

Những vấn đề cốt lõi trong đo pH & ORP

Mục lục

- Chương 1:**
Điện cực pH được cấu tạo như thế nào?
- Chương 2:**
Hệ thống tham chiếu của các điện cực pH
- Chương 3:**
Các loại điện cực pH
- Chương 4:**
Hiệu chuẩn pH và các dung dịch pH
- Chương 5:**
Độ chính xác của máy đo pH
- Chương 6:**
Ảnh hưởng của nhiệt độ - Độ không đảm bảo đo trong đo pH
- Chương 7:**
Lỗi axit và kiềm trong máy đo pH
- Chương 8:**
Điện thế khuếch tán là một nguyên nhân gây ra lỗi
- Chương 9:**
Lựa chọn điện cực pH
- Chương 10:**
Bảo quản điện cực pH
- Chương 11:**
Các tiêu chuẩn của máy đo pH
- Chương 12:**
Máy đo pH trong môi trường hữu cơ

1 Chương 1: Điện cực pH được cấu tạo như thế nào?

Vấn đề

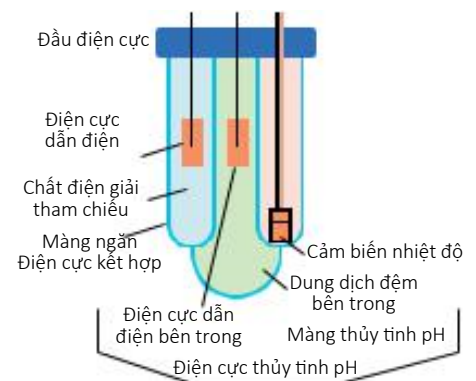
Người sử dụng có thể lựa chọn nhiều loại điện cực khác nhau để đo pH. Với lần chọn lựa đầu tiên, việc lựa chọn thường là thách thức. Vậy nên điều quan trọng là phải mô tả các thành phần của điện cực pH bao gồm các đặc tính của chúng, từ đó tìm được điện cực phù hợp nhất cho ứng dụng.

Câu hỏi

Thành phần nào tạo nên một điện cực pH và chúng có các chức năng gì?

Trả lời

Cấu trúc cơ bản của điện cực pH rất đơn giản: Như các dây đo điện thế, chúng bao gồm một điện cực để đo và một điện cực tham chiếu. Trong nhiều năm, nó đã được thiết kế lại kiểu dáng để tích hợp cả hai trên một khối như điện cực pH. Ngoài ra, một tỷ lệ lớn các điện cực pH có sẵn trên thị trường hiện nay đã tích hợp trước



Bảng 1: Các quá trình ở màng ngăn của điện cực

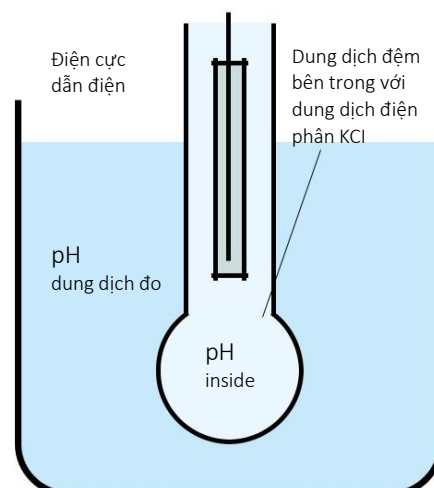
một cảm biến nhiệt độ để tự động bù lại sự biến đổi của độ dốc (slope) theo nhiệt độ trong máy đo pH. Cấu trúc của các điện cực pH như vậy được mô tả trong DIN 19261 và được minh họa rõ ràng trong Hình. [1] (**Bảng 1**)

Tại sao người sử dụng cần một điện cực tham chiếu khi đo pH?

Điện cực thủy tinh là điện cực dùng để đo pH. Tín hiệu pH được phát ra từ nó bằng đơn vị mV, tỷ lệ trực tiếp với giá trị pH của dung dịch đo. Tuy nhiên, tín hiệu đo chỉ có thể được đo dựa vào điện cực tham chiếu, vì nhờ vào sự khác nhau về điện thế mới có thể đo được điện áp. Điện cực tham chiếu lý tưởng có một điện thế ổn định, bất biến, độc lập với giá trị pH và thành phần của môi trường ở mọi nhiệt độ.

Điều gì xảy ra trên màng thủy tinh?

Các màng thủy tinh thay đổi bởi giá trị pH. [2] Dưới ảnh hưởng của nước, các ion kiềm hòa tan từ bề mặt thủy tinh và một phần các cầu nối oxit của khuôn silicat trở thành các nhóm OH- nhờ vào sự hấp thụ của nước. Đây là cách mà một "lớp gel" được tạo nên.



Bảng 2: Các quá trình ở màng ngăn của điện cực

Chương 2: Hệ thống tham chiếu của các điện cực pH

Lớp gel này phản ứng với các ion hydro H+ như một chất trao đổi ion.

Quá trình trao đổi chất hoạt động như thế nào?

Trong các màng ngăn pH đặc biệt, sự tái cân bằng phát triển giữa dung dịch và bề mặt thủy tinh chỉ phụ thuộc vào nồng độ ion hydro trong dung dịch và trong lớp gel.

Sau cùng vẫn còn tồn tại câu hỏi, làm sao để người sử dụng nhận ra đâu là sự lựa chọn đúng đắn cho hệ thống đo: Hệ thống đo chính xác cung cấp độ tin cậy cao nhất và tuổi thọ dài nhất cho ứng dụng.

Kết luận

Chỉ có một điện cực phù hợp với ứng dụng để đạt được độ tin cậy đo lường tốt nhất và tuổi thọ sử dụng tối đa. Đặc biệt chú ý đến loại màng ngăn trong việc lựa chọn điện cực. Điều này được khẳng định bởi sự kết nối giữa điện cực và môi trường đo. Ví dụ, có thể dùng màng ngăn (diaphragm) làm bằng sợi platinum vì nó giúp điện cực đo nhanh và ổn định với mức tiêu hao điện giải thấp và đồng thời bảo vệ chính nó chống lại sự thẩm thấu từ môi trường đo.

Vấn đề

Bên cạnh màng thủy tinh và các màng ngăn (diaphragm), các điện cực pH khác nhau trong các hệ thống tham chiếu và các loại màng ngăn. Ứng dụng mong muốn làm cho việc lựa chọn giữa các hệ thống tham chiếu điện cực pH và màng ngăn dễ dàng hơn.

Câu hỏi

Hệ thống tham chiếu điện cực pH là gì và tại sao tôi cần nó? Có những loại hệ thống tham chiếu nào dành cho các điện cực pH và chúng có thể cung cấp các tính năng nào? [3]

Trả lời

Phương pháp phổ biến nhất để đo pH là đo điện áp. Để đo điện áp, điện cực pH phải có khả năng đo được sự khác biệt giữa hai điểm với các giá trị điện thế khác nhau. Đối với điện cực pH, để cung cấp thiết bị đo điện áp của nồng độ ion trong dung dịch, cần một điện cực tham chiếu bởi vì điện thế của nó vẫn duy trì và không phụ thuộc vào dung dịch và nhiệt độ liên quan đến dung dịch được đo. Điện cực pH có thể sử dụng điện thế của điện cực tham chiếu để xác định nồng độ ion của dung dịch so với nồng độ tham chiếu.

Điện thế có được từ phép so sánh này sau đó sẽ truyền vào máy đo pH.

Điện cực Hydro tiêu chuẩn (SHE) được sử dụng làm hệ thống tham chiếu quốc tế. Không may thay, do yêu cầu xử lý quá phức tạp, nó thường không được sử dụng cho các ứng dụng tiêu chuẩn. Một hệ thống tham chiếu được chấp thuận phổ biến là điện cực Calomel bão hòa (SCE), tuy nhiên điện cực này lại chứa thủy ngân gây độc. Hệ thống tham chiếu phổ biến nhất là hệ thống tham chiếu bạc/ bạc clorua (Ag /AgCl). Tuy nhiên, Ag /AgCl có thể kết tủa bạc khi tiếp xúc với một số mẫu nhất định. Một cấu hình thay thế cho các hệ thống tham chiếu tiêu chuẩn Ag/AgCl là hệ thống màng ngăn đôi. Cấu trúc màng ngăn đôi tách Ag /AgCl với mẫu bằng một buồng thứ hai chứa một dung dịch điện phân đơn giản như Clorua kali (KCl). Một loại điện cực màng ngăn đôi đặc biệt là hệ thống tham chiếu màng ngăn đôi Silamid, nó là một cấu trúc đặc biệt của hệ thống tham chiếu Ag / AgCl.

