

Lý thuyết về pH



Mô tả thực
tiễn về cách
đo pH

Môi trường
phòng thí
nghiệm

Sổ tay hướng dẫn Đo pH

Lý thuyết & Thực hành các Ứng dụng pH

METTLER TOLEDO

Nội dung	1
1. Giới thiệu về pH	5
1.1. Axit hay kiềm?	5
1.2. Tại sao giá trị pH được đo?	6
1.3. Những công cụ cho phép đo pH	7
a) Điện cực pH	9
b) Điện cực tham chiếu	10
c) Điện cực kết hợp	11
1.4. Sổ tay hướng dẫn thực tiễn cho phép đo pH chính xác	12
a) Chuẩn bị mẫu	12
b) Hiệu chuẩn	12
c) Điện cực pH	14
d) Độ chính xác phép đo kỳ vọng	15
Sổ tay hướng dẫn từng bước cho phép đo pH	16
2. Lựa chọn và xử lý điện cực	18
2.1. Các loại junction khác nhau	18
a) Junction sứ	18
b) Junction ống	19
c) Junction mở	21
2.2. Hệ thống tham chiếu và chất điện ly	22
2.3. Các loại màng thủy tinh và hình dạng màng	24
2.4. Điện cực pH cho các ứng dụng cụ thể	26
Mẫu dễ	26
Mẫu phức tạp hoặc không biết thành phần	26
Nhũ tương	27
Mẫu bán rắn hoặc rắn	27
Bề mặt và mẫu rất nhỏ	27
Mẫu nhỏ và vật chứa mẫu khó	28
Công suất mẫu cao hoặc mẫu rất nhớt	28
2.5. Bảo trì điện cực	29
2.6. Bảo quản điện cực	29
Bảo quản ngắn hạn	29
Cảm biến nhiệt độ	30
2.7. Vệ sinh điện cực	30
Tác nhân bạc sunfua (Ag_2S)	30

Tắc nghẽn bạc clorua (AgCl)	30
Tắc nghẽn protein	30
Các loại tắc nghẽn khác	31
2.8. Tái tạo và tuổi thọ điện cực	31
2.9. Quản lý cảm biến thông minh	31
2.10. Thông tin bổ sung	33

3. Sổ tay hướng dẫn xử lý sự cố cho phép đo pH 34

3.1. Kiểm tra máy đo và cáp	34
3.2. Kiểm tra nhiệt độ mẫu và ứng dụng	35
3.3. Kiểm tra dung dịch đệm và quy trình hiệu chuẩn	35
Một số mẹo cho việc sử dụng dung dịch đệm	37
3.4. Kiểm tra điện cực	37

4. Lý thuyết toàn diện về pH 40

4.1. Định nghĩa về giá trị pH	40
4.2. Mối tương quan giữa nồng độ và hoạt độ	41
4.3. Dung dịch đệm	43
Khả năng đệm (β)	44
Giá trị pha loãng (ΔpH)	45
Hiệu ứng nhiệt độ ($\Delta\text{pH}/\Delta T$)	45
4.4. Chuỗi đo lường trong hệ thống đo pH	45
Điện thế pH	47
Điện cực tham chiếu	48
4.5. Hiệu chuẩn/điều chỉnh hệ thống đo pH	51
4.6. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến phép đo pH	52
Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của điện cực	52
Điểm giao đẳng nhiệt	52
Các hiện tượng nhiệt độ khác	53
Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của mẫu đo	54
4.7. Những hiện tượng trong trường hợp dung dịch đo đặc biệt	55
Lỗi kiềm	55
Lỗi axit	56
Phản ứng với chất điện ly tham chiếu	56
Môi trường hữu cơ	57
5. Phụ lục 60	
5.1. Bảng nhiệt độ cho các dung dịch đệm của METTLER TOLEDO	60

Sổ tay hướng dẫn này tập trung vào việc đưa ra một bản mô tả rõ ràng và thực tiễn về cách đo pH trong môi trường phòng thí nghiệm. Nhiều thủ thuật được đưa ra cho các điểm quan trọng và toàn bộ phần mô tả phép đo sẽ được hỗ trợ bởi phần mô tả lý thuyết về phép đo độ axit và kiềm. Sự chú ý cũng được dành cho các loại điện cực pH khác nhau có sẵn và các tiêu chí lựa chọn điện cực phù hợp cho một mẫu cụ thể.

