ในการสร้างไอออนนี้ในอิเล็กโทรไลต์อ้างอิงละลายน้ำได้ดีในตัวทำละลาย มีค่า pH เป็นกลาง (เพื่อไม่ให้ส่งผลต่อการวัดเมื่อมีการไหลออกของอิเล็กโทรด) และไม่ตกตะกอนโดยทำปฏิกิริยากับไอออนอื่น ๆ ที่มีอยู่ในตัวอย่างหรือบัฟเฟอร์ KCl ตรงตามข้อกำหนดนี้ สำหรับใช้กับสารละลายในน้ำและ LiCl เหมาะที่สุดสำหรับใช้กับสารละลายที่ไม่ละลายในน้ำ

ระบบอ้างอิง Ag/AgCl เดิมต้องมีอิเล็กโทรไลต์ที่อิ่มตัวด้วย AgCl เพื่อให้ลวดนำไม่ได้รับความเสียหายจาก AgCl ดังนั้น อิเล็กโทรไลต์อ้างอิงที่เลือกคือ 3 mol/L KCl อิ่มตัวกับ AgCl ข้อเสียของอิเล็กโทรไลต์นี้คือ ซิลเวอร์ไอออนอาจทำปฏิกิริยากับตัวอย่างและตกตะกอนที่ไม่ละลายทำให้เกิดการอุดตันจุดเชื่อมต่อ

ระบบอ้างอิง ARGENTHAL™ มีตลับที่เติมเม็ด AgCl ที่ทำให้มี AgCl คงที่ ตลับนี้มี AgCl เพียงพอสำหรับใช้งานได้ตลอดอายุการใช้งานของอิเล็กโทรด โดยทั่วไป ระบบ ARGENTHAL™ นี้มาพร้อมกับตัวกั้นซิลเวอร์ไอออนที่จะหยุดไม่ให้ซิลเวอร์ไอออนผ่านเข้าไปในอิเล็กโทรไลต์ ข้อดีของคุณสมบัตินี้ของระบบอ้างอิง ARGENTHAL™ คือ สามารถใช้ 3 mol/L KCl มาตรฐานเป็นอิเล็กโทรไลต์อ้างอิงแทน 3 mol/L KCl อิ่มตัวกับ AgCl รวมกับตัวจับซิลเวอร์ไอออน ซึ่งจะทำให้ไม่มีไอออน Ag⁺ อิสระในอิเล็กโทรไลต์ที่อาจทำให้เกิดตะกอนหลังทำปฏิกิริยากับตัวอย่าง

การแยกเฟสในพื้นที่สัมผัสระหว่างอิเล็กโทรไลต์กับสารละลายตัวอย่างที่ห้วนอาจทำให้สัญญาณไม่เสถียร แนะนำให้ใช้น้ำขจัดไอออนเป็นตัวทำละลายสำหรับอิเล็กโทรไลต์อ้างอิงในตัวกลางที่ละลายในน้ำ และใช้เทานอลหรือกรดอะซิติกเป็นตัวทำละลายสำหรับระบบที่ไม่ละลายในน้ำ

ภาพรวมสรุปของระบบอ้างอิง/อิเล็กโทรไลต์มีดังนี้:

อิเล็กโทรไลต์สำหรับตัวอย่างที่ละลายในน้ำ		อิเล็กโทรไลต์สำหรับตัวอย่างที่ไม่ละลายในน้ำ
ARGENTHAL™	แบบเดิม	ARGENTHAL™
3 mol/L KCl + H ₂ O	3 mol/L KCl + AgCl + H ₂ O	LiCl + เอทานอล/ LiCl + กรดอะซิติก

รูปที่ 18. ภาพรวมอิเล็กโทรไลต์อ้างอิงที่ใช้

นอกจากอิเล็กโทรไลต์ของเหลวข้างต้น ยังมีอิเล็กโทรไลต์โพลิเมอร์แบบเจลและแบบของแข็งด้วย ไม่สามารถเติมอิเล็กโทรดที่มากับอิเล็กโทรไลต์นี้ได้ เวลาตอบสนองของอิเล็กโทรดขึ้นอยู่กับชนิดของอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ อิเล็กโทรดอิเล็กโทรไลต์ของเหลวใช้เวลาตอบสนองเร็วมาก และให้การวัดค่าที่ถูกต้องที่สุด อิเล็กโทรดอิเล็กโทรไลต์โพลิเมอร์แบบเจลและของแข็ง ใช้เวลาตอบสนองนานกว่า แต่ไม่ต้องบำรุงรักษา

2.3. ชนิดแก้วเมมเบรน และรูปทรงเมมเบรน

เมมเบรนแก้ววัดค่า pH ของอิเล็กโทรดมีรูปทรงและคุณสมบัติแตกต่างกันมากมายขึ้นอยู่กับการใช้งานอิเล็กโทรดที่ต้องการ เกณฑ์การเลือกคือ ความสม่ำเสมอของตัวอย่าง ปริมาณและอุณหภูมิ ช่วงการวัดที่ต้องการและความเข้มข้นของไอออนที่มีอยู่ในตัวอย่าง

คุณสมบัติที่ชัดเจนที่สุดคือ รูปทรงของเมมเบรนและในรูปที่ 19 แสดงการเลือกรูปทรงเมมเบรนพร้อมคุณสมบัติและการใช้งานที่แนะนำ



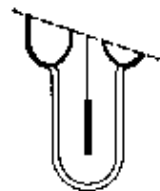
วงกลม

สำหรับตัวอย่างที่มี
อุณหภูมิต่ำ:
ด้านทานต่อการหดตัว



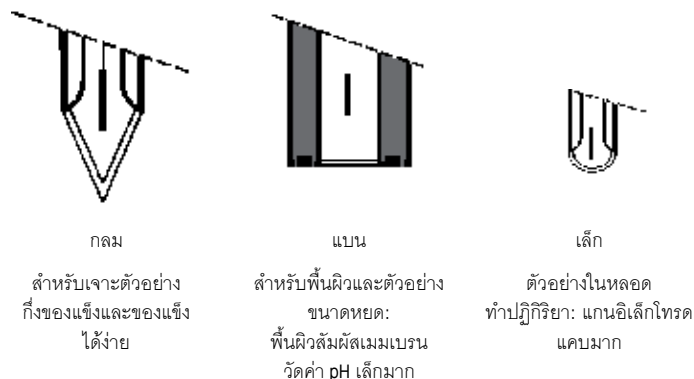
ครึ่งวงกลม

ปริมาณตัวอย่างน้อย:
เมมเบรนวัดค่า
pH ที่ได้ภาชนะ



กระบอก

เมมเบรนที่มีความไวสูง:
พื้นผิวใหญ่
ความต้านทานต่ำ



รูปที่ 19. เมมเบรนวัดค่า pH รูปทรงต่าง ๆ

แก้วเมมเบรนมีความสำคัญต่อคุณสมบัติการวัดค่าของอิเล็กโทรดด้วย ตารางด้านล่าง
แสดงภาพรวมแก้วเมมเบรนวัดค่า pH ชนิดต่างๆ ของ METTLER TOLEDO

ชนิดของแก้วเมมเบรน	คุณสมบัติ/ตัวอย่าง
HA – แก้วที่มีตัวสูง	สำหรับอุณหภูมิสูงและค่า pH สูง: ข้อผิดพลาดต่างต่ำมาก
LoT – แก้วอุณหภูมิต่ำ	สำหรับอุณหภูมิต่ำและความเข้มข้น ไอออนต่ำ: แก้วต้านทานต่ำ
A41	สำหรับอุณหภูมิสูง; ต้านทานสารเคมี
U – แก้วเนกประสงค์	สำหรับการใช้งานมาตรฐาน
HF – แก้วต้านทานกรดไฮโดรฟลูออริก	สำหรับตัวอย่างที่มีกรดไฮโดรฟลูออริก (สูงสุด 1 g/L)
Na – แก้วที่ไวต่อโซเดียม	ใช้กับโซเดียมที่ตรวจจับอิเล็กโทรด: แก้วที่มี โซเดียม

อิเล็กโทรดแก้วเมมเบรน HF ทนทานต่อสารละลายมากกว่าด้วยกรดไฮโดรฟลูออริก
และดีกว่าอิเล็กโทรดวัดค่า pH มาตรฐาน กรดไฮโดรฟลูออริกที่มีความเข้มข้นสูง
($> 1 \text{ g/L}$) และต่ำกว่า pH 5 จะทำความเสียหายกับแก้วและป้องกันการสร้างชั้น
เจลบนแก้วเมมเบรนวัดค่า pH มาตรฐาน ทำให้การวัดค่าไม่เสถียรและอายุการ
ใช้งานอิเล็กโทรดลดลง

ที่ความเข้มข้นของกรดไฮโดรฟลูออริกสูง ต้องใช้อิเล็กโทรดพลวง เช่น Sb850-SC¹ มีอิเล็กโทรดอ้างอิงพิเศษ (เช่น DX202-SC²)

2.4. อิเล็กโทรดวัดค่า pH ในการใช้งานที่เจาะจง

เราได้เห็นหัวต่อชนิดต่าง ๆ และอิเล็กโทรไลต์และเมมเบรนที่มีอยู่ในอิเล็กโทรดวัดค่า pH เราจะมาดูความสำคัญต่อการวัดค่า pH ในระบบที่แตกต่างกัน

ตัวอย่างแบบง่าย

อิเล็กโทรดวัดค่า pH แบบง่ายเพียงพอสำหรับการวัดค่าเป็นประจำในห้องปฏิบัติการเคมี ซึ่งทดสอบสารละลายเคมีที่ละลายในน้ำจำนวนมาก ข้อดีของอิเล็กโทรดวัดค่า pH อย่างง่ายคือ ใช้งานง่ายและทนทานสูง โดยทั่วไป อิเล็กโทรดเหล่านี้ทำจากแก้ว และมีหัวต่อเซรามิก นอกจากนี้ยังสามารถเติมได้ ซึ่งหมายความว่า คุณสามารถเติมอิเล็กโทรไลต์ได้ ทำให้อิเล็กโทรดสะอาดและยืดอายุการใช้งาน อิเล็กโทรดที่เลือกใช้ในการวัดค่าในห้องปฏิบัติการตัวอย่างแบบง่ายนี้ คือ **InLab® Routine** ที่มีหรือไม่มีเซ็นเซอร์อุณหภูมิ **InLab® Routine Pro** มีเซ็นเซอร์อุณหภูมิในตัวสำหรับวัดค่าอุณหภูมิอัตโนมัติและชดเชยอุณหภูมิระหว่างการวัดค่า

ตัวอย่างที่ซับซ้อนหรือองค์ประกอบที่ไม่ทราบ

การวัดค่า pH ในตัวอย่างที่ซับซ้อนอาจมีความท้าทาย เนื่องจากสิ่งสกปรกในตัวอย่าง อาจส่งผลกระทบต่อค่าการวัดค่าที่ถูกต้อง ตัวอย่างการใช้งานในกลุ่มนี้ เช่น การวัดค่าความเป็นกรดของดิน การควบคุมคุณภาพอาหาร เช่น แองจิ๊ด และการวัดค่าระบบเคมีคอลลอยด์ ความเสี่ยงต่อการอุดตันในตัวอย่างที่มีสูงหากใช้อิเล็กโทรดวัดค่า pH ที่มีหัวต่อเซรามิก ดังนั้นแนะนำให้ใช้อิเล็กโทรดวัดค่า pH ที่มีจุดเชื่อมต่อแบบเปิด เช่น **InLab® Expert** ซึ่งมีอิเล็กโทรไลต์อ้างอิงโพลิเมอร์สถานะของแข็ง อิเล็กโทรดนี้มีรูในเพลลาซึ่งยอมให้มีการสัมผัสโดยตรงระหว่างอิเล็กโทรไลต์กับตัวอย่าง สำหรับการชดเชยอุณหภูมิระหว่างการวัดค่า อาจใช้อิเล็กโทรดที่มีเซ็นเซอร์อุณหภูมิในตัว เช่น **InLab® Expert Pro**

อิมัลชัน

อีกหนึ่งตัวอย่างที่ต้องใช้ความระมัดระวังเป็นพิเศษเมื่อทำการวัดค่า pH คือ อิมัลชัน เช่น สี น้ำมันที่กระจายในน้ำ นมและผลิตภัณฑ์ที่ทำจากนมอื่น ๆ ตัวอย่างเหล่านี้ อาจอุดตันหัวต่อของอิเล็กโทรดวัดค่า pH เมื่อมีการกระจายอิมัลชัน (ส่วน 'ที่ผสม') และอุดตันหัวต่อ นอกเหนือจากนี้อิมัลชันที่อาจเกิดการอุดตันมีขนาดเล็กมาก ดังนั้นจึงไม่จำเป็นต้องวัดค่าด้วยหัวต่อแบบเปิด เนื่องจากอิเล็กโทรดที่มีโพลิเมอร์สถานะของแข็ง ใช้เวลาตอบสนองช้ากว่ามาก เมื่อเทียบกับอิเล็กโทรดที่มีอิเล็กโทรไลต์ของเหลว ดังนั้นแนะนำให้วัดค่าอิมัลชันด้วยอิเล็กโทรดที่มีหัวต่อแบบปิดกั้น หัวต่อแบบปิดกั้น

¹ อิเล็กโทรด Sb850-SC คืออิเล็กโทรดครึ่งเซลล์ METTLER TOLEDO Antimony, 59904435

² อิเล็กโทรด DX202-SC คืออิเล็กโทรดอ้างอิงพลาสติก METTLER TOLEDO, 51109295

ไม่อุดตันง่ายและมีพื้นที่สัมผัสตัวอย่างมาก หากหัวตอเกิดการอุดตัน สามารถทำความสะอาดได้ง่ายโดยถอดปลอกออกจากหัวตอและทำความสะอาดอิเล็กโทรดตัวอย่างอิเล็กโทรดชนิดนี้ คือ **InLab® Science** หรือ **InLab® Science Pro** ซึ่งมีเซ็นเซอร์อุณหภูมิในตัว อิเล็กโทรดที่มีหัวตอแบบปลอกสวมมีพื้นที่สัมผัสระหว่างอิเล็กโทรดไลต์อ้างอิงกับสารละลายตัวอย่างมาก ดังนั้นจึงเหมาะสำหรับตัวอย่างที่ส่งผลให้สัญญาณไม่เสถียร