Hầu hết các điện cực có một hệ thống Ag / AgCl được xây dựng bằng một sợi Ag được tráng AgCl. Các hệ thống tham chiếu Silamid có một ống thủy tinh với phần bên trong được tráng Ag,

sau đó được làm đầy với AgCl, và được cắm với một sợi polyester. Hệ thống tham chiếu này tạo ra bề mặt tiếp xúc lớn hơn giữa Ag và AgCl so với hệ thống dây Ag / AgCl tiêu chuẩn.

Từ đó tạo ra một hệ thống tham chiếu lâu dài và rất ổn định. Hệ thống tham chiếu ion iốt / iốt (I-/I) không tạo kết tủa bạc và có thể được sử dụng với hệ đệm Tris.

Những thuận lợi và bất lợi của các hệ thống tham chiếu khác được thể hiện trong [\(Bảng 1\)](#). Các đặc tính khác của điện cực tham chiếu được xác định bởi màng ngăn..

Kết luận

Hệ thống tham chiếu điện cực pH quan trọng nhất là hệ thống Ag / AgCl vì nó được mô tả, tái sử dụng, và không độc hại. Trong vài ứng dụng mà hệ thống tham chiếu này gặp phải vấn đề thì có thể thay thế bằng cách sử dụng hệ thống tham chiếu ion iốt / iốt (I-/I) mới hơn. Do không có ion bạc hoặc các ion kim loại bị tạt nhiễm khác, hệ thống tham chiếu ion iốt / iốt (I-/I) là một giải pháp tuyệt vời khi làm việc với các ứng dụng đòi hỏi sự biến nhiệt nhanh chóng. Thậm chí với các giá trị pH thay đổi nhanh như chuẩn độ, hệ thống tham chiếu ion iốt / iốt (I-/I) vẫn phù hợp.

Chương 3: pH glass electrode types

Vấn đề

Trên thị trường hiện có nhiều điện cực thủy tinh pH khác nhau. Mỗi điện cực pH có những tính chất đặc biệt nên cần lựa chọn cẩn thận để phù hợp với ứng dụng đo.

Câu hỏi

Những loại điện cực pH pH nào đang có sẵn? Các đặc tính chính của các điện cực này và loại màng thủy tinh nào thì được khuyến cáo cho ứng dụng đo nào?

Trả lời

Theo thời gian, màng thủy tinh của điện cực pH thay đổi do quá trình đo pH. Do tiếp xúc với nước, các ion kiềm làm tan bề mặt thủy tinh và các nhóm oxit của silicat trở thành các nhóm OH tạo ra một lớp màng thủy tinh nhạy cảm với ion H+. Màng thủy tinh này tiếp xúc với các ion hydro H+ như một chất trao đổi ion. Khi sử dụng màng điện cực pH đặc biệt, có một sự tái cân bằng giữa dung dịch mẫu và bề mặt thủy tinh, nó chỉ phụ thuộc vào nồng độ ion hydro trong dung dịch và lớp màng thủy tinh. [4]

Bởi vì điện cực pH có nhiều công dụng khác nhau nên cần rất nhiều loại màng thủy tinh khác nhau

để đo pH một cách chính xác và đáng tin cậy cho tất cả các ứng dụng. Máy đo độ pH SI Analytics cung cấp 5 loại màng thủy tinh khác nhau: L-, H-, S-, A- và N-. Các đặc tính chính của các kính đo pH là:

- L: Phạm vi áp dụng rộng, trở kháng rất thấp dẫn đến thời gian đáp ứng chính xác và nhanh chóng trên dải nhiệt rộng [\(Bảng 3\)](#)
- H: Tối ưu hóa cho nhiệt độ cao hơn lên đến 275°F (135°C) và giá trị pH rất cao hoặc rất thấp, độ chính xác cao trong dải kiềm mạnh hơn (Na +)
- S: Chịu được sự thay đổi nhiệt độ đột ngột, cung cấp các giá trị đo liên tục với thời gian đáp ứng nhanh trong các dung dịch kiềm nóng
- A: Thời gian đáp ứng nhanh trong nước uống, nước mặt, nước thải và các ứng dụng thông thường
- N: ở nhiệt độ bình thường có thể sử dụng cho toàn dải đo pH và gần như tất cả các loại mẫu.

Các ví dụ sau mô tả cách dùng của các điện cực pH khác nhau:

Với một môi trường kiềm mạnh, “lỗi đo kiềm” xuất hiện. Lỗi này bị gây ra bởi sự trộn lẫn của Na+ với H+ (độ nhạy chéo) và gây ra sai số đo bắt đầu ở giá trị pH là 12 cùng sự hiện diện của Na+.

Hệ thống tham chiếu	Ưu điểm	Khuyết điểm
Ag/AgCl	Mô tả tốt, đa chức năng, khả năng tái sử dụng, dải nhiệt rộng, không độc hại. > môi trường ổn định	Điện thế tham chiếu phụ thuộc vào nhiệt độ và có thể tạo ra một điện thế khác, nếu được đo ở nhiệt độ khác nhau khi hiệu chuẩn
Hg/Hg2Cl ₂ (Calomel)	Điện thế tham chiếu ổn định	Gây độc, dải nhiệt độ ứng dụng thấp từ 59 đến 104 ° F (15 đến 40 ° C)
Tl,Hg/TlCl (Thalamide)	Độ trễ rất thấp, dải nhiệt rộng, hệ số nhiệt độ thấp	Gây độc, ngừng sản xuất
Ion iốt / iốt (I-/I)	Độ phân cực thấp, sự phụ thuộc nhiệt độ thấp không chứa các ion kim loại nặng ngoài mong đợi	Trước đây vòng đời sử dụng bị hạn chế

Bảng 1 : Những ưu điểm và khuyết điểm của các hệ thống tham chiếu khác nhau

3. Màng thủy tinh pH của một điện cực pH



4 Chương 4: Hiệu chuẩn pH và các dung dịch pH

Dưới các điều kiện khắc nghiệt, sai số này có thể gây ra khác biệt lên đến 1 đơn vị pH. Trong những trường hợp này, điện cực thủy tinh loại H nên được sử dụng.

Các ứng dụng xử lý kiềm nóng hoặc khử trùng bằng hơi nước quá nhiệt đòi hỏi những yêu cầu khắt khe về tính đồng nhất của màng thủy tinh. Dưới những điều kiện trên, điện cực pH thường xuống cấp nhanh hơn và bị ăn mòn. Trong trường hợp này, điện cực pH loại S là sự lựa chọn đúng đắn.

Trong các ứng dụng thông thường hoặc đo cho nước uống, thách thức đặt ra là sự đa dạng của các ứng dụng và độ dẫn điện thấp. Điều này có thể dẫn đến thời gian đáp ứng chậm và dữ liệu không ổn định hoặc không đáng tin cậy. Đối với những yêu cầu này màng thủy tinh loại A đã được phát triển. Nó có thời gian đáp ứng nhanh và ứng dụng được cho nhiều loại mẫu.

Kết luận

Các đặc tính của màng thủy tinh quyết định chất lượng của phép đo bằng điện cực pH. Việc lựa chọn đúng điện cực pH sẽ cung cấp cho bạn độ chính xác và độ tin cậy cao nhất.

Vấn đề

Để hiệu chuẩn thiết bị đo pH bạn phải sử dụng một dung dịch với giá trị pH được biết trước, cũng như biết trước các giá trị pH tham chiếu và dung dịch đệm pH. Độ chính xác của kết quả pH sau đó phụ thuộc vào mức độ chính xác mà thiết bị đo pH được hiệu chuẩn, vậy nên phải đặc biệt chú ý bước này. Bởi vì một số lượng lớn dung dịch đệm pH có sẵn trên thị trường mà nhiều người dùng không chắc chắn được là nên dùng bao nhiêu và dùng loại dung dịch chuẩn độ pH nào.

Câu hỏi

Dung dịch đệm pH là gì và điểm hiệu chuẩn pH bao nhiêu là hợp lý?