1. Giới thiệu về pH

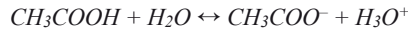
1.1. Axit hay kiềm?

Tại sao chúng ta phân loại một chất lỏng như giấm là có tính axit? Lý do cho điều này là giấm có chứa dư thừa ion hydronium (H_3O^+) và sự dư thừa ion hydronium trong một dung dịch khiến nó có tính axit. Ngược lại, sự dư thừa ion hydroxyl (OH^-) tạo ra chất bazơ hoặc có tính kiềm. Trong nước tinh khiết, ion hydronium bị trung hòa bởi ion hydroxyl và dung dịch này có giá trị pH trung tính.



Hình 1. Phản ứng giữa axit và bazơ tạo ra nước.

Nếu các phân tử của một chất sản sinh ra ion hay proton hydro thông qua sự phân ly, chúng ta gọi chất này là axit và dung dịch trở nên có tính axit. Một số loại axit được biết đến nhiều nhất là axit hydrochloric, axit sulfuric và axit axetic hay giấm. Sự phân ly của giấm được thể hiện dưới đây:



Hình 2. Sự phân ly của axit axetic.

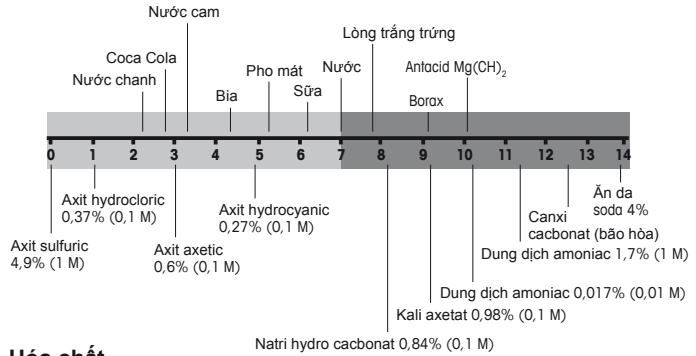
Không phải mọi axit đều có độ bền như nhau. Độ axit của một chất được xác định bởi tổng số ion hydro trong dung dịch. Giá trị pH được xác định là trừ logarit của nồng độ ion hydro. (Chính xác hơn, nó được xác định bởi hoạt độ của ion hydro. Xem chương 4.2 để biết thêm thông tin về hoạt độ của ion hydro).

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

Hình 3. Công thức tính giá trị pH từ nồng độ ion hydronium.

Sự khác biệt về lượng giữa các chất có tính axit và bazơ được xác định bằng cách thực hiện phép đo giá trị pH. Một số ví dụ về giá trị pH của các chất thường gặp được cho trong hình 4:

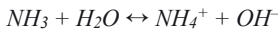
Thực phẩm & Đồ uống / Sản phẩm cho hộ gia đình



Hóa chất

Hình 4. Các giá trị pH cho một số hóa chất và sản phẩm thường ngày.

Khoảng kiềm trên thang đo là giữa pH 7 và 14. Trong khoảng này trên thang đo, có sự dư thừa ion hydroxyl hay OH⁻. Các dung dịch có giá trị pH trong khoảng này được tạo ra bằng cách hòa tan bazơ trong dung dịch nước. Bazơ phân ly tạo ra các ion hydroxyl và chúng làm cho dung dịch có tính kiềm. Một số bazơ được biết đến nhiều nhất là natri hydroxit, amoniac và cacbonat.



Hình 5. Phản ứng của amoniac với nước.

Toàn bộ thang giá trị pH trong dung dịch chứa nước bao gồm cả khoảng axit và kiềm. Các giá trị thay đổi từ 0 đến 14, trong đó các giá trị pH từ 0 đến 7 được gọi là axit còn các giá trị pH từ 7 đến 14 là kiềm. Giá trị pH 7 là trung tính.

1.2. Tại sao giá trị pH được đo?

Chúng ta đo pH vì nhiều lý do khác nhau, như:

- để sản xuất các sản phẩm có thuộc tính xác định – trong sản xuất, kiểm soát pH là việc quan trọng để đảm bảo rằng sản phẩm cuối tuân thủ các thông số kỹ thuật mong muốn. pH có thể làm thay đổi lớn về thuộc tính của sản phẩm cuối như về ngoài hoặc hương vị.