ตัวอย่างกึ่งของแข็งหรือของแข็ง

โดยทั่วไป อิเล็กโทรดวัดค่า pH มาตรฐานไม่สามารถทนทานต่อแรงดันในการกดลงในตัวอย่างของแข็งได้ จึงต้องใช้อิเล็กโทรดพิเศษที่สามารถแทรกเข้าไปในตัวอย่างไม่เพื่อวัดค่า pH รูปทรงของเมมเบรนมีความสำคัญ เนื่องจากต้องอยู่ในรูปแบบที่มีพื้นที่สัมผัสกับตัวอย่างได้มาก แม้ว่าอิเล็กโทรดจะถูกกดเข้าไปในตัวอย่างไม่ด้วยแรงกด อิเล็กโทรดของ METTLER TOLEDO ที่เหมาะสำหรับการใช้งานประเภทนี้คือ **InLab® Solids** หรือ **InLab® Solids Pro** ขณะจุดวงกลมจะถูกกดเข้าไปในตัวอย่างไม่ รูปทรงเมมเบรนจะทำให้มั่นใจได้ว่ามีการวัดค่าที่ถูกต้อง นอกจากนี้ **InLab® Solids** ยังมีจุดเชื่อมต่อแบบเปิด ซึ่งป้องกันการอุดตันที่หัวตอโดยตัวอย่างของแข็ง (กึ่งของแข็ง) อิเล็กโทรดนี้ใช้ในการควบคุมคุณภาพหรือตรวจสอบกระบวนการผลิตชีสและเนือสด์

พื้นผิวและตัวอย่างขนาดเล็กมาก

บางครั้งอาจจำเป็นต้องวัดค่า pH กับตัวอย่างที่มีปริมาณน้อยมาก การวัดค่าชนิดนี้มีเพียงวิธีเดียวคืออิเล็กโทรดวัดค่า pH แบบแบน อิเล็กโทรดนี้ต้องการพื้นผิวที่สามารถวัดค่า pH ได้เท่านั้น

การใช้งานอิเล็กโทรดชนิดนี้รวมถึงการหาค่า pH บนผิว ระหว่างการตรวจเช็คร่างกาย และการวัดค่า pH ของกระดาษที่จำเป็นสำหรับผู้ผลิตกระดาษที่จัดเก็บเอกสารสำคัญได้นาน

มีการใช้งานอื่นๆ อีกซึ่งตัวอย่างมีปริมาณน้อยมากเพื่อหาค่า pH เช่น การวัดค่า pH ของหยดเลือด ในที่นี้จะวางอิเล็กโทรดวัดค่า pH แบบแบนบนหยดเลือดที่กระจายในตัวอย่างไม่โดยตรงบนพื้นผิวของเมมเบรนแบบแบน การใช้งานอื่นๆ ได้แก่ ตัวอย่างไบโอเคมีที่มีราคาสูงที่มีปริมาณน้อยมาก

อิเล็กโทรดของ METTLER TOLEDO ที่เหมาะสำหรับการใช้งานประเภทนี้ที่สุดคือ **InLab® Surface**

ตัวอย่างขนาดเล็กและภาชนะใส่ตัวอย่างวัดค่าได้ยาก

การใช้งานการวัดค่า pH บางอย่างจำเป็นต้องใช้อิเล็กโทรดที่ต้องการปริมาณตัวอย่างเพียงเล็กน้อยหรือสามารถเข้าถึงภาชนะใส่ตัวอย่างที่วัดค่าได้ยาก เช่น เมื่อวัดค่า pH ในหลอดทดลอง หลอด Eppendorf หรือหลอดตัวอย่าง NMR ทรงแคบ

ภาชนะเหล่านี้มีปริมาณตัวอย่างน้อย จึงต้องใช้อิเล็กโทรดวัดค่า pH ที่เล็กและแคบที่เข้าถึงตัวอย่างได้และวัดค่า pH ได้ ตัวอย่างที่ดีของอิเล็กโทรดที่มีคุณสมบัติเหล่านี้คือ **InLab® Micro (Pro)**

สำหรับตัวอย่างที่มีขนาดเล็กถึง 15 µL จำเป็นต้องใช้ **InLab® Ultra-Micro** เมมเบรนที่เล็กมากและจุดเชื่อมต่อเซรามิกที่วางอย่างเหมาะสมจะช่วยให้สามารถวัดค่าในแผ่นหลุม ขวดป่น และภาชนะขนาดเล็กมากที่มักนำไปใช้ในด้านวิทยาศาสตร์สิ่งมีชีวิต

ทรูปดตัวอย่างสูงหรือตัวอย่างที่มีความหนืดมาก

ในการใช้งานที่ยุ่งยาก ขอแนะนำให้อิเล็กโทรดที่มีระบบอ้างอิง **SteadyForce® InLab® Power และ InLab® Power (Pro)** ออกแบบมาให้อิเล็กโทรไลต์ด้านในรองรับแรงดัน ซึ่งมีข้อดีในการป้องกันไม่ใหตัวอย่างเข้าไปในอิเล็กโทรด โดยไม่คำนึงถึงคุณสมบัติของตัวอย่างหรือการใช้งาน ซึ่งหมายความว่า การวัดค่าจะให้ผลลัพธ์ที่เชื่อถือได้และรวดเร็ว เนื่องจากอิเล็กโทรไลต์จะไหลเพียงพอให้การวัดค่าเสถียร สำหรับตัวอย่างที่มีความหนืดสูง แนะนำให้ใช้ **InLab® Viscous** ที่เหมาะสมที่สุด: ระบบอ้างอิง **SteadyForce** กับการออกแบบพิเศษที่ทำให้วัดค่าได้รวดเร็วแม้ในการใช้งานที่ยุ่งยากซับซ้อน

2.5. การบำรุงรักษาอิเล็กโทรด

การบำรุงรักษาเป็นประจำมีความสำคัญมากและยืดอายุการใช้งานของอิเล็กโทรดวัดค่า pH อิเล็กโทรดที่มีอิเล็กโทรไลต์ของเหลวต้องเติมอิเล็กโทรไลต์ เมื่อระดับลดลงต่ำกว่าระดับของสารละลายตัวอย่าง วิธีนี้จะช่วยลดความเสี่ยงไม่ใหตัวอย่างไหลล้นเข้าไปในอิเล็กโทรด ควรเปลี่ยนอิเล็กโทรไลต์อ้างอิงเป็นประจำ เช่น เดือนละครั้ง เพื่อให้มั่นใจว่าอิเล็กโทรไลต์ใหม่และไม่ตกผลึกแม้ว่าจะระเหยออกจากช่องเติมระหว่างการวัดค่าระงวอย่าให้มีฟองอากาศด้านในอิเล็กโทรด โดยเฉพาะส่วนที่ใกล้กับจุดเชื่อมต่อ หากมี การวัดค่าจะไม่เสถียร เพื่อกำจัดฟองอากาศ เขย่าอิเล็กโทรดเบา ๆ ขึ้นลง เช่นเดียวกับเทอร์โมมิเตอร์วัดไข้

2.6. การเก็บรักษาอิเล็กโทรด

เก็บอิเล็กโทรดในสารละลายที่ละลายในน้ำและมีไอออนมากตลอดเวลา เพื่อให้มั่นใจว่าเซ็นเซอร์วัดค่า pH ที่สร้างเมมเบรนแก้ว pH ยังคงอิมมersionและมีไอออนสูง ซึ่งจำเป็นสำหรับเมมเบรนวัดค่า pH ในการทำปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ค่า pH ของตัวอย่างที่เชื่อถือได้

การเก็บรักษาระยะสั้น

ระหว่างการวัดหรือเมื่อไม่ใช้งานอิเล็กโทรดระยะสั้น ๆ ขอแนะนำให้เก็บอิเล็กโทรดไว้ในตัวยัดที่มีสารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้านใน (เช่น 3 mol/L KCl) หรือในบัฟเฟอร์ pH 4 หรือ pH 7 ตรวจสอบว่าระดับสารละลายในบีกเกอร์ด้านล่างมีสารละลายเดิมอยู่ในอิเล็กโทรด

สำหรับการเก็บรักษาระยะยาว เดิมอิเล็กโทรดที่มีสารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้านในบัฟเฟอร์ pH 4 หรือ 0.1 mol/L HCl และปิดฝา ตรวจสอบว่าช่องเดิมอิเล็กโทรดอ้างอิงและแบบรวมปิดสนิท เพื่อหลีกเลี่ยงการสูญเสียสารละลายอิเล็กโทรไลต์ผ่าน การระเหย ซึ่งอาจเกิดการตกผลึกภายในอิเล็กโทรดและจุดเชื่อมต่ออย่าเก็บอิเล็กโทรดในที่แห้งหรือน้ำกลั่น เนื่องจากส่งผลต่อแก้วเมมเบรนวัดค่า pH และทำให้อายุการใช้งานอิเล็กโทรดสั้นลงถึงแม้ว่าการสร้างผิวใหม่อาจกู้คืนอิเล็กโทรดที่จัดเก็บไม่ถูกต้องได้ แต่การปฏิบัติตามคำแนะนำเหล่านี้จะช่วยให้อิเล็กโทรดพร้อมใช้งานตลอดเวลา

เซ็นเซอร์อุณหภูมิ

ล้างเซ็นเซอร์อุณหภูมิหลังใช้งานและจัดเก็บในที่แห้งในกล่องบรรจุเพื่อป้องกันความเสียหาย

2.7. การทำความสะอาดอิเล็กโทรด

ทำความสะอาดอิเล็กโทรด ล้างด้วยน้ำจืดไอออนหลังการวัดค่าทุกครั้ง ห้ามใช้ทิชชูเช็ดทำความสะอาด พื้นผิวขรุขระของกระดาศทิชชูจะทำให้เกิดรอยขีดข่วนและความเสียหายต่อแก้วเมมเบรนที่ไวต่อค่า pH โดยกำจัดชั้นเจลและสร้างประจุไฟฟ้าสถิตที่อิเล็กโทรด ประจุไฟฟ้าสถิตนี้จะทำให้สัญญาณที่วัดได้ไม่เสถียร ขั้นตอนการทำความสะอาดพิเศษอาจจำเป็นหลังจากการปนเปื้อนสารตัวอย่างบางชนิด ซึ่งมีอธิบายไว้ในรายละเอียดด้านล่าง

การถอดตันด้วยซิลเวอร์ซัลไฟด์ (Ag₂S)

หากอิเล็กโทรไลต์อ้างอิงมีซิลเวอร์ไอออนและตัวอย่างที่วัดค่ามีซัลไฟด์ จุดเชื่อมต่อจะเกิดการปนเปื้อนด้วยตะกอนซิลเวอร์ซัลไฟด์ เพื่อกำจัดการปนเปื้อนนี้ที่จุดเชื่อมต่อให้ทำความสะอาดด้วยโรโยเรีย 8% ในสารละลาย 0.1 mol/L HCl³

การถอดตันด้วยซิลเวอร์คลอไรด์ (AgCl)

ซิลเวอร์ไอออนจากอิเล็กโทรไลต์อ้างอิงอาจทำปฏิกิริยากับตัวอย่างที่มีคลอไรด์ไอออน ส่งผลให้เกิดตะกอน AgCl ตะกอนนี้กำจัดได้โดยแช่อิเล็กโทรดในสารละลายแอมโมเนียเข้มข้น

การถอดตันด้วยโปรตีน

จุดเชื่อมต่อที่ปนเปื้อนโปรตีนทำความสะอาดได้โดยแช่อิเล็กโทรดในสารละลายเปปซิน/HCl (เปปซิน 5 % ใน 0.1 mol/L HCl) หลายชั่วโมง⁴

³ สารละลายยูเรีนนี้สั่งซื้อได้ที่ METTLER TOLEDO (51340070)

⁴ สารละลายเปปซินนี้สั่งซื้อได้ที่ METTLER TOLEDO (51340068)

การอุดตันของจุดเชื่อมต่อแบบอื่น ๆ

หากจุดเชื่อมต่ออุดตันด้วยสิ่งปนเปื้อนอื่น ๆ ลองทำความสะอาดอิเล็กโทรดในอ่างอัลตราโซนิกที่มีน้ำหรือสารละลาย 0.1 mol/L HCl

2.8. การปรับปรุงอิเล็กโทรดใหม่และอายุการใช้งาน

แม้ว่าอิเล็กโทรดจะได้รับการบำรุงรักษาอย่างดีและจัดเก็บอย่างถูกต้อง แต่อิเล็กโทรดอาจเริ่มเสื่อมประสิทธิภาพเมื่อใช้งานเป็นเวลานาน ในกรณีนี้ อาจต้องปรับปรุงแก้วเมมเบรนที่วัดค่า pH ใหม่และกู้คืนอิเล็กโทรดกลับไปสู่ระดับประสิทธิภาพก่อนหน้าโดยใช้สารละลายแอมโมเนียโบฟลูออไรด์ สารละลายนี้มาจากสารละลายเจือจางสูงของกรดไฮโดรฟลูออริก ซึ่งกำจัดชั้นบาง ๆ ของแก้วเมมเบรนเพื่อเปิดผิวสัมผัสใหม่

เมื่อใช้ส่วนผสมข้างต้น ห้ามวางอิเล็กโทรดไว้ในสารละลายนานกว่า 1–2 นาที ไม่เช่นนั้น เมมเบรนที่วัดค่า pH ทั้งหมดจะถูกกัดกร่อนออกและทำให้อิเล็กโทรดไม่สามารถใช้งานได้

อายุการใช้งานที่คาดหวังของอิเล็กโทรดวัดค่า pH ที่ใช้งานและจัดเก็บอย่างถูกวิธีอยู่ที่หนึ่งถึงสามปีโดยประมาณ ปัจจัยที่มีผลทำให้อายุการใช้งานของอิเล็กโทรดลดลงคืออุณหภูมิสูงและการวัดค่า pH ที่สูง