Trả lời

Đặc điểm chính của dung dịch hiệu chuẩn đệm pH là giá trị pH của dung dịch sẽ không thay đổi khi một lượng nhỏ axit hay bazo được thêm vào. Dựa vào thành phần sử dụng và nồng độ của chúng, giá trị pH của dung dịch đệm có thể được đặt trên gần như toàn bộ dải pH, ví dụ: Với HCl và Natri citrat (pH 1-5), axit citric và Natri citrat (pH 2.5-5.6), axit acetic và Natri acetate (3.7- 5.6), Na₂HPO₄ và NaH₂HPO₄ (6 – 9) hay borax natri hydroxit (9.2 – 11). Giá trị pH của dung dịch hiệu chuẩn không chỉ không thay đổi với sự thành phần của nó mà còn với các thay đổi nhiệt độ. DIN 19266 đưa ra một mô tả chi tiết chính xác

các dung dịch hiệu chuẩn pH tham chiếu.. Các đặc tính nhiệt của những dung dịch hiệu chuẩn đệm pH này được xác định bởi những viện đo lường. [5] (Bảng 2)

Trái lại với các dung dịch hiệu chuẩn pH tham chiếu, thành phần của các dung dịch đệm pH kỹ thuật không được điều chỉnh.

Vì vậy, cần đặc biệt lưu ý phản ứng với nhiệt độ của các dung dịch hiệu chuẩn pH này có thể là đặc trưng nhà sản xuất, ngay cả khi cùng một giá trị pH danh định được quy định ở 25°C. Đặc biệt ở nhiệt độ hiệu chuẩn khác với 25°C, các lỗi đáng kể có thể xảy ra với kết quả đo pH. Bên cạnh các loại dung dịch đệm pH khác nhau, quy trình hiệu chuẩn đóng một vai trò quan trọng trong xác định độ chính xác của việc đo pH. Những quy trình hiệu chuẩn độ pH sau đây được mô tả chi tiết trong DIN 19228.

- Hiệu chuẩn 1 điểm: Hiệu chuẩn 1 điểm được thực hiện bằng cách sử dụng một dung dịch hiệu chuẩn pH tham chiếu. Ở đây chỉ có điểm 0 của điện cực pH được xác định và giả định rằng độ dốc của nó gần với độ dốc theo học thuyết Nernst. Phương pháp hiệu chuẩn điện cực pH này là nhanh nhất. Khuyến cáo chỉ sử dụng phương pháp hiệu chuẩn này chỉ để so sánh và không dành cho những phép đo tuyệt đối.

- Hiệu chuẩn 2 điểm: Phương pháp này được thực hiện bằng cách sử dụng hai dung dịch hiệu chuẩn pH tham chiếu, chênh lệch pH giữa chúng tối thiểu là hai đơn vị.

Ở đây giá trị pH tối đa có thể đo được và điểm zero của điện cực pH được xác định bằng việc độ dốc tuyến tính cắt qua các điểm đo (trong ứng dụng mV đo được so với giá trị pH danh định của dung dịch đệm).

5 Chương 5: Độ chính xác của máy đo pH

Vấn đề

Câu hỏi về tính chính xác của máy đo pH không dễ trả lời bởi vì có nhiều yếu tố thậm chí các chuyên gia cũng không biết chính xác. Tuy nhiên, có một điều chắc chắn: Giá trị pH hiển thị trên máy đo pH không nói lên độ chính xác của nó. Số lượng các chữ số thập phân luôn làm ta nhầm lẫn về việc thể hiện độ chính xác cao quá mức.

Câu hỏi

Đâu là các yếu tố chính và làm thế nào có thể xác định được độ chính xác?

Trả lời

Trong đo lường, độ không đảm bảo gần như được lựa chọn làm tiêu chuẩn cho độ chính xác của máy đo. Độ không đảm bảo càng thấp thì độ chính xác của máy đo càng cao. Độ không đảm bảo này là một phần của mọi giá trị được đo. Nó bao gồm độ không đảm bảo của các thành phần riêng biệt góp phần vào giá trị đo được. Chủ đề khó hiểu này ở đây dành cho người sử dụng trong tiêu chuẩn DIN 19268. [6] Ảnh hưởng quan trọng của nhiệt độ được xem nhẹ trong tiêu chuẩn vì tính đơn giản, và vì tuân thủ các hằng số nhiệt độ được giả định. Tuy nhiên, những điều sau đây vẫn phải được tính đến:

- Hiệu chuẩn đa điểm: Hiệu chuẩn đa điểm được thực hiện với ba hoặc nhiều hơn các dung dịch hiệu chuẩn pH tham chiếu. Sự khác biệt giữa các dung dịch pH nên lớn hơn 0,5 đơn vị pH. Đường cong hiệu chuẩn điện cực pH được xác định bằng hồi quy tuyến tính thông qua tất cả các điểm đo hoặc được xây dựng từ các phân đoạn giữa các dung dịch đệm lân cận, trong đó có thể tính toán điểm zero và độ dốc. Để đánh giá độ tin cậy của quy trình hiệu chuẩn, chỉ số ổn định (R2) có thể được tham khảo. Nó cho thấy liệu lý thuyết tương quan với kết quả hay không và nên có giá trị lân cận 1 (R2~1). Các dung dịch đệm kiểm thường được sử dụng để thực hiện hiệu chuẩn đa điểm. Cần chú ý độ tươi (bao lâu từ lúc sản xuất) và cần ước tính độ sai số.

Nói chung hiệu chuẩn hai điểm với dung dịch hiệu chuẩn đệm DIN pH 4.01 và 6.87 là rất quan trọng, bởi vì chúng rất ổn định. Hơn nữa, nhờ vào độ tuyến tính cao, các điện cực pH có thể cung cấp kết quả đo chính xác khi đo các giá trị pH bên ngoài giá trị pH của các dung dịch chuẩn. Thậm chí để thêm sự đảm bảo, sau khi hiệu chuẩn 2 điểm có thể bổ sung thêm một phép đo với dung dịch đệm trong dải giá trị pH thường đo.

Kết luận

Yêu cầu về độ chính xác của máy đo pH càng cao, thì sự cần thiết sử dụng dung dịch đệm pH theo tiêu chuẩn DIN-19266 càng cao, giúp cung cấp độ chính xác dưới 0,01 pH. Hiệu chuẩn đa điểm sẽ làm tăng độ chính xác còn hầu hết các ứng dụng đo pH, hiệu chuẩn 2 điểm đã thỏa mãn yêu cầu.

- pH của dung dịch đệm cùng độ không đảm bảo,

- Độ không đảm bảo của các giá trị đo được trong các dung dịch đệm và

- Độ không đảm bảo của giá trị đo được trong dung dịch mẫu.

Để đảm bảo độ chính xác cao dành cho hiệu chuẩn, các dung dịch đệm được khuyến cáo tuân theo DIN 19266, trong đó các nhà sản xuất khác đã ghi rõ độ không đảm bảo đo.

Bây giờ câu hỏi đặt ra là độ không đảm bảo của các giá trị đo lường trong các dung dịch đệm này trong quá trình hiệu chuẩn. Giả sử độ bước nhảy ± 1 chữ số cho máy đo pH. Điều này tương ứng với 0.2 mV hoặc 2 mV (tùy thuộc vào bước nhảy của máy đo pH và hiển thị kỹ thuật số của nó). Sau đó, câu hỏi về độ không đảm bảo của điện áp thiết bị đo pH vẫn còn. Giả sử rằng điện cực pH hoạt động tuyến tính đến pH < 12 trước khi báo “lỗi kiểm”, điện cực tham chiếu với màng ngăn (màng tiếp xúc với môi trường) và điện thế nhiều, điện thế tiếp xúc giữa 2 chất lỏng (LJPs - gây ra bởi sự chênh lệch nồng độ giữa 2 chất lỏng) vẫn là một điểm quan trọng. Theo DIN 19266, LJPs trong dung dịch đệm tiếp xúc với dung dịch điện giải tham chiếu/cầu nối điện phân lên đến khoảng -2,5 mV tại dung dịch KCl 3 - 4 mol/L.