- để giảm chi phí sản xuất – điều này liên quan đến lý do nêu trên. Nếu năng suất của một quy trình sản xuất cao hơn ở một mức pH nào đó, thì chi phí sản xuất sẽ thấp hơn ở mức pH này.
- để tránh gây nguy hại cho con người, nguyên liệu và môi trường – một số sản phẩm có thể gây nguy hại tại một mức pH cụ thể. Chúng ta phải cẩn thận không thải bỏ những sản phẩm này vào môi trường, nơi mà chúng có thể gây hại cho con người hoặc hủy hoại môi trường. Để xác định một chất có nguy hiểm hay không, trước tiên chúng ta phải đo giá trị pH của nó.
- để đáp ứng các yêu cầu về quy định – như đã thấy ở trên, một số sản phẩm có thể gây nguy hại. Do đó chính phủ đặt ra các yêu cầu để bảo vệ người dân khỏi sự nguy hại gây ra bởi các chất nguy hiểm.
- để bảo vệ thiết bị – thiết bị sản xuất tiếp xúc với các chất phản ứng trong quá trình sản xuất có thể bị ăn mòn nếu giá trị pH không nằm trong giới hạn nhất định. Sự ăn mòn làm giảm thời hạn sử dụng của dây chuyền sản xuất, do đó việc giám sát giá trị pH là quan trọng để bảo vệ dây chuyền sản xuất khỏi sự hư hại không đáng có.
- để nghiên cứu và phát triển – giá trị pH là một thông số quan trọng cho mục đích nghiên cứu như nghiên cứu các quá trình sinh hóa học.

Những ví dụ này mô tả tầm quan trọng của pH trong nhiều ứng dụng, giải thích vì sao nó được xác định rất thường xuyên.

1.3. Những công cụ cho phép đo pH

Để đo pH, cần phải có công cụ đo nhạy cảm với ion hydro xác định giá trị pH. Nguyên tắc đo là sử dụng một cảm biến có màng thủy tinh nhạy cảm với ion hydro và quan sát phản ứng giữa nó và dung dịch mẫu. Tuy nhiên, điện thế được quan sát của điện cực nhạy cảm với pH không cung cấp đủ thông tin và vì thế chúng ta cần một cảm biến thứ hai. Đây là cảm biến cung cấp tín hiệu tham chiếu hoặc điện thế cho cảm biến pH. Cần phải sử dụng sự chênh lệch điện thế giữa những điện cực này để xác định giá trị pH của dung dịch được đo.

Phản hồi của điện cực nhạy cảm với pH phụ thuộc vào nồng độ ion H^+ và do đó đưa ra tín hiệu được xác định bởi độ axit/kiềm của dung dịch.

Mặt khác, điện cực tham chiếu không phản ứng với nồng độ H^+ trong dung dịch mẫu và do đó sẽ luôn đưa ra điện thế không đổi mà dựa vào đó điện thế cảm biến pH được đo.

Sự chênh lệch điện thế giữa hai điện cực là số lượng ion hydro trong dung dịch, cung cấp giá trị pH của dung dịch. Điện thế này là hàm số tuyến tính của nồng độ hydro trong dung dịch, cho phép thực hiện phép đo định lượng. Công thức cho hàm số này được đưa ra dưới đây trong hình 6:

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

E = điện thế đo được

E_0 = hằng số

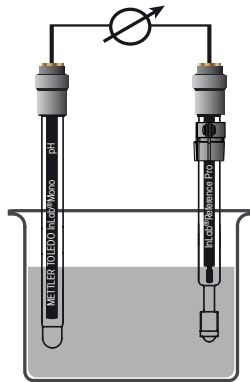
R = hằng số khí

T = nhiệt độ theo thang Kelvin

n = điện tích ion

F = hằng số Faraday

Hình 6. Mối quan hệ giữa lượng axit trong dung dịch và điện thế của điện cực pH.



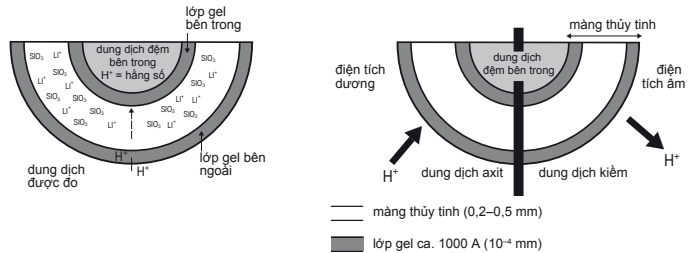
Hình 7. Hệ thống đo pH và cảm biến tham chiếu.