2.9 การจัดการเซ็นเซอร์อัจฉริยะ

หลีกเลี่ยงความผิดพลาดและประหยัดเวลาด้วยการจัดการเซ็นเซอร์แบบอัจฉริยะ (ISM®) ไม่ว่าคุณจะใช้วัดค่า pH การนำไฟฟ้าหรือออกซิเจนละลายในน้ำ เทคโนโลยี ISM® ใหม่พร้อมตอบสนองความต้องการใช้งานประจำวันของคุณ

เครื่องวัดค่า SevenExcellence, SevenCompact และ SevenGo Duo™ มีการจัดการเซ็นเซอร์แบบอัจฉริยะ (ISM®) ให้มาด้วย ระบบอัจฉริยะนี้ช่วยให้ผู้ใช้ได้ประโยชน์จากการใช้งานเครื่องมือเพิ่มขึ้นอย่างมาก เช่น:

- **ปลอดภัยและมีประสิทธิภาพ** – หลังเชื่อมต่อกับเซ็นเซอร์ ISM® ข้อมูลการสอบเทียบเซ็นเซอร์ปัจจุบันและ ID เซ็นเซอร์จะถูกถ่ายโอนไปยังเครื่องวัดค่าทันที ไม่จำเป็นต้องทำการสอบเทียบอีกครั้ง
- **มีข้อมูลล่าสุดตลอดเวลา** – หลังจากการสอบเทียบเซ็นเซอร์ ISM® แล้ว ข้อมูลการสอบเทียบใหม่จะถูกถ่ายโอนจากเครื่องวัดค่าไปยังชิปเซ็นเซอร์ที่เกี่ยวข้องทันที!
- **รับประกันด้วยใบรับรองการสำรองข้อมูล** – ข้อมูลการสอบเทียบครั้งแรกจากโรงงานของเซ็นเซอร์ ISM® สามารถตรวจสอบได้และถ่ายโอนไปยังคอมพิวเตอร์หรือเครื่องพิมพ์ได้ พิมพ์ใบรับรองของคุณได้ตลอดเวลา
- **ประวัติการสอบเทียบโดยสรุป** – ข้อมูลการสอบเทียบ 5 ครั้งล่าสุดจะถูกเก็บไว้ในเซ็นเซอร์ ISM® รวมถึงการสอบเทียบปัจจุบัน สามารถดูและถ่ายโอนไปยังคอมพิวเตอร์หรือเครื่องพิมพ์ได้

⁵ สารละลายที่ใช้ปรับปรุงผิวใหม่สิ่งซื้อได้ที่ METTLER TOLEDO หมายเลขขายการ 51340073

- การตรวจสอบตลอดอายุการใช้งานโดยง่าย – อุณหภูมิสูงสุดที่เซ็นเซอร์ ISM® รับผิดชอบระหว่างการวัดจะถูกระบุโดยอัตโนมัติ และสามารถดูได้เพื่อการประเมินอายุการใช้งานของอิเล็กโทรด
- อิเล็กโทรดวัดค่า pH อัจฉริยะสำหรับทุกการใช้งานการวัดค่า pH พร้อมการชดเชยอุณหภูมิอัตโนมัติ



METTLER TOLEDO จัดหาอิเล็กโทรดวัดค่า pH สำหรับทุกการใช้งานที่เป็นไปได้ รุ่นอิเล็กโทรดที่สำคัญส่วนใหญ่มี ISM® ให้มา ทั้งหมดมาพร้อมกับหัววัดอุณหภูมิในตัว สำหรับการชดเชยอุณหภูมิอัตโนมัติ (ATC):

- **InLab® Expert Pro-ISM** (กันน้ำตามมาตรฐาน IP67)
เครื่องวัดค่า pH ที่ใช้งานง่ายด้วย polymeric XEROLYT® อิเล็กโทรไลต์และหัวต่ออ้างอิงแบบเปิดสองตัว
- **InLab® Routine Pro-ISM**
Classical อิเล็กโทรดวัดค่า pH แบบแก้วชนิดเต็มสำหรับการวัดค่าตัวอย่างละลายในน้ำเป็นประจำ
- **InLab® Science Pro-ISM**
เครื่องวัดค่า pH แบบจุดเชื่อมต่อแก้วชนิดถอดได้เพื่อการทำความสะดวกที่ง่ายเหมาะสำหรับระบบเมตริกซ์ตัวอย่างที่ซับซ้อน อิมัลชัน เป็นต้น
- **InLab® Solids Pro-ISM**
อิเล็กโทรดวัดค่า pH ที่ทนทานพร้อมปลายวงกลมทำจากแก้วชนิดแข็งเหมาะสำหรับตัวอย่างของแข็งหรือกึ่งของแข็ง เช่น ซีส เนื้อสัตว์ ผลไม้ เป็นต้น
- **InLab® Power Pro-ISM**
เซ็นเซอร์วัดค่า pH แบบพรีเมียมพร้อมระบบอ้างอิงแรงดัน SteadyForce® เหมาะสำหรับตัวอย่างทุกชนิดที่มีระบบเมตริกซ์ตัวอย่างที่ซับซ้อน อิมัลชัน เป็นต้น
- **InLab® Pure Pro-ISM**
เครื่องวัดค่า pH ที่ถูกต้องแม่นยำสำหรับน้ำบริสุทธิ์ น้ำบริสุทธิ์สูง น้ำดื่ม เป็นต้น
- **InLab® Micro Pro-ISM**
ภาชนะขนาดเล็กเส้นผ่านศูนย์กลางเพลลา 5 มม. หรือตัวอย่างที่มีราคาสูง

2.10. ข้อมูลเพิ่มเติม

ดูข้อมูลเพิ่มเติมและข้อเสนอผลิตภัณฑ์ล่าสุดได้ในหน้าเว็บไซต์ METTLER TOLEDO ต่อไปนี้:

การเลือกอิเล็กโทรดและคู่มือข้อมูลจำเพาะ:

www.mt.com/electrodes

www.mt.com/electrode-guide

มิเตอร์วัดค่า pH:

www.mt.com/pH

ศึกษาการใช้งาน **SevenGo Duo™** และเซ็นเซอร์อัจฉริยะที่มีตัวจำลอง **3D** ได้ที่:

www.MoreAbout7.com

3. คู่มือการแก้ไขปัญหา สำหรับการวัดค่า pH

ปัญหาที่เกิดขึ้นระหว่างการวัดค่า pH อาจมีที่มาที่แตกต่างกันตั้งแต่เครื่องวัดค่าสายเคเบิล และอิเล็กโทรด ไปจนถึงสารละลายบัฟเฟอร์ การวัดอุณหภูมิ และตัวอย่าง (การใช้งาน) จุดบันทึกอาการของปัญหาเนื่องจากเป็นประโยชน์ในการหาตำแหน่งจุดเริ่มต้นของความผิดปกติ ตารางต่อไปนี้จะแสดงภาพรวมอาการและสาเหตุ

ค่าที่อ่านได้สูงเกินไป/ต่ำเกินไป หรืออยู่นอกช่วงค่า "---"	ตรวจสอบเครื่องวัดค่า สายเคเบิล อิเล็กโทรด ขั้นตอนการสอบเทียบและอุณหภูมิตัวอย่าง
ค่าไม่เปลี่ยนแปลง	ตรวจสอบเครื่องวัดค่า สายเคเบิลและอิเล็กโทรด
เวลาตอบสนองช้า	ตรวจสอบอิเล็กโทรดและตัวอย่าง/การใช้งาน
ค่าออฟเซตสูงหลังการสอบเทียบ	ตรวจสอบอิเล็กโทรด สารละลายบัฟเฟอร์ และขั้นตอนการสอบเทียบ
ความชันต่ำหลังการสอบเทียบ	ตรวจสอบอิเล็กโทรด สารละลายบัฟเฟอร์ และขั้นตอนการสอบเทียบ
ความผิดพลาดของการสอบเทียบ	ตรวจสอบเครื่องวัดค่า สายเคเบิล อิเล็กโทรด สารละลายบัฟเฟอร์และขั้นตอนการสอบเทียบ
การเบี่ยงเบนค่าการวัด	ตรวจสอบอิเล็กโทรดและตัวอย่าง/การใช้งาน

3.1. การตรวจสอบ เครื่องวัดค่า และสายเคเบิล

อาการที่โดยทั่วไปเกี่ยวข้องกับปัญหาของมิเตอร์วัดค่า pH หรือสายเคเบิลคือ นอกช่วงค่า ค่าที่ไม่เปลี่ยนแปลง หรือไม่อ่านค่า เพื่อทดสอบว่าปัญหามาจากเครื่องวัดค่าหรือสายเคเบิล ให้ทำตามขั้นตอน ที่อธิบายไว้ด้านล่าง:

ขั้นที่ 1: ตรวจสอบว่าสามารถเปิดมิเตอร์วัดค่า pH ได้หรือไม่ ถ้าเปิดไม่ได้ ให้เปลี่ยนแบตเตอรี่หรือตรวจสอบแหล่งจ่ายไฟ

ขั้นที่ 2: สลับเครื่องมือไปที่โหมด mV ตรวจสอบศักย์ด้วยคลิปลัดวงจร: ค่าควรเป็น 0 mV ($\pm$ ความถูกต้องของเครื่องวัดค่า) หากไม่ใช่ ให้ตรวจสอบว่าเครื่องต่อลงดิน หรือเสียบปลั๊กกับเต้ารับที่ผนังอย่างถูกต้อง

ขั้นที่ 3: ใช้เครื่องจำลองค่า pH และตรวจสอบค่า mV ที่ pH 4.01, 7.00 และ 10.00 ควรได้ค่าประมาณ 0 mV และ ± 180 mV ตามลำดับ หากไม่ได้ค่าตามข้างต้น อาจจำเป็นต้องรีเซ็ตค่าจากโรงงานหรือซ่อมแซม

ขั้นที่ 4: ตรวจสอบการเชื่อมต่อทั้งหมด หากอิเล็กโทรดมีสายเคเบิลที่ถอดได้ ให้ทดสอบอิเล็กโทรดโดยแทนที่ด้วยอันเดิม หากคุณกำลังใช้อิเล็กโทรดกับสายที่ยึดกับที่ ให้ตรวจสอบว่าสัญญาณเปลี่ยนแปลงหรือไม่เมื่อขงของสาย

หากการตรวจสอบข้างต้นแสดงว่า ปัญหาเกิดจากเครื่องวัดค่าหรือสายเคเบิล คุณควรติดต่อซัพพลายเออร์ในท้องถิ่นเพื่อขอความช่วยเหลือ

3.2. กำลังตรวจสอบ อุณหภูมิตัวอย่างและ การนำไปใช้

อาการโดยทั่วไปที่เกี่ยวข้องกับปัญหาการใช้งาน ได้แก่ การเบี่ยงเบนค่าการวัด การตอบสนองของอิเล็กโทรดช้า และจำนวนความล้มเหลวของอิเล็กโทรดผิดปกติ การทำการทดสอบต่อไปนี้จะแสดงว่าปัญหามาจากตัวอย่าง:

ขั้นที่ 1: วัดสัญญาณ mV ของสารละลายบัฟเฟอร์ใหม่ pH 4.01 หรือ pH 7.00 ที่อุณหภูมิห้องคงที่ และตรวจสอบเวลาตอบสนองของอิเล็กโทรด จากนั้นจุ่มอิเล็กโทรดในสารละลายบัฟเฟอร์ที่มีค่า pH ที่แตกต่างกันและรอ 30 วินาที จดบันทึกค่าอิเล็กโทรดและสังเกตอีก 30 วินาที ค่าไม่ควรเปลี่ยนแปลงเกินกว่า ± 2 mV หรือต้องไม่เบี่ยงเบนในทิศทางหนึ่ง

ขั้นที่ 2: ตรวจสอบว่าอุณหภูมิตัวอย่างคงที่ระหว่างการวัด เนื่องจากค่า pH ของตัวอย่างขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ (ดูที่ส่วน 4.6) ค่าจะเบี่ยงเบนจนกว่าตัวอย่างจะถึงอุณหภูมิคงที่

ขั้นที่ 3: ตรวจสอบว่าคุณกำลังใช้อิเล็กโทรดที่เหมาะสมสำหรับการใช้งานของคุณ (ดูที่ส่วน 2.4 หรือดูที่คู่มือการเลือกอิเล็กโทรดของเราที่ www.electrodes.net)

ต่อไปนี้เป็นตัวอย่างปัญหาการใช้งานทั่วไปที่แก้ไขได้ง่ายโดยใช้อิเล็กโทรดอื่น ๆ

- อิเล็กโทรดในสารละลายที่ไม่มีไอออน เช่น การตอบสนองของน้ำกลั่นช้ากว่าและการวัดค่านี้น่าจะไม่เบี่ยงเบน ในโซลูชันนี้ อาจไม่มีความเสถียรสามหรือสี่นาที

→ ใช้อิเล็กโทรดที่มีการไหลของอิเล็กโทรไลต์สูงกว่า เช่น **InLab® Science**

3.3. กำลังตรวจสอบ ขั้นตอนบัฟเฟอร์และ การสอบเทียบ

ปัญหาเกี่ยวกับบัฟเฟอร์มักส่งผลให้ค่าการวัดไม่ถูกต้อง (ผลลัพธ์สูงกว่าหรือต่ำกว่าที่คาดหวัง) หรือไม่สามารถสอบเทียบ 2 จุดได้ 5 ขั้นตอนต่อไปนี้จะช่วยให้คุณระบุหาปัญหาเกิดขึ้นกับสารละลายบัฟเฟอร์:

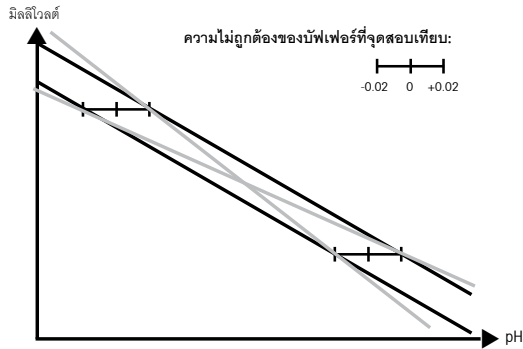
ขั้นที่ 1: ใช้บัฟเฟอร์ใหม่ เปิดขวดสารละลายบัฟเฟอร์ใหม่เพื่อกำหนดความเป็นไปได้ของปัญหาที่เกิดขึ้นจากบัฟเฟอร์ที่ปนเปื้อน