Table 2 : Trạng thái nhiệt độ của đệm pH tham chiếu

Nhiệt độ theo °C			
10	3,997	6,923	9,332
20	4,001	6,881	9,225
25	4,005	6,865	9,180
40	4,027	6,838	9,068
50	4,050	6,833	9,011

Bảng 3 : Ví dụ về sai số đo

Tính toán theo DIN 19268		Sai số mở rộng ± U (k = 2)		
Giá trị đo	Giá trị	Trường hợp 1	Trường hợp 2	Trường hợp 3
Dung dịch đệm 1	4.008	0.01	0.02	0.02
Dung dịch đệm 2	6.865	0.01	0.02	0.02
Điện áp 1 [mV]	174.6	0.2	0.2	2
Điện áp 2 [mV]	6.6	0.2	0.2	2
Điện áp x [mV]	- 1.4	0.2	0.4	3
Điện áp x [pH]	7.001	0.023	0.045	0.131

Chương 6: Ảnh hưởng của nhiệt độ - Độ đảm bảo trong đo pH

Nếu dung dịch đo có cùng một thành phần, thì LJP cũng có cùng độ lớn. Nếu thành phần của dung dịch mẫu không giống nhau nhưng tương tự, 0.2 mV (tùy ý) sẽ được thêm vào độ không đảm bảo của các giá trị đo trong quá trình hiệu chuẩn. Nếu loại và nồng độ của muối, axit hoặc kiềm trong dung dịch có sự thay đổi đáng kể, các LJPs tăng lên và chỉ có thể được tính toán hoặc đánh giá bằng các phương trình phức tạp (ví dụ như Henderson).

Việc tính toán độ không đảm bảo đo tuân theo DIN 19268 được trình bày trong (Bảng 3) cho ba trường hợp khác nhau. Bây giờ người sử dụng phải quyết định xem trường hợp nào là thích hợp cho máy đo của mình.

Kết luận

Khi nhu cầu về độ chính xác của phép đo pH tăng lên để đánh giá độ không đảm bảo đo tổng thể, đòi hỏi kiến thức về loại và độ lớn của độ không đảm bảo một cách chi tiết. Đánh giá này có thể được giảm nhẹ theo DIN 19268. Sự lựa chọn tối ưu của điện cực pH và dung dịch đệm giúp giảm độ không đảm bảo đo.

Vấn đề

Nhiệt độ thay đổi ảnh hưởng đến việc đo giá trị pH. Vì vậy phải tính đến chúng trong độ không đảm bảo của phép đo.

Câu hỏi

Nhiệt độ có ảnh hưởng gì đến máy đo pH? Đường đẳng nhiệt là gì? Sự cân bằng nhiệt độ diễn ra như thế nào? Giá trị pH của dung dịch đệm và mẫu thay đổi cùng với nhiệt độ như thế nào?

Câu trả lời

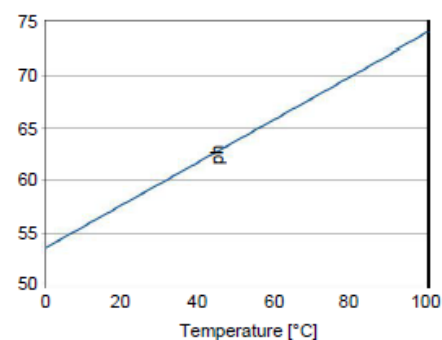
Điện thế của điện cực pH thay đổi theo nhiệt độ. Trạng thái này có thể được mô tả bằng phương trình Nernst:

$$U = U_0 + (R \times T / n \times F) \times \ln a_{H^+} +$$

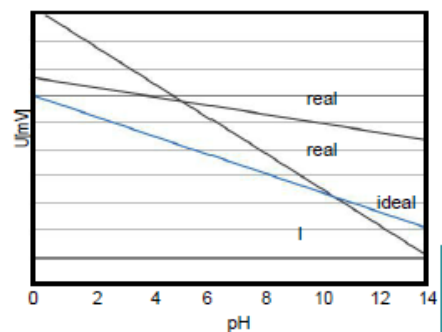
- aH⁺: Hoạt độ của ion hydro
- U₀: Điện thế tiêu chuẩn
- R: Hằng số khí 8.3144J/K*^{mol}
- T: Nhiệt độ
- F: Hằng số Faraday 9.6485*10⁴C/mol
- n: Số electron được chuyển

Hệ số Nernst (R*T/n*F) chỉ ra độ dốc lý thuyết của điện cực. Hệ số này phụ thuộc vào nhiệt độ, dao động từ 54.20 mV/pH ở 0°C và 74,04 mV/pH ở 100°C.

Trong điện cực thực tế, độ dốc không bao giờ tương ứng chính xác với hệ số Nernst. Ngoài ra, điểm zero của suốt quá trình đo bị phụ thuộc nhiệt độ, đặc biệt là trong các điện cực quá cũ. Khi ghi lại điện áp của một điện cực pH tại hai nhiệt độ khác nhau ở các giá trị pH khác nhau, ta thu được



4. Sự phụ thuộc nhiệt độ của hàm số Nernst [3]



5. Tính chất của một điện cực pH lý tưởng và thực tế

một đường cong đặc trưng cho mỗi nhiệt độ. Những đường đặc trưng này được gọi là đẳng nhiệt, giao nhau tại các nút giao đẳng nhiệt. Giao điểm này có thể thay đổi đáng kể từ điểm zero của đường đặc trưng lý tưởng (Bảng 5). Khi đo thực hiện phép đo tại nhiều nhiệt độ khác nhau, bạn thậm chí có thể nhận được một trường các nút giao đẳng nhiệt. [2]

Sự cân bằng nhiệt của máy đo pH chỉ tính đến sự thay đổi độ dốc lý thuyết

Khi thay đổi nhiệt độ. Khi hiệu chuẩn thiết bị đo ở nhiệt độ nhất định và đo ở nhiệt độ khác với nhiệt độ lúc hiệu chuẩn, quá trình cân bằng nhiệt sẽ điều chỉnh độ dốc với hệ số theo lý thuyết Nernst.

Trạng thái không lý tưởng của độ dốc và điểm zero không được ghi nahanj tại đây.. Điều này chỉ đóng vai trò thứ yếu đối với các ứng dụng ít quan trọng. Tuy nhiên, trong các phép đo có độ lệch nhiệt độ lớn và cần độ chính xác tối đa, chuỗi đo phải được hiệu chuẩn cho mỗi nhiệt độ đo với các dung dịch đệm ở cùng nhiệt độ.

Sự đáp ứng nhiệt độ đối với các dung dịch đệm được nghiên cứu chính xác bởi các viện đo lường. Dung dịch đệm theo chuẩn DIN được xác định chính xác theo DIN 19266. Những bộ đệm này biểu diễn một trạng thái của nhiệt độ như trong (Bảng 4). [5]

Dung dịch đệm thông thường đáp ứng với nhiệt độ khác với dung dịch đệm theo chuẩn DIN, và các thành phần của chúng không được xác định rõ, chẳng hạn mỗi nhà sản xuất có thể tạo ra hỗn hợp riêng. Các phép đo không chính xác có thể xảy ra ở đây là do sự thiếu kiến thức về đáp ứng nhiệt độ của các dung dịch đệm.

Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của hoạt tính của ion hydro là đặc trưng của từng mẫu và hầu như không bao giờ được biết và do đó không thể được cân bằng hay chuyển đổi thành nhiệt độ tham chiếu như ở quá trình đo độ dẫn điện.

Do đó buộc phải ghi nhận nhiệt độ mà tại các giá trị pH đã được xác định. So sánh các giá trị pH của cùng một mẫu ở các nhiệt độ khác nhau là gần như không thể. Điều này thường dẫn đến các biến thiên lớn giữa giá trị đo pH trong quá trình vận hành ở nhiệt độ cao và giá trị đo pH trong phòng thí nghiệm ở nhiệt độ phòng.

Kết luận

Điểm zero và độ dốc của điện cực trong thực tế có thể có độ lệch từ trạng thái lý tưởng, chúng được mô tả bằng phương trình Nernst. Sự khác biệt giữa nhiệt độ hiệu chuẩn và nhiệt độ đo càng lớn, độ lệch đo càng lớn. Độ lệch từ 0.05 đến 0.25 pH là có thể, tùy thuộc vào sự khác biệt giữa nhiệt độ hiệu chuẩn và nhiệt độ đo. (Bảng 4). [5]

Việc hiệu chuẩn và đo đạc phải được thực hiện ở cùng một nhiệt độ để có thể đo chính xác. Dựa trên các đặc điểm kỹ thuật chính xác hơn, các dung dịch đệm theo DIN 19266 nên được áp dụng cho hiệu chuẩn.

Để đánh giá các kết quả đo và để tạo ra một tài liệu đầy đủ, nhiệt độ đo, điện cực được sử dụng và các điều kiện hiệu chuẩn phải luôn luôn được ghi rõ kèm với kết quả đo pH.