ขั้นที่ 2: ตรวจสอบวันหมดอายุของสารละลายบัฟเฟอร์

ขั้นที่ 3: ตรวจสอบว่าคุณกำลังใช้ชุดบัฟเฟอร์ที่ถูกต้อง ในมิเตอร์วัดค่า pH ของ METTLER TOLEDO มีหลายกลุ่มบัฟเฟอร์ที่คุณสามารถเลือกได้ (ดูที่ส่วน 5.1)

ขั้นที่ 4: ตรวจสอบว่าคุณกำลังใช้บัฟเฟอร์ตามลำดับที่ถูกต้องระหว่างการสอบเทียบ เครื่องวัดค่าของ METTLER TOLEDO ทั้งหมดมีการตรวจจบบัฟเฟอร์อัตโนมัติ ซึ่งสามารถสอบเทียบได้ทุกลำดับ แต่เครื่องวัดค่าอื่น ๆ อาจต้องทำการสอบเทียบตามลำดับที่กำหนดไว้ล่วงหน้า

ขั้นที่ 5: ตรวจสอบว่าค่า pH ของตัวอย่างของคุณอยู่ในช่วงการสอบเทียบ แต่ละบัฟเฟอร์ pH มีความคลาดเคลื่อนแน่นอน (เช่น ± 0.02 pH) เพื่อให้การวัดนอกช่วงการสอบเทียบทำให้เกิดความไม่แน่นอนในการวัดค่า ซึ่งสูงกว่าค่าความคลาดเคลื่อนที่กำหนดโดยสารละลายบัฟเฟอร์ ภาพประกอบด้านล่างแสดงภาพกราฟิกของสิ่งที่เกิดขึ้นนี้



รูปที่ 20. ความไม่แน่นอนในการวัดด้านในและด้านนอกของช่วงการสอบเทียบ จากกราฟ อาจเห็นความไม่แน่นอนที่อาจเกิดขึ้นนอกขีดจำกัดการปรับเทียบที่เพิ่มขึ้นมากกว่าการวัดทางช่วงการสอบเทียบ (สายสีเทาอ่อน) ภายในช่วงการสอบเทียบ ความไม่ถูกต้องยังคงอยู่ภายในบัฟเฟอร์ที่กำหนดความไม่ถูกต้อง 0.02 pH หน่วย (สายสีเทาเข้ม)

คำแนะนำสำหรับการใช้งานบัฟเฟอร์

- ปิดขวดสารละลายบัฟเฟอร์ให้แน่นตลอดเวลา ใช้บัฟเฟอร์แบบบรินแทนที่และเพียงครั้งเดียว
- ตรวจสอบว่าไม่มีการปนเปื้อน ป้อนขวดโซลูชันบัฟเฟอร์
- จัดเก็บบัฟเฟอร์การสอบเทียบที่อุณหภูมิแวดล้อมปกติ
- ห้ามจัดเก็บขวดสารละลายบัฟเฟอร์ถูกแสงแดดโดยตรง
- ห้ามใช้บัฟเฟอร์การสอบเทียบที่เกินวันหมดอายุหรือที่คุณสงสัยว่ามีการปนเปื้อน

3.4. การตรวจสอบอิเล็กโทรด

มีจำนวนอาการโดยทั่วไปที่เกี่ยวข้องกับความผิดพลาดของอิเล็กโทรด: การตอบสนองไม่ถูกต้องหรือช้า ค่าเสียงดังและ/หรือไม่เสถียร นอกช่วงค่า สัญญาณไม่เปลี่ยนแปลงและไม่สามารถทำการสอบเทียบหลายจุดได้

ขั้นที่ 1: ตรวจสอบสัญญาณ mV ใช้สารละลายบัฟเฟอร์ใหม่ทุกครั้งที่ทำกรทดสอบนี้

- ตรวจสอบศักย์เป็นศูนย์โดยสลับไปทีใหม่ mV และจุ่มอิเล็กโทรดวัดค่า pH ในบัฟเฟอร์ pH 7.00 ค่าควรเป็น $0 \text{ mV} \pm 30 \text{ mV}$ ที่มีระบบอ้างอิง Ag/AgCl (ARGENTHAL™)
- แห่อิเล็กโทรดในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 4.01 หรือ pH 10.00 ค่าจากเครื่องวัดค่าควรแสดงอย่างน้อย $\pm 150 \text{ mV}$ มากกว่าศักย์เป็นศูนย์

ขั้นที่ 2: ตรวจสอบอิเล็กโทรไลต์

- ตรวจสอบว่ามิสารละลายอิเล็กโทรไลต์อ้างอิงเพียงพอในอิเล็กโทรด (ไม่มีผลสำหรับอิเล็กโทรดแบบเติมเจล) ระดับอิเล็กโทรไลต์ต้องสูงกว่าส่วนประกอบภายในและสูงกว่าสารละลายตัวอย่างหรือสารละลายที่เก็บรักษา

- ตรวจสอบว่ารูเดิมอิเล็กทรอนิกส์ (ช่องด้านข้าง) ของอิเล็กทรอนิกส์เติมน้ำถูกเปิดระหว่างการวัด จำเป็นต้องให้มีการสัมผัสระหว่างตัวอย่างกับระบบอ้างอิง
- ตรวจสอบด้านในของอิเล็กทรอนิกส์ด้วยตา หากมีตะกอน เปลี่ยนอิเล็กทรอนิกส์ผลิตภัณฑ์อิเล็กทรอนิกส์ด้านในและตะกอนเกล็ดด้านนอกอิเล็กทรอนิกส์กำจัดออกได้โดยใช้น้ำกลั่น
- ตรวจสอบว่ามีการเติมน้ำอิเล็กทรอนิกส์ที่มีสารละลายอิเล็กทรอนิกส์อ้างอิงถูกต้องและเปลี่ยนอิเล็กทรอนิกส์เป็นประจำ: ทำความสะอาดห้องอ้างอิง ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน และเติมด้วยสารอิเล็กทรอนิกส์ใหม่

ขั้นที่ 3: ตรวจสอบหัวต่อ

- มองหาสัญญาณการอุดตันหรือการเปลี่ยนสีของหัวต่อ หากจุดเชื่อมต่ออุดตันและอิเล็กทรอนิกส์เชื่อมต่อเซรามิกที่เปลี่ยนได้ ทำตามรายละเอียดในคู่มือคำแนะนำเพื่อเปลี่ยน
- หากจุดเชื่อมต่อแบบบล็อกสวมที่ติดกับที่อุดตันด้วยอิเล็กทรอนิกส์ในอิเล็กทรอนิกส์อ้างอิงที่ร้อน (50°C - 60°C) สองสามนาที่หรือจนกว่าสารละลายอิเล็กทรอนิกส์อ้างอิงจะไหลอย่างอิสระ
- โดยใช้จุดเชื่อมต่อแบบบล็อกสวมที่ถอดออกได้ ตรวจสอบว่าจุดเชื่อมต่อสะอาดและเป็ยกหลังบล็อกโดยเลื่อนบล็อกออกอย่างระมัดระวัง (ปิดช่องเดิม) ทำความสะอาดและทำให้เป็ยกด้านหลังและขึ้นแน่นอีกครั้ง
- ตรวจสอบว่าไม่มีฟองอากาศด้านหลังจุดเชื่อมต่อ
- เช็จุดเชื่อมต่ออิเล็กทรอนิกส์ข้ามคืนในบัฟเฟอร์ pH 4
- บางครั้งมีวัสดุอุดตันจุดเชื่อมต่อที่จำเป็นต้องดำเนินการ ในกรณีนี้ ต้องทราบที่มาของการอุดตัน เพื่อเลือกสารละลายหรือตัวทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับการกำจัดวัสดุที่อุดตันจุดเชื่อมต่อ:
 - การอุดตันด้วย AgCl : ใช้สารแอมโมเนียเข้มข้น
 - การอุดตันด้วย Ag_2S : ใช้ไทโอยูเรีย 8% ใน 0.1 mol/L HCl
 - การอุดตันด้วยโปรตีน: ใช้เปปซิน 5% ใน 0.1 mol/L HCl
 - ในกรณีของการปนเปื้อนอื่น ๆ วางอิเล็กทรอนิกส์ที่มีจุดเชื่อมต่อในอ่างอัลตราโซนิก 0.1 mol/L HCl

หลังขั้นตอนการทำความสะอาดข้างต้น ต้องทำการสอบเทียบใหม่

ขั้นที่ 4: ตรวจสอบเยื่อ pH:

- ตรวจสอบว่าเยื่อ pH เสียหาย ปนเปื้อนหรือระเหยน้ำ ทาจาระบีเยื่อ pH โดยล้างด้วยเอทานอล อะซิโตน หรือสารละลายสบู่ จากนั้นระเหยน้ำเยื่ออีกครั้งโดยแช่ในสารละลายที่มีความเป็นกรด (เช่น 0.1 mol/L HCl)
- หากมีการวัดตัวอย่างที่มีโปรตีน กำจัดตะกอนโปรตีนโดยแช่หลอดอิเล็กทรอนิกส์ในเปปซิน 5% ใน 0.1 mol/L HCl⁵

⁵ สามารถขอรับได้จาก METTLER TOLEDO โดยใช้หมายเลขรายการ 51340068

- หากทุกขั้นตอนข้างต้นล้มเหลว ลองปรับปรุงผิว pH ในสารละลายตัวทำปฏิกิริยาที่มี NH_4HF_2 นาน 1-2 นาที⁶ ควรทำเมื่อการวัดครั้งสุดท้ายและช่วงเวลาสั้น ๆ เนื่องจากสารละลายยากต่อการย้อน pH

ขั้นที่ 5: ตรวจสอบอายุของอิเล็กโทรด

- หากใช้อิเล็กโทรด METTLER TOLEDO อายุของอิเล็กโทรดคู่ได้ที่หมายเลขประจำผลิตภัณฑ์ของอิเล็กโทรด ตัวเลขแรกระบุปี และตัวเลขสองตัวหลังระบุสัปดาห์ที่ผลิต อิเล็กโทรดเก่าเกินไปหรือชำรุดและต้องเปลี่ยนใหม่

ปัญหาส่วนใหญ่ที่เกิดขึ้นระหว่างการวัดค่า pH มาจากอิเล็กโทรดหรือตัวอย่าง เพื่อกำจัดปัญหาเหล่านี้เนื่องจากเป็นที่มาของปัญหา ต้องทำการทดสอบทั้งหมด โดยใช้สารละลายบัฟเฟอร์ใหม่ที่อุณหภูมิห้อง

เมื่ออิเล็กโทรดผิดปกติ สาเหตุหนึ่งที่ควรพิจารณาคือ ตัวอย่างอาจยังคงเป็นเหตุผลหลักของปัญหา เนื่องจากอาจทำให้อิเล็กโทรดเสียหาย และอาจต้องใช้อิเล็กโทรดชนิดอื่นในอนาคต เพื่อให้มั่นใจว่าอิเล็กโทรดมีอายุการใช้งานนานกว่า (ดูที่บทที่ 2) อย่างไรก็ตาม ทุกอิเล็กโทรดมีอายุการใช้งานแน่นอน และขึ้นอยู่กับการใช้งาน อุณหภูมิ ตัวอย่างและการรักษาอิเล็กโทรด ซึ่งอยู่ระหว่างไม่กี่ชั่วโมงไปจนถึงหลายปี

ดูความช่วยเหลือเพิ่มเติมในส่วนการแก้ไขปัญหาค่า pH ได้ที่

www.electrodes.net

⁶ สามารถขอรับได้จาก METTLER TOLEDO โดยใช้หมายเลขรายการ 51340073

4. ทฤษฎีการวัดค่า pH ที่ครอบคลุม

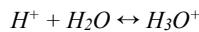
ในส่วนก่อนหน้าได้กล่าวถึงการวัดค่า pH ในแง่ปฏิบัติ บทนี้โดยหลักจะอธิบายความเป็นมาทางทฤษฎีของการวัดค่า pH และเหมาะสำหรับผู้อ่านที่ต้องการทำความเข้าใจทฤษฎี pH พื้นฐานมากขึ้น เมื่อมีการพัฒนาทฤษฎีการวัดค่า pH ครั้งแรก เราจะดูไปที่ทฤษฎีเซ็นเซอร์ และในท้ายที่สุด เราจะกล่าวถึงหัวข้อพิเศษเฉพาะบางอย่าง

4.1. คำจำกัดความของค่า pH

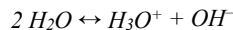
ตาม Sørensen ค่า pH กำหนดเป็นลอการิทึมของจำนวนลบของ H_3O^+ ความเข้มข้นของไฮออน:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

จากสมการ จะเห็นว่าถ้าความเข้มข้นของไฮออน H_3O^+ เปลี่ยนแปลงในช่วงลิบค่า pH จะเปลี่ยนไปหนึ่งหน่วย ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความสำคัญของการวัดการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยของค่า pH ของตัวอย่างบ่อยครั้งที่มีการอธิบายทฤษฎี pH ด้วยไฮออน H^+ ที่เกี่ยวข้องกับค่า pH ถึงแม้ว่าไฮออนที่ถูกต้องที่อ้างถึงคือ ไฮออนไฮโดรเนียม (หรือที่เรียกเป็นทางการตาม IUPAC: ออกซิเนียม) (H_3O^+):



ไม่เพียงกรดและด่างเท่านั้นที่แสดงพฤติกรรมการแตกตัวเพื่อสร้างไฮโดรเนียมไฮออนหรือไฮดรอกไซด์ไฮออน แต่น้ำบริสุทธิ์ยังแตกตัวเพื่อสร้างไฮโดรเนียมและไฮดรอกไซด์ไฮออนเช่นกัน:



ค่าคงที่ที่แยกจากกันสำหรับพฤติกรรมนี้เรียกว่า K_w และเรียกว่า การแตกตัวเป็นไฮออนด้วยตัวเองหรือการแตกต่างของน้ำด้วยตัวเอง:

$$K_w = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol/L (25 } ^\circ\text{C)}$$

จากสมการ K_w เราจะเห็นว่าเมื่อจำนวน H_3O^+ และ OH^- เท่ากันแสดงว่า สารละลายเป็นกลาง และนี่คือกรณีเมื่อทั้ง $[\text{H}_3\text{O}^+]$ และ $[\text{OH}^-]$ คือ 10^{-7} mol/L เพื่อที่ pH 7 เมื่อมีความเข้มข้นของไฮออน H_3O^+ สูงกว่า ค่า pH มีความเป็นกรดในช่วง pH เช่น H_3O^+ ความเข้มข้น 10^{-3} mol/L (และ $[\text{OH}^-] = 10^{-11} \text{ mol/L}$) ให้ค่า pH 3

เพื่อวัดค่านี้ในสารละลายตัวอย่าง เราต้องทราบว่าเป็นเซ็นเซอร์วัดค่า pH ทำปฏิกิริยากับความเข้มข้นของกรดในสารละลายอย่างไร เราจะพิจารณาเรื่องนี้ในตอนท้ายของบทนี้

4.2. ความสัมพันธ์ของความเข้มข้นและกัมมันตภาพ

จนถึงขณะนี้ เราอธิบายถึงความเข้มข้นของกรดและด่าง เป็นปัจจัยที่กำหนดการวัดค่า pH ในความเป็นจริงสิ่งที่วัดค่าได้จริงโดยเซ็นเซอร์วัดค่า pH คือ กิจกรรมของไฮดรอกไซด์ไอออนในสารละลาย ใช้ความเข้มข้นเท่านั้น เหมือนในกระบวนการเคมีอื่นๆ ทำให้ง่ายเพื่อใช้กิจกรรมของสารละลาย ในหลายเงื่อนไข การใช้ความเข้มข้นเป็นการประมาณที่ดีมากในการใช้กิจกรรม

กิจกรรมไฮดรอกไซด์ไอออน (a_{H^+}) กำหนดโดยความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ไอออนและสัมประสิทธิ์กิจกรรม (γ_{H^+}) ความเข้มข้นในกรณีนี้โดยทั่วไปกำหนดเป็นโมลลิต (ตัวทำละลาย $b = \text{mol/kg}$) และโมลโมลลิต (สารละลาย $c = \text{mol/L}$) เนื่องจากโมลลิตมีค่าจำกัดความที่คลุมเครือน้อยกว่า กิจกรรมกำหนดโดย:

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+} \cdot b_{H^+}$$

ในสารที่เจือจาง การประมาณ $a_{H^+} = b_{H^+}$ สามารถทำได้

ค่าคงที่กิจกรรมไม่ใช่ค่าคงที่ที่เป็นสากล ค่าของตัวเลขนี้ขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น อุณหภูมิ (T), ความแรงไอออนรวม (I), ค่าคงที่ขจัดไฟฟ้า, ประจุไอออน (Z), ขนาดไอออน (ใน Angstroms) และความหนาแน่น (d) ของสื่อ

มีสองผลกระทบหลักที่สามารถสังเกตได้เมื่อไม่มีความแตกต่างระหว่างกิจกรรมไอออนและความเข้มข้นของไอออน นี่คือการกระทบของเกลือและสื่อ

ผลของเกลือในสารละลายที่วัดค่า pH เรียกว่าผลกระทบของเกลือ ผลกระทบของเกลือนี้แสดงด้วยสัญลักษณ์

$$\gamma_{H^+}^x$$

และกำหนดเป็น:

$$\log \gamma_{H^+}^x = \frac{-0.5 \cdot I^{1/2}}{1 + 3 \cdot I^{1/2}}$$

ในสมการนี้ I เป็นสัญลักษณ์ของความแรงของไอออนิกรวม $\frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$

หากเราสมมติในกรณีของการวัดค่า pH ที่ทั้งแอนไอออนและไอออนไฮดรอกไซด์เป็นแบบเฉพาชนิด, z_i จะเท่ากับ 1 และความแรงของไอออนรวม I กำหนดโดยโมลลิต

อิทธิพลของผลกระทบของเกลือต่อสัมประสิทธิ์กิจกรรมของความเข้มข้นของไอออนที่เลือกแสดงอยู่ในตารางต่อไปนี้

โมลลิต	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
กิจกรรมสัมประสิทธิ์	0.967294	0.935044	0.915247	0.857205	0.829586

รูปที่ 21 ตารางที่แสดงผลกระทบของเกลือในความสัมพันธ์โมลลิตของกิจกรรม

เมื่อเราเปรียบเทียบการวัดค่า pH ในสารละลาย 0.01 mol/L HCl ที่มีหรือไม่มีเกลือ เราจะได้การเปรียบเทียบดังนี้:

สารละลาย 0.01 mol/L HCl:

$$\begin{aligned} pH &= -\log (b_{H^+} \cdot \gamma_{H^+}^x) \\ &= -\log(0.01 \times 0.915) \\ &= -\log(9.15 \times 10^{-3}) \\ &= 2.04 \end{aligned}$$

สารละลาย 0.01 mol/L HCl
ที่มี 0.09 mol/L KCl:

$$\begin{aligned} pH &= -\log (b_{H^+} \cdot \gamma_{H^+}^x) \\ &= -\log(0.01 \times 0.829) \\ &= -\log(0.829 \times 10^{-3}) \\ &= 2.08 \end{aligned}$$

จากตัวอย่างนี้จะเห็นได้ว่าค่า pH เพิ่มขึ้นอีก 0.04 pH หน่วย (กิจกรรม H^+ ลดลง) ในสารที่มีความแรงไอออนสูง ซึ่งอธิบายเหตุผลที่สารละลายที่มีปริมาณกรดเท่ากัน อาจแสดงค่า pH แตกต่างกันหากมีไอออนเกลืออื่น ๆ ในสารละลาย ผลที่สองที่เชื่อมโยงกิจกรรมกับความเข้มข้น เรียกว่าผลกระทบของสื่อ ผลของสารตัวกลางเกิดมาจาก:

$$\gamma_{H^+}^m$$

ผลกระทบนี้แสดงอิทธิพลที่สารตัวกลาง (ตัวทำละลาย เป็นต้น) ที่มีต่อกิจกรรม H^+ ไอออน จากผลกระทบนี้ ปฏิริยาไฟฟ้าสถิตและทางเคมีมีบทบาทสำคัญ เช่น กิจกรรม H^+ มากกว่าเอานอลในน้ำ 200 เท่า เมื่อพิจารณาทั้งผลกระทบของเกลือและของสื่อแล้ว ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและกิจกรรมจะกลายเป็น:

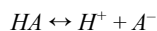
$$a_{H^+} = \gamma_{H^+}^x \cdot \gamma_{H^+}^m \cdot b_{H^+}$$

จากตัวอย่างนี้ เราจะเห็นว่าสำคัญอย่างมากที่ต้องมีความรู้อย่างละเอียดเกี่ยวกับตัวอย่างที่วัดค่า เนื่องจากช่วยกำหนดเงื่อนไขในการวัดค่าที่ถูกต้องมากขึ้น และวัดค่า pH ได้ถูกต้องมากขึ้นด้วย

4.3. สารละลายบัฟเฟอร์

สารละลายบัฟเฟอร์มีส่วนสำคัญต่อการวัดค่า pH ที่ถูกต้อง บัฟเฟอร์มาตรฐานใช้ในการสอบเทียบเซ็นเซอร์วัดค่า pH และตรวจสอบประสิทธิภาพของเซ็นเซอร์ คุณสมบัติที่สำคัญที่สุดของบัฟเฟอร์ค่า pH คือความสามารถรักษาระดับของบัฟเฟอร์ คุณสมบัตินี้ช่วยให้บัฟเฟอร์ค่า pH อยู่ที่ค่า pH ที่คงที่แม้ว่าสสารภายนอกจะเข้ามาในสารละลายบัฟเฟอร์

ความสามารถรักษาระดับของบัฟเฟอร์ของสารละลายบัฟเฟอร์ขึ้นอยู่กับกรดชนิดอ่อนแตกตัวบางส่วนทำให้เกิดปฏิกิริยาสมดุลต่อไปนี้:



ในสมดุลนี้ แอนไอออน A^- อาจทำหน้าที่เป็นด่าง เนื่องจากสามารถกำจัดโปรตอนออกจากระบบได้ อย่างไรก็ตาม กรด HA ที่ไม่แตกตัวอาจจ่ายโปรตอนไปยังระบบ

สารละลายบัฟเฟอร์อยู่ในสถานะสมดุล จึงมีแอนไอออน (A^-) เพียงพอที่จะเพิ่มโปรตอนในระบบ แต่มีกรดที่ไม่แตกตัวเพียงพอสำหรับแทนที่โปรตอนโดยไม่ต้องกำจัดออกจากระบบ เนื่องจากกรด HA ที่ไม่แตกตัวอาจทำหน้าที่เป็นผู้ให้ H^+ และกรด A^- ที่แตกตัวทำหน้าที่เป็นผู้รับ H^+ สารละลายบัฟเฟอร์จะทำงานได้ดีที่สุดเมื่อทั้ง HA และ A^- มีความเข้มข้นเท่ากัน

หากเราพิจารณาทฤษฎีของสารละลายบัฟเฟอร์ เราจะพบว่าสารละลายบางชนิดเหมาะสมสำหรับใช้เป็นบัฟเฟอร์ ซึ่งขึ้นอยู่กับหลายคุณสมบัติของสารละลายบัฟเฟอร์ เช่น ความสามารถรักษาระดับของบัฟเฟอร์ ผลของอุณหภูมิ และการเปลี่ยนแปลงค่า pH เนื่องจากความเจือจางของสารละลายบัฟเฟอร์ คุณสมบัติเหล่านี้มีบันทึกไว้ในสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานส่วนใหญ่และพบในงานวิจัยต่าง ๆ จากสูตรข้างต้น เราสามารถเขียนค่าคงที่สมดุลสำหรับ กรดที่แตกตัวได้ดังนี้:

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

สามารถเขียนอีกครั้งได้ว่า

$$\frac{1}{[H^+]} = \frac{1}{K_a} \frac{[A^-]}{[HA]} \quad \text{และใช้ลอการิทึมกับทั้งสองด้าน:}$$

$$\log \left[\frac{1}{[H^+]} \right] = \log \left[\frac{1}{K_a} \right] + \log \left[\frac{[A^-]}{[HA]} \right]$$

เนื่องจาก $\log(1/[H^+]) = -\log[H^+] = pH$ และ $\log(1/K_a) = -\log K_a = pK_a$, จะได้:

$$pH = pK_a + \log \left[\frac{[A^-]}{[HA]} \right] \quad (\text{Henderson-Hasselbalch})$$

สมการนี้เรียกว่าสมการ HENDERSON-HASSELBALCH

จากสมการล่าสุด เราจะเห็นว่า หากสารละลายบัฟเฟอร์อยู่ที่จุดแข็งแรงที่สุด และ $[A^-] = [HA]$ ค่า pH จะตรงกับลอกลบของค่าคงที่การแตกตัว

$$pH = pK_a$$

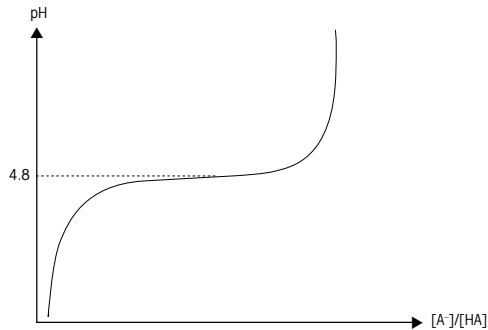
สมการนี้เป็นประโยชน์เมื่อทำให้สารละลายบัฟเฟอร์เป็นกรดชนิดอ่อนที่ทราบค่า pK_a

ความสามารถรักษาระดับของบัฟเฟอร์ (B)

หมายถึง ความสามารถของสารละลายบัฟเฟอร์ในการรักษาค่า pH แม้หลังจากเติมกรดหรือด่างเข้มข้น

จากที่เห็นในหัวข้อก่อนหน้านี้ ความสามารถรักษาระดับของบัฟเฟอร์จะดีที่สุดเมื่อ $\text{pH} = \text{pK}_a$ แต่ความสามารถรักษาระดับของบัฟเฟอร์โดยรวมของกรดหรือด่างชนิดอื่นจากค่าอยู่ที่ $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$

ในตัวอย่าง ความสามารถรักษาระดับของบัฟเฟอร์ของกรดชนิดอ่อน เราจะดูที่กราฟไทเทรชันของกรดอะซิติก (CH_3COOH) ที่มีไอออน OH^- ไทเทรตเข้าในสารละลาย (รูปที่ 22) กรดอะซิติกมีค่า pK_a 4.8 ดังนั้น สารละลายนี้จึงเริ่มด้วยค่า pH ต่ำและค่า pH เพิ่มขึ้นเมื่อไฮดรอกไซด์ไอออนไทเทรตเข้าในสารละลายมากขึ้น ในตอนเริ่มต้นมีการเปลี่ยนแปลงค่อนข้างมากกับทุกหยดของสารละลายไฮดรอกไซด์ แต่เมื่อความเข้มข้นของกรดที่ไม่แตกตัวและกรดที่แตกตัวเริ่มเท่ากัน เส้นกราฟเริ่มแบนมากขึ้น เมื่อ $[\text{A}^-] = [\text{HA}]$ เมื่อ $\text{pH} = \text{pK}_a$ เราคาดหวังให้เส้นโค้งแบนประมาณ pH 4.8 เนื่องจากนี่คือค่า pH เมื่อความสามารถรักษาระดับของบัฟเฟอร์ที่ชัดเจน



รูปที่ 22. ความสามารถรักษาระดับของบัฟเฟอร์ของกรดอะซิติก

เมื่อทำหรือใช้สารละลายบัฟเฟอร์ ต้องตระหนักว่าต้องคำนึงถึงปัจจัยภายนอกจากสมดุลกรด/ด่างด้วย ตัวอย่างหนึ่งคือ การดูดซึม CO_2 จากอากาศ

ค่าการเจือจาง (ΔpH)

ค่าการเจือจางของสารละลายบัฟเฟอร์ระบุว่ามีการเปลี่ยนแปลงค่า pH มากเท่าใดเมื่อสารละลายบัฟเฟอร์เจือจางด้วยน้ำกลั่นในปริมาณเท่ากัน ค่าเจือจางบอก หมายถึง ค่า pH จะเพิ่มขึ้น ขณะที่ค่าเจือจางลบ หมายถึง ค่า pH จะลดลงเมื่อมีสารละลายเพิ่มขึ้น

ผลกระทบของอุณหภูมิ ($\Delta\text{pH}/\Delta T$)

เราได้เห็นค่า pH ที่ได้จากกิจกรรมไอออน H^+ ในสารละลาย เนื่องจากกิจกรรมของไอออนขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ อุณหภูมิจะเป็นปัจจัยสำคัญที่กระทบค่า pH ค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิแสดงการเปลี่ยนแปลงของค่า pH ต่อ $^{\circ}\text{C}$

4.4. ห่วงโซ่การวัดในการติดตั้งการวัดค่า pH

เราเห็นในบทที่ 1.3 ว่าการวัดค่า pH อันที่จริงแล้วเป็นการวัดค่าศักย์ ค่าศักย์ที่เปลี่ยนแปลงของอิเล็กโทรดที่วัดค่า pH จะถูกวัดค่าเทียบกับค่าศักย์ของอิเล็กโทรดอ้างอิงที่เสถียร การตั้งค่าการวัดค่าแสดงอยู่ในรูปที่ 7

หลักการตั้งค่าคือ ตัวนำไฟฟ้าโลหะภายในอิเล็กโทรด 2 ตัวจะเชื่อมต่อเข้าด้วยกันผ่านอิเล็กโทรไลต์หนึ่งหรือหลายตัวเพื่อสร้างห่วงโซ่ไฟฟ้า ห่วงโซ่ไฟฟ้านี้ (อิเล็กโทรดวัดค่า pH และอิเล็กโทรดอ้างอิง) เครื่องวัดค่าที่มีความต้านทานสูง และเชื่อมโยงอิเล็กโทรดสองตัวภายในและวัดค่าศักย์ของห่วงโซ่ E

ค่าศักย์ไฟฟ้านี้ E หาได้โดยใช้สมการ Nernst:

$$E = E_0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \cdot \log a_{H^+}$$

ที่เราเห็นก่อนหน้านี้ในรูปที่ 6

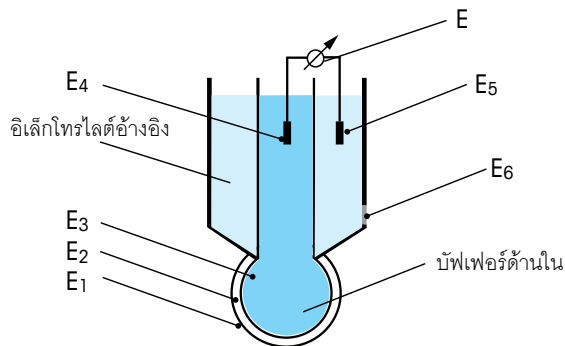
เพื่อเปรียบเทียบค่าศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กโทรดที่แตกต่างกันที่มีระบบอ้างอิงที่แตกต่างกัน อิเล็กโทรดไฮโดรเจนมาตรฐาน (SHE) หรืออิเล็กโทรดไฮโดรเจนปกติ (NHE) ถูกนำมาใช้เป็นอิเล็กโทรดอ้างอิงสากล ค่าศักย์ของ SHE โดยคำจำกัดความหมายถึงอุณหภูมิที่ศูนย์ SHE ประกอบด้วยแผ่นแพลตตินัมที่แช่ในสารละลาย $a_{H^+} = 1.0$ และล้อมรอบด้วยก๊าซไฮโดรเจนที่ 1 บาร์

ในสมการ Nernst E_0 เป็นศักย์มาตรฐานที่ $a_{H^+} = 1$ ปัจจัย $2.3 RT/nF$ (E_N) คือความชันของอิเล็กโทรดวัดค่า pH และทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าศักย์ถึง 10 เท่า ในกิจกรรม H^+ หรือต่อหน่วย pH ค่า E_N ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ T ใน Kelvin และมักอ้างอิงเป็นปัจจัยความชัน ด้านล่างคือตัวอย่างความชันที่อุณหภูมิระดับหนึ่งในรูปที่ 23

อุณหภูมิ	E_N ค่า (mV)
0 °C	$E_N = 54.2$ mV
25 °C	$E_N = 59.2$ mV
50 °C	$E_N = 64.1$ mV

รูปที่ 23. การขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของปัจจัยความชันของอิเล็กโทรดวัดค่า pH

เมื่อเราดูที่ห่วงโซ่การวัด ค่าศักย์ E จากสมการ Nernst อย่างละเอียดมากขึ้น เราจะพบว่า ค่าศักย์ในห่วงโซ่นี้ประกอบด้วยจุดศักย์กลางมากมายดังแสดงในรูปที่ 24



รูปที่ 24.
ที่มาของค่าศักย์
ที่แตกต่างกันใน
อิเล็กโทรด
แบบรวม

อิเล็กโทรดวัดค่า pH

ห่วงโซ่ค่าศักย์เริ่มต้นที่พื้นที่สัมผัสระหว่างสารละลายตัวอย่าง และเมมเบรนแก้วอิเล็กโทรดวัดค่า pH โดยวัดค่าศักย์ E1 ที่สัมพันธ์กับค่า pH ของสารละลายตัวอย่างเพื่อวัดค่า E1 และกำหนดค่า pH ที่แน่นอนที่จุดนี้ ค่าศักย์ที่จุดอื่น ๆ ทั้งหมดในห่วงโซ่ E2 – E6 ต้องคงที่ มีสัญญาณแปรผันเดียวเท่านั้นที่เกิดจากค่าศักย์ที่แตกต่างกันระหว่างอิเล็กโทรไลต์ด้านในและสารละลายตัวอย่างผ่านเมมเบรน pH จุดสุดท้ายของห่วงโซ่คือ E6 ซึ่งเป็นค่าศักย์ระหว่างอิเล็กโทรไลต์อิเล็กโทรดอ้างอิงและสารละลายตัวอย่าง ซึ่งมีค่าศักย์คงที่เนื่องจากอิเล็กโทรดอ้างอิงไม่ไวต่อค่า pH ของตัวอย่าง ค่าศักย์อื่น ๆ E2, E3, E4 และ E5 เป็นขั้นตอนต่อเนื่องในห่วงโซ่จากตัวอย่างผ่านอิเล็กโทรดวัดค่า pH ไปยังเครื่องวัดค่า และย้อนกลับจากเครื่องวัดค่าผ่านอิเล็กโทรดอ้างอิงไปยังสารละลายตัวอย่าง แต่ละขั้นตอนเหล่านี้มีอธิบายอยู่ในรูปที่ 24 ค่าศักย์ E1 ถูกถ่ายโอนไปยังด้านในของแก้วเมมเบรนวัดค่า pH ผ่านชั้นเจลที่เมมเบรนแก้วและเมมเบรนแก้ววัดค่า pH (ดังรูปที่ 8) โดยมีชั้นเจลอีกชั้นหนึ่งเป็นอินเทอร์เฟซระหว่างด้านในของอิเล็กโทรดวัดค่า pH กับสารละลายบัฟเฟอร์ด้านใน ค่าศักย์ที่แตกต่างกันระหว่างด้านนอกของเมมเบรนแก้ววัดค่า pH และด้านในของเมมเบรนแก้ววัดค่า pH คือ ค่าศักย์ E2 ในรูปที่ 24

ในทางปฏิบัติ เป็นการทำงานโดยถ่ายโอนค่าศักย์ผ่านสมดุลของไฮโดรเจนไอออนที่เพิ่มขึ้นที่อินเทอร์เฟซระหว่างการวัดค่าสารละลายและชั้นเจลเมมเบรนวัดค่า pH ด้านนอก หากกิจกรรมของไฮโดรเจนไอออนแตกต่างกันในสองเฟส การนำไฮโดรเจนไอออนจะเกิดขึ้น ซึ่งทำให้เกิดประจุที่ขึ้นเฟส ซึ่งป้องกันการนำ H^+ เพิ่มเติม ส่งผลให้ต้องใช้ค่าศักย์สำหรับกิจกรรมไฮโดรเจนไอออนที่แตกต่างกันในสารละลายตัวอย่างและชั้นเจล จำนวนไฮโดรเจนไอออนที่มีในชั้นเจลเกิดจากโครงสร้างกรดซิลิกของแก้วเมมเบรน และอาจถือได้ว่าคงที่และเป็นอิสระจากสารละลายที่วัดค่า

ค่าศักย์ในชั้นเจลด้านนอกของเมมเบรนที่ไวต่อค่า pH จะถูกถ่ายโอนโดยไอออน Li^+ ที่พบในแก้วเมมเบรนไปยังด้านในของแก้วเมมเบรน โดยค่าศักย์รอบเฟสเพิ่มขึ้น (E3 ในรูปที่ 24)

ค่าศักย์ E3 จะถูกถ่ายโอนไปยังลวดนำในอิเล็กโทรดวัดค่า pH (E4) ผ่านสารละลายบัฟเฟอร์ด้านในของอิเล็กโทรดวัดค่า pH และจากจุดนั้นไปยังเครื่องวัดค่า

อิเล็กโทรดอ้างอิง

เมื่อสัญญาณห่วงโซ่ค่าศักย์อิเล็กโทรดวัดค่า pH (E1–E4) ส่งไปยังเครื่องวัดค่า ต้องเป็นสัญญาณอ้างอิงในเครื่องวัดค่า และวัดค่าสัญญาณ pH เทียบกัน ซึ่งทำได้ทั้งส่วนอ้างอิงของอิเล็กโทรด โดยห่วงโซ่ค่าศักย์อีกตัวหนึ่ง (E5 – E6) รักษาค่าศักย์คงที่เป็นอิสระจากสารละลายตัวอย่าง

จากเครื่องวัดค่า มีการเชื่อมต่อกับองค์ประกอบอ้างอิงของอิเล็กโทรดอ้างอิงและจากจุดนั้น อินเทอร์เฟซระหว่างองค์ประกอบอ้างอิงและสารละลายอิเล็กโทรไลต์อ้างอิง (ค่าศักย์ E5)

จากองค์ประกอบอ้างอิงที่แตกต่างกัน องค์ประกอบซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นองค์ประกอบที่สำคัญที่สุด เทียบกับอิเล็กโทรดคาโลเมล องค์ประกอบอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์มีข้อดีที่สำคัญ แต่โดยหลักแล้วเนื่องจากเหตุผลด้านสิ่งแวดล้อมที่ทำให้อิเล็กโทรดอ้างอิงคาโลเมลไม่ถูกนำมาใช้อีกต่อไป

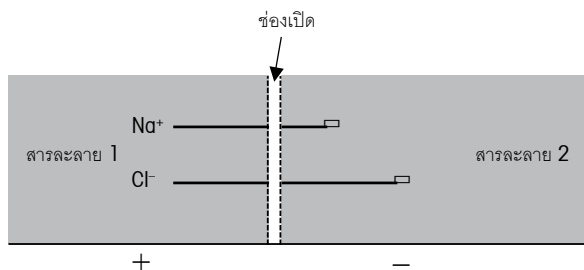
ขั้นถัดไปในค่าศักย์ E6 ซึ่งเป็นจุดต่อระหว่างอิเล็กโทรไลต์อ้างอิงที่ด้านในอิเล็กโทรดอ้างอิง และสารละลายตัวอย่างที่ด้านนอกของอิเล็กโทรด สิ่งสำคัญคือค่าศักย์ต้องคงที่ที่จุดนี้ เนื่องจากใช้เป็นสัญญาณอ้างอิง โดยธรรมชาติหัวต่อมีความสำคัญมากสำหรับพื้นที่สัมผัสที่จะเจาะจง เนื่องจากการแพร่กระจายไอออนผ่านหัวต่อ

คุณสมบัติที่สำคัญของหัวต่อคือ การแพร่กระจายไอออนผ่านหัวต่อซึ่งสร้างค่าศักย์การแพร่ (E6/E_{diff}) ค่าศักย์การแพร่ขึ้นอยู่กับชนิดของหัวต่อและคุณสมบัติของหัวต่อและรวมถึงไอออนที่แพร่กระจาย

เนื่องจาก E_{diff} เป็นส่วนหนึ่งของค่าศักย์ในทุกห่วงโซ่การวัดค่า การเปรียบเทียบค่า pH ของสารละลายวัดค่าที่แตกต่างกันทำได้ก็ต่อเมื่อศักย์การแพร่เท่ากันในทุกสารละลาย ในทางปฏิบัติไม่สามารถทำได้เสมอไป ดังนั้นต้องพยายามให้ E_{diff} น้อยและคงที่เพื่อจำกัดความผิดพลาดในการวัดค่า

ความเร็วในการรวมไอออนกำหนดโดยประจุและขนาด ขนาดของไอออนไม่ได้กำหนดโดยขนาด 'ชาย' แต่โดยขนาดของภาวะน้ำที่ครอบคลุม ไอออนทั้งหมดในสารละลายในน้ำล้อมรอบด้วยโมเลกุลของน้ำแบบมีขั้ว ซึ่งหมายความว่ามีลิเทียมไอออนที่น้อย แต่มีภาวะน้ำสูง เช่น รวมเข้าว่าแต่มีโพแทสเซียมไอออนภาวะน้ำมากกว่าเพียงเล็กน้อย เนื่องจากไอออน H⁺ และ OH⁻ รวมตามกลไกที่แตกต่างกันโดยสิ้นเชิง ทำให้มีการเคลื่อนที่ของไอออนมากกว่าเมื่อเทียบกับไอออนอื่น ๆ ทั้งหมด ตัวอย่างความเร็วของการรวมสำหรับไอออนที่แตกต่างกันมีแสดงอยู่ด้านล่างในรูปที่ 25