Việc chuyển đổi giá trị pH trong một mẫu từ nhiệt độ đo sang nhiệt độ khác là điều không thể.

Nhiệt độ theo °C	pH		
10	3,997	6,923	9,332
20	4,001	6,881	9,225
25	4,005	6,865	9,180
40	4,027	6,838	9,068
50	4,050	6,833	9,011

Bảng 4: Trạng thái nhiệt độ của các dung dịch đệm DIN 19266 khác nhau

Chương 7: Lỗi axit và kiềm khi đo pH

Vấn đề

Các tác động nào có thể xảy ra trong quá trình đo các dung dịch với giá trị pH cực trị?

Câu hỏi

Lỗi axit và kiềm là gì? Chúng xảy ra dưới những điều kiện nào? Chúng có tác động gì?

Trả lời

Ngay các chuỗi đo nơi đáp ứng một cách lý tưởng với một dải pH rộng, tức là tuyến tính, có thể hiển thị độ lệch trong dải axit mạnh (<pH 2) hoặc kiềm mạnh (>pH 12) (Bảng 6). [2]

Hậu quả của những sai lệch này là các giá trị pH quá cao được hiển thị trong môi trường axit và các giá trị pH quá thấp trong môi trường kiềm. Ở trường hợp đầu, lỗi axit được báo và ở trường hợp thứ hai là các lỗi kiềm.

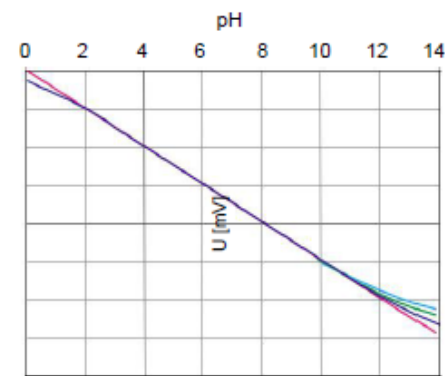
Lỗi axit về cơ bản thấp hơn so với lỗi kiềm. Nguyên nhân gây ra lỗi axit là sự kết hợp của các phân tử axit trong lớp gel hoặc sự thay đổi hoạt tính của nước, làm giảm hoạt động của ion H+ [2]. Nó chỉ được theo dõi dưới những điều kiện khắc nghiệt ở thực tế. Ngoài ra, nồng độ axit cao loại nước trên màng thủy tinh điện cực bằng áp lực thẩm thấu và tích lũy các nhóm hydroxyl. Cả hai điều trên làm tăng [7] giá trị pH.

Sai số kiềm có liên quan nhiều hơn đến độ tin cậy của phép đo. Nó xảy ra khi dung dịch có chứa ion kiềm (ví dụ Li+ hoặc Na+) và có giá trị pH lớn hơn 12. Trong các điều kiện này, có một sự trao đổi ion kiềm trong lớp gel của màng thủy tinh và trong dung dịch đo. Độ nhạy chéo này còn được biết đến là lỗi natri, vì dung dịch natri hydroxit được sử dụng thường xuyên để tạo các giá trị pH rất cao [3]. Nói một cách đơn giản, các ion kim loại kiềm được phát hiện cùng với các ion H+ nên giá trị pH được hiển thị thấp hơn thực tế. Tùy thuộc vào loại màng pH, giá trị pH của dung dịch đo, nhiệt độ và nồng độ ion kiềm, lỗi kiềm có thể lên tới một đơn vị pH.

Lỗi kiềm không đáng kể trong các mạng thủy pH hiện đại. Kết quả đo của điện cực pH với các màng pH khác nhau được so sánh trong (Bảng 5). Các lần đo được thực hiện bằng các dung dịch có cùng giá trị pH (một lần với ion natri và một lần không có). Nồng độ ion natri bằng 1 mol/l. Để đạt được độ chính xác tối đa, nên lưu ý mỗi màng thủy tinh pH có thể có một lỗi kiềm nhẹ ở giá trị pH cao và nồng độ ion natri cao.

Kết luận

Để đạt được độ chính xác cao nhất của phép đo pH, ngay cả trong những điều kiện khắc nghiệt, điện cực cần được lựa chọn cho phù hợp với ứng dụng. Ở nồng độ kiềm cao và giá trị pH cao, nên chọn một điện cực pH với tính năng tối thiểu hóa các lỗi kiềm.

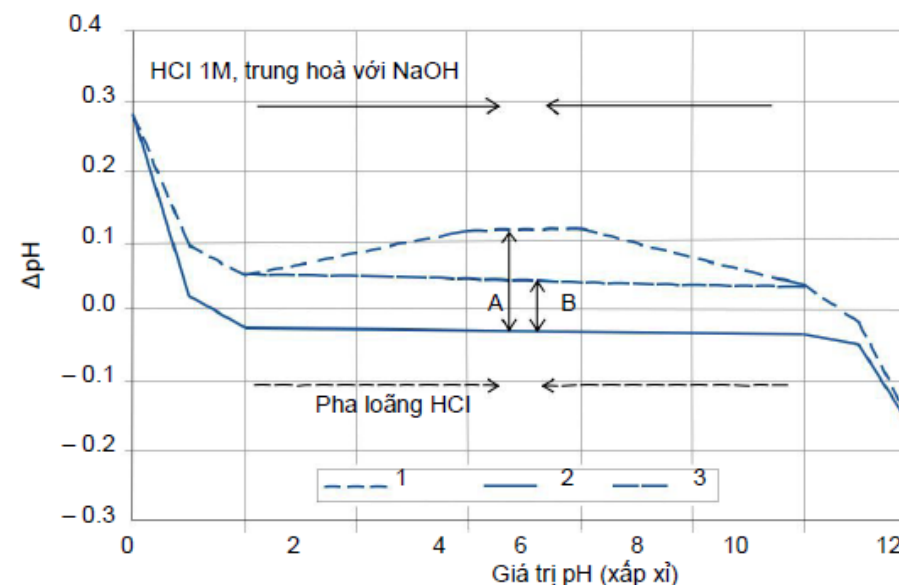


Bảng 6: Đường cong mV mẫu của các điện cực khác nhau với các giá trị pH khác nhau.

Tính toán theo DIN 19268	Sai số mở rộng ± U (k = 2)			
Giá trị đo	Giá trị	Trường hợp 1	Trường hợp 2	Trường hợp 3
Dung dịch đệm 1	4.008	0.01	0.02	0.02
Dung dịch đệm 2	6.865	0.01	0.02	0.02
Điện áp 1 [mV]	174.6	0.2	0.2	2
Điện áp 2 [mV]	6.6	0.2	0.2	2
Điện áp x [mV]	- 1.4	0.2	0.4	3
Điện áp x [pH]	7.001	0.023	0.045	0.131

Bảng 5: Các phép đo với màng thủy tinh trong dung dịch có pH 14 có hoặc không có sự bổ sung ion natri (nồng độ 1mol/l).

Chương 8: Điện thế khuếch tán là một nguyên nhân gây ra lỗi



Bảng 7: Quá trình diễn biến sai số đo của điện cực pH

Vấn đề

Điện thế khuếch tán thường được cho là biến nhiễu trong quá trình đo pH. Tuy nhiên, độ lớn và ảnh hưởng của chúng về độ chính xác đo hiếm khi được biết đến. Điện thế khuếch tán được tính đối với một số mẫu và so sánh với các phép đo thực tế. Trong các hệ thống đơn giản, các tính toán này đã được chứng thực [8] [9].

Câu hỏi

Mức độ của điện thế khuếch tán và chúng ảnh hưởng như thế nào đến tính chính xác?

Trả lời

Phương trình Henderson thường được áp dụng để tính toán điện thế khuếch tán. Điều này đòi hỏi phải biết nồng độ, độ di động và điện tích của tất cả các ion liên quan đến mẫu. Nghĩa là nếu không biết đủ chỉ một tham số thì không thể tính được.

Tuy nhiên, không thể biết được chính xác thành phần trong hầu hết các dung dịch. Do đó, một số giả định phải được áp dụng khi tính toán điện thế khuếch tán, sau đó đưa ra đánh giá sơ bộ về sai số đo lường dự kiến. Vì vậy, cần áp dụng các cân nhắc sau đây:

Dung dịch KCl 3M thường được sử dụng là chất điện giải tham chiếu hoặc cầu nối điện phân. Đó cũng là cơ sở để tính các điện thế khuếch tán dựa theo Henderson.

Độ lớn của điện thế khuếch tán được xác định chủ yếu bởi sự khác biệt trong độ di động của tất cả các loại ion. Do đó, việc tiếp xúc với axit HCl và NaOH được tiến hành ở đây được xem là có hại.

Do những lỗi trong phép đo pH phải được xem xét, điện áp khuếch tán được chuyển thành ΔpH ở 25 °C và được trình bày dựa trên giá trị pH của dung dịch. (Bảng 7)

Việc thay đổi các giá trị pH phải đạt được bằng cách pha loãng (Bảng 7.1) với nước và một lần bằng cách trung hòa (Bảng 7.2). Hình vẽ hiển thị sự biến thiên đã được tính toán trong các lần đo ΔpH so với giá trị pH của các dung dịch đối với các trường hợp đã nêu. Các khu vực sau đây phải được xem xét:

- Các lỗi có thể tăng đáng kể trong các giá trị pH cực trị.
- Các giá trị cực cao được đo trong dải axit và các giá trị cực thấp được đo trong dải kiềm.
- Lỗi tăng lên ở dung dịch pha loãng tốt (nước tinh khiết nhất A).

Nếu ion mạnh cao hơn, ví dụ ở độ dẫn lớn hơn 1mS/cm, sai số đo từ điện thế khuếch tán sẽ thấp hơn (3, B).

Kết luận

Trong các dung dịch với độ dẫn lớn hơn 1mS/cm và trong khoảng pH 2 - 12, hiệu quả của điện thế khuếch tán đến độ không đảm bảo của máy đo pH xấp xỉ ΔpH <0,05. Tuy nhiên, trong sự đánh giá độ không chắc chắn của máy đo, cần phải tính đến bất kỳ nguyên nhân gây lỗi khác.

Chương 9: Lựa chọn điện cực pH

Vấn đề

Điều quan trọng đối với độ tin cậy đo và tuổi thọ của điện cực pH là tìm ra thiết kế phù hợp nhất cho ứng dụng.

Câu hỏi

Điều quan trọng đối với độ tin cậy đo và tuổi thọ của điện cực pH là tìm ra thiết kế phù hợp nhất cho ứng dụng.

Trả lời

Sự đa dạng về số chủng loại điện cực cũng giống như sự đa dạng về các ứng dụng đo pH. Chúng khác nhau về kiểu dáng và hình dạng của màng

thủy tinh, hệ thống tham chiếu, vật liệu và chiều dài của trục cho đến việc kết nối với thiết bị đo (Bảng 8). Để tìm ra một điện cực phù hợp, dễ dàng nhất là lướt qua hai bảng liệt kê sau đây cho loại mẫu, và các yêu cầu thiết kế của điện cực:

Trước tiên, người sử dụng nên chú tâm vào loại mẫu và các điều kiện đo. Đáp án cho những câu hỏi dưới đây sẽ giúp bạn:

- Ở nhiệt độ nào thì phép đo và hiệu chuẩn được tiến hành? Phạm vi pH ứng dụng của chúng là gì? Thông tin này rất quan trọng trong việc lựa

- chọn các dung dịch điện phân (ví dụ, lỏng hoặc gel) và lựa chọn hệ thống tham chiếu và loại màng thủy tinh.
- Độ dẫn điện của dung dịch mẫu là bao nhiêu? Lượng nước cao bao nhiêu? Đó là chất rắn hay là các thành phần vẫn chưa được pha loãng trong dung dịch đo? Ví dụ, đối với các mẫu có độ dẫn thấp hoặc một phần chất rắn, một điện cực với chất điện phân dạng lỏng và các màng ngăn bạch kim (platinum junction) hoặc tiếp đất (ground-joint) sẽ cung cấp dòng chảy chất điện giải (cầu nối điện phân) ổn định và có được phép

- Sự đồng nhất của dung dịch đo là gì? Nó tạo ra sự khác biệt, ví dụ như giữa một phép đo bằng cách chọc que đo (dạng dao) vào mẫu (rắn) và một phép đo được tiến hành trong dung dịch.
- Liệu trong dung dịch có chứa sulfide, bromide, iodide hoặc chất độc đối với điện cực không mong muốn nào khác không? Có thể tránh được các phản ứng trong điện cực bằng cách lựa chọn hệ thống tham chiếu và màng ngăn.
- Liệu phép đo có được thực hiện trong các hợp chất nguy hiểm (như HF hay dung dịch NaOH nóng)? Thông tin này giúp việc lựa chọn vật liệu thân điện cực và màng thủy tinh.

Khi những vấn đề này đã được giải quyết, yêu cầu thiết kế cho điện cực phải được xác định:

- Đòi hỏi chiều dài và đường kính lắp đặt nào? Thông tin này được yêu cầu ví dụ như khi đo trong các bình đặc biệt.
- Độ chính xác bao nhiêu là cần thiết và độ bền ra sao? Thông tin này rất quan trọng để quyết định liệu một điện cực có chất điện phân dạng gel có thân nhựa hay điện cực chất điện phân dạng lỏng với một thân thủy tinh được dùng.
- Liệu một cảm biến nhiệt độ có thể được tích hợp trong điện cực hay không? Máy đo có những liên kết nào dành cho điện cực? Điều này là quan trọng vì nó giúp cung cấp kết nối thích hợp từ điện cực đến máy đo.

Chương 10: Bảo quản điện cực pH

Vấn đề

Làm thế nào để duy trì/bảo quản và lưu trữ điện cực pH?

Câu hỏi

Việc duy trì và bảo dưỡng có tác động như thế nào đến tuổi thọ của điện cực và độ chính xác của máy đo? Điện cực nên được bảo quản như thế nào? Có những phương pháp làm sạch nào