ค่าการเคลื่อนที่ของไอออนิก (ใน $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}\cdot\text{V}$) ที่ 25°C			
H^+	36.25	OH^-	20.64
Li^+	4.01	F^-	5.74
Na^+	5.19	Cl^-	7.91
K^+	7.62	NO_3^-	7.41
NH_4^+	7.62	CH_3COO^-	4.24



รูปที่ 25. การเคลื่อนที่ของไอออนและการกระจายของไอออนผ่านจุดเชื่อมต่อ

การใช้ตัวอย่างโซเดียมและคลอไรด์ไอออนที่เราเห็นในตารางและรูปข้างต้น โซเดียมและคลอไรด์ไอออนกระจายผ่านหัวต่อจากสารละลาย 1 เข้าในสารละลาย 2 ที่ความเร็วแตกต่างกัน เนื่องจากไอออน Cl^- ในสารละลายรวมได้รวดเร็วกว่าไอออน Na^+ การแยกประจุจึงเกิดขึ้น

การแยกประจุนี้ทำให้ค่าศักย์การแพร่ย้อนกลับการรวมในขั้นต้น ทำให้สมดุลเปลี่ยนแปลงซึ่งใช้เวลาานกว่าจะเสถียร ซึ่งหมายความว่า ความเร็วในการกระจายของไอออนที่ต่างกันนี้อิเล็กโทรไลต์อ้างอิงผ่านจุดเชื่อมต่อ ทำให้เวลาตอบสนองของอิเล็กโทรดช้าลง สิ่งสำคัญคือ จุดเชื่อมต่อมีรูพรุนมากทำให้อิเล็กโทรไลต์ไหลและเวลาตอบสนองสั้นลงอย่างมาก

การแยกประจุและศักย์การแพร่ E_{diff} เพิ่มขึ้นเมื่อการเคลื่อนที่ของแคทไอออนและแอนไอออนแตกต่างกันมาก ผลเช่นนี้สังเกตได้ชัดเจนในสารละลายกรดเข้มข้นและสารละลายทั่วไปที่ใช้ในการวัดค่า pH

อีกปัจจัยหนึ่งที่กำหนดค่า E_{diff} คือถ้ามีสารละลายตัวใดตัวหนึ่งจากสองตัวเจือจางมาก ตัวอย่างทั่วไปของการวัดค่า pH ข้างต้น คือ ตัวอย่างที่ปราศจากไอออน เช่น น้ำบริสุทธิ์ ในกรณีนี้ ค่าศักย์การแพร่จะเพิ่มขึ้นเนื่องจากความแตกต่างของประจุเพิ่มขึ้นโดยตัวอย่างที่ปราศจากไอออนนอกหัวต่อ

เพื่อให้ศักย์การแพร่ที่น้อยที่สุดเท่าที่ทำได้ ต้องตรวจสอบว่าอิเล็กโทรไลต์อ้างอิงเป็นสารละลายที่เข้มข้นและถ่ายโอนได้เท่ากัน (การเคลื่อนที่ของแอนไอออน และแอนไอออนเท่ากัน) กรณีนี้คืออิเล็กโทรไลต์อ้างอิง KCl และ KNO_3 ที่ขั้วบอดรูปที่ 25

อย่างไรก็ดี ขึ้นอยู่กับความระมัดระวัง ต้องพิจารณาศักย์การแพร่ที่ค่า pH สูง แม้ว่าอิเล็กโทรไลต์อ้างอิงจะเหมาะสม ดังแสดงในตัวอย่างด้านล่าง (ที่ 25 °C):

อิเล็กโทรไลต์ด้านใน	สารละลายตัวอย่าง	ศักย์การแพร่	ΔpH
KCl (sat.)	HCl (1 mol/L)	$E_{diff} = + 14.1 \text{ mV}$	0.238 pH หน่วย
KCl (sat.)	NaOH (1 mol/L)	$E_{diff} = - 8.6 \text{ mV}$	0.145 pH หน่วย

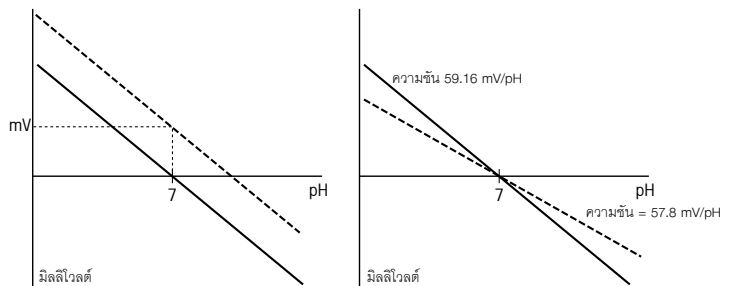
รายละเอียดศักย์การแพร่นี้ทำให้เข้าใจว่าการวัดค่า pH ยากกว่าการวัดค่าอื่น ๆ ได้อย่างชัดเจน ต้องระมัดระวังเมื่อใช้สารละลายเจือจางมาก หรือสารละลายที่ไม่มีไอออน เช่น สารละลายที่ไม่ละลายในน้ำ ในกรณีนี้ ศักย์การแพร่จะมีค่าสูงมากส่งผลให้สัญญาณอ้างอิงไม่เสถียร หัวต่อที่ปนเปื้อนอาจส่งผลเช่นเดียวกันเนื่องจากเกิดการอุดตันที่หัวต่อทำให้อิเล็กโทรไลต์ไม่สามารถไหลอย่างอิสระ

4.5. การสอบเทียบ/การปรับการติดตั้งการวัดค่า pH

มีสองการตั้งค่าในเครื่องวัดค่าซึ่งปรับใช้กับอิเล็กโทรดเฉพาะที่ให้มากับเครื่องวัดค่า และได้รับผลกระทบเมื่ออิเล็กโทรดวัดค่า pH และเมื่อมีการปรับการตั้งค่าเครื่องวัดหรือออฟเซตที่จุดศูนย์ (mV) และความชัน (mV/pH) ของอิเล็กโทรด เนื่องจากมีสองการตั้งค่าที่ต้องปรับ ทำให้การสอบเทียบสองจุดเป็นการปรับขั้นต่ำที่ต้องดำเนินการ

ต้องทำการปรับจุดศูนย์และความชันเพื่อชดเชยค่าเบี่ยงเบนใด ๆ จากค่าเชิงทฤษฎี ค่าเบี่ยงเบนนี้เกิดขึ้นเนื่องจากพฤติกรรมที่ไม่สมบูรณ์ของอิเล็กโทรด สารละลายบัฟเฟอร์ที่มีค่า pH 7.00 ตรงกับจุดศูนย์ของอิเล็กโทรดวัดค่า pH ที่ทำจากแก้วส่วนใหญ่และใช้สำหรับการสอบเทียบจุดศูนย์โดยเฉพาะ โดยส่วนใหญ่ ขึ้นอยู่กับช่วงการวัดค่าที่ต้องการ แนะนำให้ใช้สารละลายบัฟเฟอร์ pH 4.01 หรือ pH 9.21 (หรือ 10.00) ในการปรับค่าความชัน

รูปด้านล่างแสดงการปรับค่าทั้งสอง ภาพประกอบทางซ้ายแสดงการปรับค่าออฟเซตเพื่อแสดงความเบี่ยงเบน mV จากค่าทางทฤษฎี 0 mV ที่ pH 7.00 ภาพประกอบทางขวาแสดงการปรับค่าความชัน ซึ่งแสดงค่าเบี่ยงเบนจากทฤษฎี 59.16 mV/pH ที่ 25 °C



รูปที่ 26. ซ้าย: การปรับค่าออฟเซตของอิเล็กโทรดวัดค่า pH ในมิเตอร์วัดค่า pH ขวา: การปรับค่าความชันของอิเล็กโทรดวัดค่า pH เส้นทึบแสดงพฤติกรรมสมบูรณ์แบบ เส้นประแสดงพฤติกรรมที่แท้จริง

4.6. ผลของอุณหภูมิต่อการวัดค่า pH

อุณหภูมิมีผลต่อทั้งอิเล็กโทรดและตัวอย่าง เราจะดูผลกระทบนี้อย่างละเอียดในหัวข้อถัดไป

การขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของอิเล็กโทรด

อุณหภูมิมีผลต่ออิเล็กโทรดวัดค่า pH ในหลายส่วน:

ความชัน

พิจารณาสมการ Nernst ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า mV ที่วัดได้และค่า pH ของตัวอย่างสำหรับอิเล็กโทรดวัดค่า pH จะเห็นว่าความชันมีอุณหภูมิใน Kelvin:

$$E = E_0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \cdot \log a_{H^+}$$

เมื่อเติมจำนวนทั้งหมดยกเว้นอุณหภูมิใน Kelvin (T) จะได้:

$$E = E_0 - 0.198 \cdot T \cdot pH$$

จากสมการนี้ จะเห็นได้ชัดเจนว่า ความชันของอิเล็กโทรดขึ้นอยู่กับอุณหภูมิแบบเชิงเส้น เนื่องจากพฤติกรรมเชิงเส้นนี้คาดคะเนได้และสามารถชดเชยได้โดยมิเตอร์วัดค่า pH และอิเล็กโทรดที่มีเซ็นเซอร์อุณหภูมิในตัว

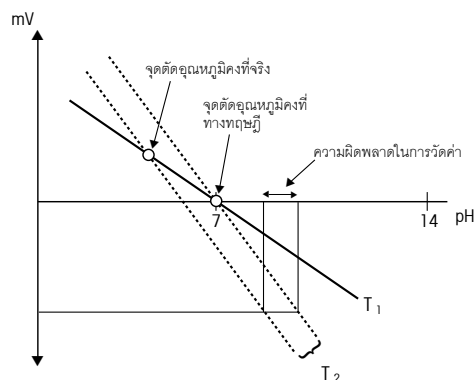
จุดตัดไอโซเทอร์มอล

จุดตัดไอโซเทอร์มอลขึ้นอยู่กับพฤติกรรมค่าศักย์แต่ละค่า E1 ถึง E6 และเป็นคุณสมบัติของทุกอิเล็กโทรด สำหรับอิเล็กโทรดที่สมบูรณ์แบบของเส้นการสอบเทียบ อุณหภูมิที่แตกต่างกัน จะตัดกันที่จุดศูนย์ของอิเล็กโทรด (pH 7.00/0 mV) และความชันเป็นสัดส่วนกับอุณหภูมิค่าสัมบูรณ์เสมอ

เนื่องจากค่าศักย์โดยรวมของอิเล็กโทรดวัดค่า pH จะประกอบด้วยผลรวม E1–E6 ซึ่งทั้งหมดขึ้นอยู่กับอุณหภูมิตามลำดับ จุดตัดไอโซเทอร์มอลอาจไม่ตรงกับจุดศูนย์ของอิเล็กโทรดเสมอไป

สิ่งสำคัญคืออิเล็กโทรดต้องมีจุดตัดไอโซเทอร์มอลและจุดศูนย์ใกล้เคียงกันมากที่สุดเท่าที่เป็นไปได้ เนื่องจากยิ่งใกล้กับค่า pH 7 ความผิดพลาดของการชดเชยอุณหภูมิยิ่งต่ำ ความผิดพลาดในการวัดค่าจะเพิ่มขึ้นเมื่อความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างการสอบเทียบกับสารละลายตัวอย่างเพิ่มขึ้น ความผิดพลาดนี้อาจเพิ่มขึ้นทีละ 0.1 pH หน่วย ค่า pH ที่ถูกต้องที่สุดจะวัดได้เมื่ออุณหภูมิของการสอบเทียบและสารละลายตัวอย่างเท่ากัน

มีความผิดพลาดในการวัดข้างต้นแสดงในรูปที่ 27



รูปที่ 27. จุดตัดไอโซเทอร์มอล ทางทฤษฎีและทางปฏิบัติ

หากจุดตัดไอโซเทอร์มอลจริงไม่ตรงกับทางทฤษฎี อาจมีความผิดพลาดในการวัดค่าค่อนข้างมาก ขึ้นอยู่กับความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างตัวอย่างหรือระหว่างตัวอย่างกับการสอบเทียบ นอกจากนี้ ความผิดพลาดอาจเพิ่มขึ้นถ้าจุดตัดไอโซเทอร์มอลที่แท้จริงแตกต่างจากจุดตัดทางทฤษฎีอย่างมาก และการวัดค่าและการสอบเทียบที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน

ปรากฏการณ์อุณหภูมิอื่นๆ

เวลาตอบสนองของอิเล็กโทรดอาจได้รับผลกระทบหากอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงหรือระหว่างการวัดค่า

หากอุณหภูมิในสารตัวกลางเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว อิเล็กโทรดวัดค่า pH แบบแก้วจะเปี่ยงเบนจนกว่าอุณหภูมิของอิเล็กโทรดและสื่อเท่ากัน เพื่อให้อิเล็กโทรดแบบรวมตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของตัวอย่างได้อย่างรวดเร็ว อุณหภูมิของอิเล็กโทรดวัดค่า pH ด้านในและอิเล็กโทรดอ้างอิงด้านนอกต้องเท่ากันเสมอ ซึ่งทำได้โดยการจัดการเชิงสมมาตรขององค์ประกอบค่า pH และองค์ประกอบอ้างอิงเท่านั้น

การขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของสารละลายที่วัดค่า

สารละลายตัวอย่างทุกชนิดมีคุณสมบัติด้านอุณหภูมิและพฤติกรรมค่า pH ที่แสดงใน

รูปของค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิ ซึ่งอธิบายว่าค่า pH เปลี่ยนแปลงอย่างไรเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงค่า pH นี้แตกต่างกันในแต่ละตัวอย่าง จึงไม่สามารถชดเชยได้