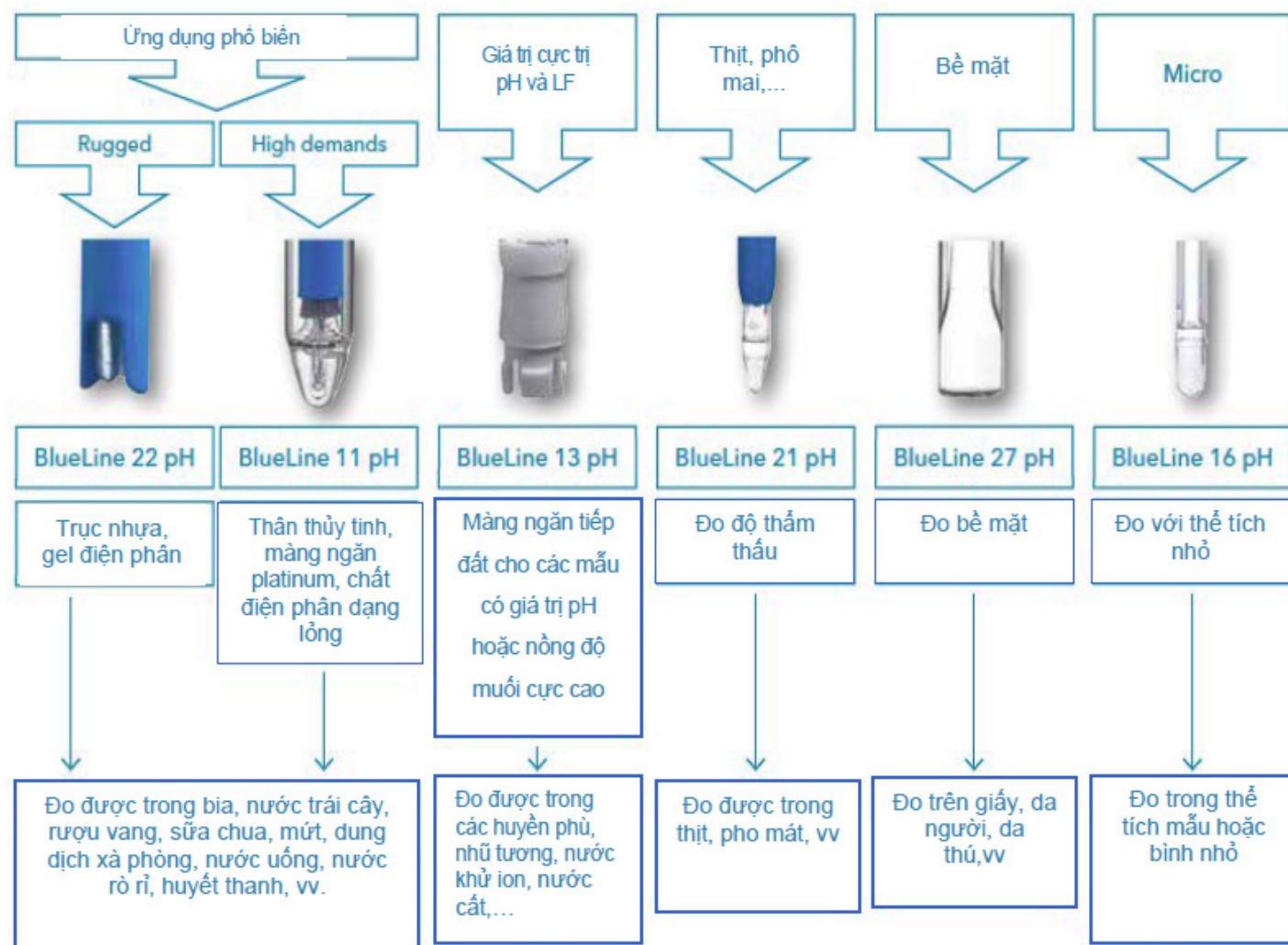
Trả lời

Cần thận xử lý và bảo quản các điện cực là điều cơ bản để tạo ra kết quả đáng tin cậy. Đồng thời làm tăng độ bền điện cực. Các thủ thuật dưới đây sẽ mô tả một cách ngắn gọn: [10] [2] [3]

Bảo quản:

- Một điện cực không bao giờ được bảo quản khô, luôn luôn nằm trong dung dịch chứa nước. Nắp bảo quản cần được đổ đầy các dung dịch sau đây tùy theo loại điện cực:
- Điện cực pH và các điện cực tham chiếu: Trong trường hợp điện cực pH với chất điện phân dạng lỏng, dung dịch điện phân giống với trong điện cực tham chiếu nên được dùng để bảo quản điện cực. Dung dịch KCl 3 mol/l phải được sử dụng trong các điện cực gel.
- Điện cực thủy tinh: Trong trường hợp các điện cực đo tinh khiết, nắp bảo quản có thể bị châm đầy với nước khử ion. Điều này sẽ làm giảm tuổi thọ các điện cực pH và các điện cực tham chiếu.

Nếu điện cực bị để khô, nó phải được ngâm vào dung dịch bảo quản ít nhất 24 giờ trước khi sử dụng lần đầu. Chức năng phải được kiểm tra bằng hiệu chuẩn trước khi đo.



8. Chọn lựa các loại điện cực khác nhau và các ứng dụng của chúng.

11 Chương 11

Các tiêu chuẩn của máy đo pH

• **Làm sạch:**

Bất kỳ loại tạp chất nào trên bề mặt màng hoặc màng ngăn đều có thể làm giảm tuổi thọ của điện cực và khiến các phép đo không chính xác. Điện cực tốt hơn nên được làm sạch bằng hóa chất chứ không phải bằng cơ học. Trong trường hợp chất bẩn bám bên ngoài điện cực và đường nối, có thể thực hiện các quy trình vệ sinh sau:

- Các chất bám vô cơ: Đặt điện cực vào HCl 0,1 mol/l hoặc NaOH 0,1 mol/l trong vài phút. Nếu vết bám không được giải quyết, dung dịch nên được làm nóng cẩn thận đến 50oC trước khi nồng độ axit hoặc kiềm tăng lên..

- Các chất bám hữu cơ: Rửa điện cực bằng dung môi hữu cơ. Màng thủy tinh có thể được lau chùi cẩn thận và nhanh chóng bằng vải ẩm mềm, không có xơ vải. Nên chú ý đến độ bền của thân nhựa của điện cực khi xử lý bằng các dung môi hữu cơ.

- Protein: Đặt điện cực trong dung dịch pepsin/HCl trong ít nhất 1 giờ.

- Sulfide trên màng ngăn ceramic: Bảo quản điện cực trong dung dịch thiourea/HCl (7,5% trong HCl 0,1 mol/l) cho đến khi sự biến màu trên màng ngăn biến mất. Sau khi làm sạch, điện cực được rửa bằng nước khử ion (hoặc nước cất) và đặt trong dung dịch điện phân trong ít nhất 1 giờ. Ngoài ra, điện cực phải được hiệu chuẩn lại trước khi đo tiếp.

• **Làm sạch điện cực tham chiếu với chất điện phân dạng lỏng:**

- Trong trường hợp chất bẩn/hạt nằm trong điện cực tham chiếu: loại bỏ dung dịch điện phân cũ và đổ đầy dung dịch mới. Nếu cần thiết, lặp lại cho đến khi chất bẩn được loại bỏ. Một số dung dịch điện phân nóng (khoảng 45°C) cũng có thể được sử dụng. Không nên làm sạch bằng hóa chất bên trong vì hệ thống tham chiếu có thể bị hư hỏng đến mức không thể phục hồi được.

- Tinh thể KCl nằm bên trong: Các tinh thể có thể được hòa tan khi làm nóng điện cực trong bể nước ở 45°C. Sau đó, dung dịch điện phân nên được thay thế toàn bộ.

• **Các gợi ý xử lý thông dụng:**

- Sau khi đo, điện cực phải được rửa ngay bằng nước khử ion/ nước cất và được bảo quản theo cách thức được đề nghị.

- Điện cực được kiểm tra thường xuyên các vết bẩn trên bề mặt màng, màng ngăn và phần bên trong.

- Các phép đo trong môi trường khắc nghiệt và/hoặc nóng sẽ làm giảm tuổi thọ.

- Khi sử dụng các điện cực với chất điện phân dạng lỏng, vị trí châm dịch phải được mở ra trong quá trình đo/hiệu chuẩn, để tránh sự khuếch tán trở lại của mẫu do lượng dung dịch điện phân thấp. Vị trí châm dịch phải đóng khi bảo quản và giữa các lần đo.

- Việc dùng nước khử ion làm dung dịch bảo quản cho bất kỳ điện cực nào đều làm giảm tuổi thọ của chúng.

- Không bao giờ bảo quản điện cực khô, sử dụng nó để khuấy hoặc làm sạch bằng cơ học.

Kết luận

Các gợi ý xử lý thông dụng góp phần rất lớn vào việc làm tăng tuổi thọ của điện cực và cả tính chính xác của máy đo.

Vấn đề

Các máy đo pH được vận hành trong các công ty liên quan đến GMP / GLP để kiểm soát chất lượng cả nguyên liệu thô lẫn thành phẩm. Do đó, các giá trị pH đo được rất có ý nghĩa trong việc xác định xem mẫu có đáp ứng các yêu cầu đặt ra hay không. Dựa theo đó, cần có những tiêu đề đảm bảo độ chính xác của máy đo.

Câu hỏi

Có những tiêu chuẩn nào giúp đảm bảo phép đo pH và chúng được thực hiện như thế nào?

Trả lời

Quá trình thẩm định chất lượng bao gồm bốn giai đoạn kiểm tra liên tiếp (*Bảng 9*) . Chúng bao gồm các bước sau đây phải được ghi nhận cho phù hợp:

- **DQ (Design Qualification):** Người dùng trình bày các yêu cầu đối với các thành phần và điều kiện hoạt động trong DQ trước khi mua. Mô tả là mục đích sử dụng, điều kiện môi trường, dữ liệu kỹ thuật, bản mô tả mẫu, cũng như các yêu cầu chung và đặc biệt dựa trên ứng dụng. [11] Do đó DQ là bằng chứng chứng minh rằng thiết bị được thiết kế và sản xuất phù hợp với yêu cầu và người sử dụng nhận được chính xác những gì mình cần.

- IQ (Thẩm định lắp đặt- Installation Qualification): IQ được tiến hành tại địa điểm lắp đặt. Sự hoàn chỉnh của hệ thống và các điều kiện môi trường và ứng dụng

được kiểm tra sau khi giao hàng. IQ cung cấp bằng chứng rằng thiết bị được bàn giao đáp ứng được các yêu cầu cụ thể của đơn đặt hàng (DQ), được lắp đặt hợp lý tại khu vực làm việc dự kiến và được lắp đặt đúng cách đáp ứng các điều kiện môi trường ở đó. Phép đo kiểm tra đầu tiên có thể bao gồm trong IQ. Sau khóa tập huấn này, hệ thống đã sẵn sàng để sử dụng.