จุดแรกที่ต้องพิจารณาคือ การแตกต่างที่คงที่ของน้ำขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ในน้ำบริสุทธิ์ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 0 และ 100 °C จุดกลางจะเปลี่ยนแปลงลดลง 1.34 pH หน่วยเป็นผลจากการขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของผลิตภัณฑ์ไอออน หรือกล่าวอีกนัยหนึ่ง K_w ของน้ำลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น พฤติกรรมเช่นเดียวกันพบในกรดและด่าง ชนิดอ่อน เนื่องจากการแตกตัวคงที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ

ค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิกำหนดโดยพารามิเตอร์สองตัว:

- สัมประสิทธิ์กิจกรรม (γ)
- ค่าคงที่ของกรด

การขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของค่าคงที่กิจกรรม γ เพิ่มขึ้นเมื่อ γ มีค่าแตกต่างจาก 1 อย่างมาก นั่นคือ เมื่อมีความเบี่ยงเบนมากระหว่างความเข้มข้นและกิจกรรมของสารละลาย โดยเฉพาะในกรณีของสารละลายที่มีความเข้มข้น และเมื่อมีไอออนที่มีประจุไฟฟ้าสูง

ค่าคงที่ของกรด pK_a ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ แต่ความสัมพันธ์นี้ไม่เป็นเชิงเส้น

ซึ่งหมายความว่าพฤติกรรมการแตกตัวของกรดเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ พฤติกรรม การแตกตัวนี้เกิดจากการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น H^+ กับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ซึ่งทำให้ค่า pH ที่แท้จริงเปลี่ยนแปลง

โดยทั่วไป ระบบกรด/ด่างอินทรีย์แสดงค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิที่สูงกว่าระบบอนินทรีย์ และสารละลายที่มีความเป็นด่างขึ้นอยู่กับอุณหภูมิมากกว่าสารละลายที่มีความเป็นกรด

ซึ่งแสดงตามตัวอย่างต่อไปนี้:

ค่า pH ที่:	20 °C	30 °C
0.001 mol/L HCl	3.00	3.00
0.001 mol/L NaOH	11.17	10.83
ฟอสเฟตบัฟเฟอร์	7.43	7.40
ทริสบัฟเฟอร์	7.84	7.56

ตัวอย่างนี้แสดงให้เห็นชัดเจนว่า ค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิที่สูงอาจเกิดขึ้นได้ในสารละลายที่เป็นกลาง ทำให้ต้องพิจารณาอุณหภูมิเมื่อเปรียบเทียบการวัดค่า pH ที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน ตามหลักการ ควรวัดค่าตัวอย่างที่อุณหภูมิเท่ากันจึงจะเปรียบเทียบค่าได้

โดยทั่วไปไม่สามารถชดเชยอุณหภูมิเพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่า pH จริงสำหรับสารละลายทางเคมีได้ อย่างไรก็ตาม มีการกำหนดตารางชดเชยอุณหภูมิสำหรับสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน ตารางสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานของ

METTLER TOLEDO มีอยู่ในภาคผนวก 5.1 ตารางนี้ยังแสดงมิเตอร์วัดค่า pH ของ METTLER TOLEDO ทั้งหมดและใช้โดยอัตโนมัติเมื่อต่อเซ็นเซอร์อุณหภูมิเข้ากับ มิเตอร์วัดค่า pH เพื่อให้มั่นใจว่าใช้ค่า pH ที่ถูกต้องสำหรับบัฟเฟอร์ที่อุณหภูมิที่ทำการ สอบเทียบ

4.7. ปรากฏการณ์ จากสารละลายที่ วัดค่าพิเศษ

ปัญหาที่แตกต่างกันอาจเกิดขึ้นเมื่อวัดค่าตัวอย่างที่ไม่ได้ใช้สารละลายในน้ำที่วัดค่า ได้ง่าย ปัญหาเหล่านี้อาจเกิดจากทางไฟฟ้าหรือเคมีและมีอธิบายในหัวข้อนี้

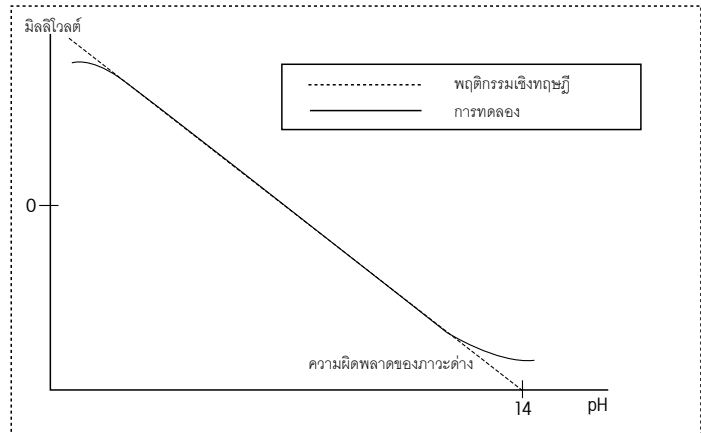
ความผิดพลาดของภาวะต่าง

ผลกระทบของภาวะต่างเป็นปรากฏการณ์ที่ไอออน H^+ ในชั้นเจลของเมมเบรนที่วัด ค่า pH ถูกแทนที่ด้วยไอออนต่างบางส่วนหรือทั้งหมด ทำให้การวัดค่า pH ที่เปรียบเทียบกับจำนวนไอออน H^+ ในตัวอย่างต่ำเกินไป ภายใต้เงื่อนไขที่ยากที่สุด เมื่อกิจกรรมไอออน H^+ ถูกปฏิเสธ เมมเบรนแก้วจะตอบกลับโซเดียมไอออนเท่านั้น

แม้ว่าผลกระทบจะเรียกว่าความผิดพลาดของภาวะต่าง แต่อันที่จริงเฉพาะโซเดียม หรือลิเทียมไอออนเท่านั้นที่เป็นสาเหตุของการรบกวนที่ต้องพิจารณา ผลกระทบ เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิและค่า pH เพิ่มขึ้น ($pH > 9$) และสามารถลดผลกระทบได้โดย ใช้แก้วเมมเบรน pH ชนิดพิเศษ ตัวอย่างพฤติกรรมอิเล็กทรอนิกส์ได้เงื่อนไขนี้แสดง ในรูปที่ 28

ความผิดพลาดของภาวะกรด

ในสื่อที่มีความเป็นกรดสูง โมเลกุลกรดจะถูกดูดซับโดยชั้นเจล ทำให้กิจกรรมไอออน H^+ ในชั้นเจลลดลง ส่งผลให้มีการบันทึกค่า pH ที่สูง ความผิดพลาดของภาวะกรด ส่งผลกระทบน้อยกว่าความผิดพลาดของภาวะต่าง และเกิดขึ้นที่ค่า pH ต่ำมากเท่านั้น ภาพประกอบตัวอย่างนี้แสดงในรูปที่ 28



รูปที่ 28. ภาพประกอบพฤติกรรมอิเล็กโทรไลต์ที่เกิดความผิดพลาดภาวะต่างและภาวะกรด

การทำปฏิกิริยากับอิเล็กโทรไลต์อ้างอิง

อีกหนึ่งปัญหาที่อาจเกิดขึ้นคือ ปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างอิเล็กโทรไลต์และสารละลายที่วัดค่า การตกตะกอนที่เกิดขึ้นตามมาจะอุดตันท่อหัวต่อและเพิ่มความต้านทานทางเคมีมากขึ้น

เมื่อใช้ KCl เป็นอิเล็กโทรไลต์อ้างอิง ไอออนต่อไปนี้จะตกตะกอนและสร้าง

สารประกอบที่มีความสามารถในการละลายต่ำ:



ซิลเวอร์คลอไรด์อาจตอบสนองกับโบรมைด์ ไอโอไดด์ ไซยาไนต์ และโดยเฉพาะซัลไฟด์ และสารประกอบซัลไฟด์ เช่น คริสต์ไนต์และคริสติน การปนเปื้อนเนื่องจากซิลเวอร์ซัลไฟด์ส่งผลให้หัวต่อเปลี่ยนเป็นสีดำ ดังอธิบายในบทที่ 2.1 การปนเปื้อนของหัวต่ออาจส่งผลให้การวัดค่าไม่เป็นที่น่าพอใจเนื่องจาก:

- เวลาตอบสนองของอิเล็กโทรดเพิ่มขึ้นหรือ
- ศักย์การแพร่ (E_{diff}) ที่ใช้ในการวัดค่า pH เป็นข้อผิดพลาดโดยตรง

เพื่อป้องกันปฏิกิริยาข้างต้นระหว่างอิเล็กโทรไลต์กับสารละลายตัวอย่าง ให้ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่ไม่ทำปฏิกิริยากับไอออนข้างต้น หรือใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีหัวต่อสองหัวและอิเล็กโทรไลต์บริดจ์ที่ไม่ทำปฏิกิริยากับตัวอย่าง

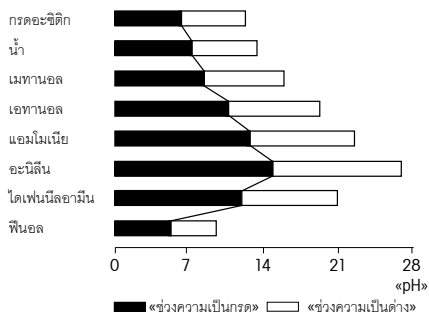
สื่ออินทรีย์

การวัดค่า pH ในสื่ออินทรีย์หรือสารละลายที่ไม่ละลายในน้ำ (น้ำน้อยกว่า 5%)

มีความท้าทายพิเศษ เนื่องจากการกำหนดค่า pH ไม่ใช้กับตัวอย่างนี้

ในการหาค่า pH ในตัวอย่างที่ไม่ละลายในน้ำ สิ่งสำคัญคือต้องทราบช่วงค่า pH เดิม pH 0 ถึง pH 14 มาจากพฤติกรรมการแตกตัวของน้ำ จึงไม่ถูกต้อง ในกรณีนี้

สมดุลการแตกตัว ผลิตภัณฑ์ไอออนของตัวทำละลายที่ใช้ และไม่เกี่ยวข้องกับผลิตภัณฑ์ไอออนในน้ำ ส่งผลให้ช่วงความเข้มข้นของไอออน H^+ ในตัวทำละลายแตกต่างกัน และสเกลค่า pH แตกต่างกันไปโดยสิ้นเชิง รูปที่ 28 แสดงช่วงค่า pH ที่ถูกต้องสำหรับตัวทำละลายที่ใช้น้อย



รูปที่ 29. สเกล pH ในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน

ในการใช้งานกับตัวทำละลายที่ไม่ละลายในน้ำ มักวัดค่าเชิงเปรียบเทียบแทนการวัดค่า pH สัมบูรณ์ เช่น ไทเทรชันในน้ำมัน ในกรณีนี้ อาจต้องสังเกตความสมบูรณ์ของปฏิกิริยาไม่ใช่สเกล pH ในการวัดค่า pH ในตัวอย่างที่ไม่ละลายในน้ำ จำไว้ว่าการวัดค่าจะไม่ให้ค่า pH ที่สมบูรณ์ นอกจากนี้ อิเล็กโทรดจะสูญเสียชั้นเจลภาวะน้ำรอบเมมเบรนที่วัดค่า pH เพื่อให้มั่นใจว่ายังคงทำการวัดค่าได้ ต้องทำการรีไฮเดรตชั้นเจลในสารละลายที่ละลายน้ำมีไอออนสูงระหว่างการทดลอง หากต้องการวัดค่าตัวทำละลายที่ไม่ละลายในน้ำเชิงปริมาณ สามารถเตรียมเส้นโค้งการสอบเทียบสำหรับอิเล็กโทรดแก้ว pH ที่มีตัวอย่างแตกต่างกันที่มีองค์ประกอบที่ทราบตรงกับเงื่อนไขของตัวอย่างที่วัดค่า ซึ่งทำให้สามารถแยกแยะความแตกต่างขององค์ประกอบตัวอย่างที่แตกต่างกันระหว่างการวัดค่า โดยไม่ต้องคำนวณปริมาณค่าสัมบูรณ์ระหว่างการวัดค่า จำไว้ว่าตัวทำละลายที่ไม่ละลายในน้ำโดยทั่วไปไม่มีไอออนและส่งผลให้การวัดค่าไม่เสถียร

5. ภาคผนวก

5.1. ตารางอุณหภูมิสำหรับสารละลายบัฟเฟอร์ METTLER TOLEDO

อุณหภูมิ	สารละลายบัฟเฟอร์ค่า pH มาตรฐาน METTLER TOLEDO								NIST/DIN 19266		
5.0	1.67	2.02	4.01	7.09	9.45	10.65	10.25	11.72	4.004	6.950	9.392
10.0	1.67	2.01	4.00	7.06	9.38	10.39	10.18	11.54	4.001	6.922	9.331
15.0	1.67	2.00	4.00	7.04	9.32	10.26	10.12	11.36	4.001	6.900	9.277
20.0	1.68	2.00	4.00	7.02	9.26	10.13	10.06	11.18	4.003	6.880	9.228
25.0	1.68	2.00	4.01	7.00	9.21	10.00	10.01	11.00	4.008	6.865	9.183
30.0	1.68	1.99	4.01	6.99	9.16	9.87	9.97	10.82	4.015	6.853	9.144
35.0	1.69	1.99	4.02	6.98	9.11	9.74	9.93	10.64	4.026	6.845	9.110
40.0	1.69	1.98	4.03	6.97	9.06	9.61	9.89	10.46	4.036	6.837	9.076
45.0	1.70	1.98	4.04	6.97	9.03	9.48	9.86	10.28	4.049	6.834	9.046
50.0	1.71	1.98	4.06	6.97	8.99	9.35	9.83	10.10	4.064	6.833	9.018

Mettler-Toledo GmbH, Analytical
CH-8606 Greifensee, สวิตเซอร์แลนด์
โทร. +41 22 567 53 22
แฟกซ์ +41 22 567 53 23

www.mt.com/pH

สำหรับข้อมูลเพิ่มเติม

อาจเปลี่ยนแปลงข้อมูลทางเทคนิค
© 04/2016 Mettler-Toledo GmbH, 30454519B
Marketing pH Lab / MarCom Analytical