- OQ (Thẩm định vận hành - Operational Qualification): OQ được sử dụng để kiểm tra xem hệ thống được lắp đặt có phù hợp với các điều kiện chung của đặc điểm kỹ thuật và chức năng hay không. Việc kiểm tra bao gồm một thử nghiệm cho thiết bị tại một thời điểm sử dụng. Có thể thực hiện so sánh với dữ liệu kỹ thuật của các bộ phận hoặc thử nghiệm với một tiêu chuẩn, có thể lấy từ tiêu chuẩn quốc gia. Đối với thiết bị đo pH, điều này có nghĩa là xác định giá trị pH của dung dịch đệm DIN sau khi đã hiệu chuẩn thiết bị.

- PQ (Thẩm định hiệu năng - Performance Qualification): PQ được sử dụng để chứng minh rằng hệ thống đo đang cung cấp một hiệu suất đồng nhất theo các thẩm định chất lượng trong điều kiện hoạt động thực tế.

IQ và OQ phải được làm một lần vì chúng thường được các nhà phân phối cung cấp dưới dạng các tài liệu có sẵn cho đến khi thực hiện các thẩm định, còn PQ thường được thực hiện bởi người sử dụng một cách thường xuyên. Chu kỳ kiểm tra được xác định theo ứng dụng của hệ thống đo. [12]

Kết luận

Các kiểm tra riêng lẻ của máy đo pH và điện cực chỉ thể hiện tình trạng chức năng hiện tại của điện cực và máy đo pH như các thành phần riêng biệt, nhưng không có thể hiện về tính hiệu quả liên tục của máy đo pH của toàn bộ hệ thống. Các thẩm định bắt đầu từ thẩm định thiết kế trước khi mua, trong quá trình thẩm định lắp đặt lần đầu (IQ) và thẩm định vận hành (OQ) tại nơi sử dụng tương ứng đến các thẩm định hiệu năng định kỳ (PQ), chúng cùng nhau xác thực một hệ thống đo hoàn chỉnh (gồm máy đo pH, điện cực pH, dung dịch đệm) mang lại quá trình vận hành phù hợp với các đặc điểm kỹ thuật trong các điều kiện cụ thể.



Bảng 9

12 Chương 12: Máy đo pH trong môi trường hữu cơ

Vấn đề

Các yêu cầu cho tính khả thi và chính xác của các máy đo và máy chuẩn độ pH trong môi trường không có nước để kiểm soát quá trình và chất lượng tăng đều đặn trong công nghiệp dược phẩm.

Do đó, điều quan trọng là phải xem xét đến mức độ mà người ta có thể nói về tất cả các máy đo pH thông thường như trong phân tích và các điện cực đáp ứng trong môi trường ra sao.

Câu hỏi

Ở điều kiện nào máy đo pH và máy chuẩn độ có thể hoạt động trong môi trường khan?

Trả lời

Giá trị pH tuân theo DIN 19260 [13] chỉ được xác định trong môi trường chứa nước. Tuy nhiên, tương tự như sự phân ly của nước:



Các quan sát tương tự đối với các dung môi chứa nước có thể được dùng và từ đó phương trình sau đây có thể được sử dụng:



H_2Ly^+ là phân tử nhận proton và được gọi là ion Lyonium. Ly^- là phân tử cho proton và được gọi là ion Lyat. Dung môi Aprotic như DMSO hoặc Benzene không có cơ chế phân ly theo phương trình. Chỉ các dung môi giống như nước với quá trình phân ly như Ethanol mới cho phép đưa ra một thang đo pH. Kết quả này từ giá trị $pKLy$ của dung môi.

Do đó, tỷ lệ nước: methanol là 14:16.7 và nước: ethanol là 14:19.1

Tuy nhiên, với việc tạo ra thang đo pH độc lập, không phụ thuộc vào dung

môi, thì chỉ có bước đầu tiên được thực hiện. Nó đòi hỏi các dung dịch đệm tham chiếu đặc trưng để hiệu chuẩn điện cực trong các điều kiện này. Nếu điện cực pH được hiệu chuẩn với các dung dịch đệm chứa nước và sau đó thì phép đo pH được thực hiện trong môi trường khan (không chứa nước), điều này giống như sự so sánh giữa táo và cam. Do đó, nếu không có các dung dịch đệm tham chiếu dựa trên dung môi cụ thể sẽ không được phép chuyển đổi của giá trị đo thực tế mV, được cung cấp bởi các điện cực pH, thành một giá trị pH.

Ngược lại với phép đo pH, giá trị pH tuyệt đối không phải là giá trị có liên quan đối với máy chuẩn độ, ngoại trừ sự thay đổi của các giá trị pH. Lượng tiêu hao dung dịch chuẩn độ đến điểm nhảy pH được dùng để tính toán thể tích. Dưới những điều kiện trên, có thể chuyển đổi giá trị đo mV ban đầu của điện cực thành giá trị pH, nhưng giá trị chuyển đổi này không được xem như một giá trị pH tuyệt đối đáng tin cậy.

Ngoài việc thiếu các dung dịch đệm tham chiếu đặc trưng và sự thiếu hụt kiến thức về hoạt động của ion H^+ trong các dung môi không chứa nước, thách thức dành cho phép đo pH trong các mẫu như trên, có thể xảy ra hai hiện tượng sau:

- Điện áp pha (giữa gia chất lỏng khác nhau) gia tăng tại màng ngăn khi tiếp xúc giữa dung môi không chứa nước với dung dịch điện phân tham chiếu của điện cực làm việc đo pH trở nên phức tạp [14]
- Độ dẫn điện thấp của các dung môi này cũng gây ra các vấn đề. Ảnh hưởng của tính dẫn điện thấp được thể hiện bằng các giá trị đo biến động rất lớn, giống như khi đo pH trong nước cất.

Các dung môi hữu cơ cũng làm tăng tác động đó..

Các điện cực hoặc màng của chúng nên được “điều kiện hóa” hoặc chuẩn bị trong dung môi thích hợp đều đặn để ghi lại giá trị mV. Với việc nhúng điện cực vào dung môi, điện trở của màng thủy tinh sẽ giảm và đảm bảo thời gian đáp ứng của điện cực nhanh hơn. [3]

Kết luận

Không có máy đo nào có thể xác định giá trị pH tuyệt đối trong dung môi không chứa nước (hay là có hàm lượng nước nhỏ hơn 30%), chỉ có thể đo trực tiếp mV.

Cần tăng thêm thời gian cài đặt (set up) trong những môi trường này, quá trình tiền xử lý hoặc cấu tạo của điện cực cũng có thể được chuẩn bị trước. [15]

Tài liệu tham khảo

- [1] DIN 19261, Beuth
- [2] M. Huber, Wissenswertes über die pH-Messung, SCHOTT Geräte, 1989
- [3] H. Galster, pH-Messung, VCH, 1990
- [4] J. Falbe und M. Regitz (Hrsg.), Römp- Chemie-Lexikon, 9. Auflage, Thieme, 1990
- [5] DIN 19266, Referenzpufferlösungen zur Kalibrierung von pH-Messrichtungen, Beuth, 2000
- [6] DIN 19268, pH-Messung – pH-Messung von wässrigen Lösungen mit pH-Messketten mit pH-Glaselektroden und Abschätzung der Messunsicherheit, Beuth, 2007
- [7] pH Fibel, WTW, 2000
- [8] G. Milazzo, Elektro-chemie, Springer-Verlag, 1952
- [9] G. Tauber, Industrial pH Measurement – Contribution of Diffusion Potentials to Measurement Uncertainty, in: tm-Technisches Messen, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 6/2009, 306ff
- [10] <http://www.si-analytics.com/downloads/produkt-und-anwendungsinfos/laborelektroden>
- [11] <http://www.validation-online.net/user-requirements-specification.html>
- [12] <http://www.fda.com/csv/index.html>
- [13] DIN 19260 - pH Messungen Allgemeine Begriffe, Beuth
- [14] T. Mussini, A. K. Covington, P. Longhi und S. Rondinini, Criteria for Standardization of pH Measurements in Organic Solvents and Water + Organic Solvent Mixtures of Moderate to High Permittivities, in: Pure & Applied Chemistry 57, No. 6, 1985, 865ff
- [15] H. Becker, I. Sound (SI Analytics GmbH) : Grenzen der pH-Messung in nichtwässrigen Lösungsmitteln, in: LABORPRAXIS 11/2007, 44ff

SI Analytics
a xylem brand

Xylem Analytics
www.xylem-analytics.vn
analytics.vietnam@xylem.com