Trong hình 7, một hệ thống đo pH với hai cảm biến riêng biệt, một cảm biến pH và một cảm biến tham chiếu được thể hiện. Ngày nay, việc hợp nhất hai cảm biến riêng biệt này thành một điện cực là rất phổ biến và sự kết hợp giữa cảm biến tham

chiều và cảm biến pH được gọi là điện cực pH kết hợp. Ba điện cực này khác nhau và có những tính năng và thuộc tính quan trọng riêng.

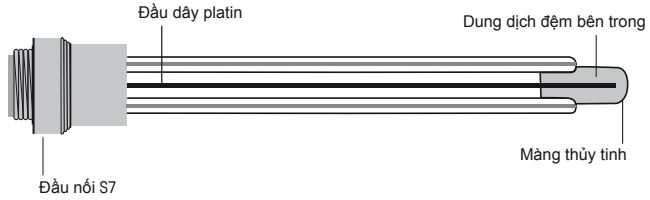
a) Điện cực pH

Điện cực pH chính là phần cảm nhận pH trong dung dịch. Nó bao gồm một trục thủy tinh với màng thủy tinh mỏng ở cuối, nhạy cảm với ion H^+ . Phần bên ngoài màng thủy tinh này tạo thành một lớp gel khi màng tiếp xúc với dung dịch nước. Lớp gel tương tự cũng được tạo thành ở bên trong màng thủy tinh, vì điện cực có chứa dung dịch điện ly có nước. Một ví dụ về lớp gel này được thể hiện trong hình dưới đây:



Hình 8. Mặt cắt ngang qua màng thủy tinh.

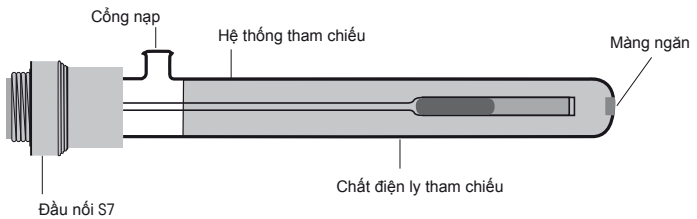
Các ion H^+ bên trong và xung quanh lớp gel có thể khuếch tán vào hoặc ra khỏi lớp này, tùy vào giá trị pH cũng như nồng độ ion H^+ của dung dịch được đo. Nếu dung dịch có tính kiềm, các ion H^+ sẽ khuếch tán ra khỏi lớp này và điện tích âm được tạo ra trên mặt ngoài của màng. Vì điện cực thủy tinh có lớp đệm bên trong có giá trị pH không đổi, nên điện thế trên mặt bên trong của màng duy trì không đổi trong quá trình đo. Do đó điện thế trên điện cực pH là sự chênh lệch giữa điện tích bên trong và bên ngoài màng. Một bản vẽ điện cực pH tiêu chuẩn được thể hiện trên hình 9.



Hình 9. Điện cực pH có màng nhạy cảm với pH.

b) Điện cực tham chiếu

Mục đích của điện cực tham chiếu là cung cấp một điện thế tham chiếu xác định và ổn định để đo điện thế cảm biến pH. Để làm điều này, điện cực tham chiếu cần được làm bằng thủy tinh không nhạy cảm với ion H^+ trong dung dịch. Nó cũng phải tiếp xúc với môi trường mẫu mà nó được nhúng vào. Để đạt được điều này, một cửa mở hay junction được tạo ra trong trục của điện cực tham chiếu mà qua đó, dung dịch bên trong hoặc chất điện phân tham chiếu có thể di chuyển vào mẫu. Điện cực tham chiếu và pin bán phần pH phải ở trong cùng một dung dịch để phép đo chính xác. Hình vẽ điện cực tham chiếu điển hình được thể hiện dưới đây:



Hình 10. Điện cực tham chiếu với chất điện ly, bộ phận tham chiếu và junction.

Kết cấu của điện cực cho phép bộ phận tham chiếu bên trong được nhúng vào dung dịch đệm tham chiếu xác định và tiếp xúc gián tiếp với dung dịch mẫu thông qua junction. Chuỗi tiếp xúc này đảm bảo điện thế ổn định.

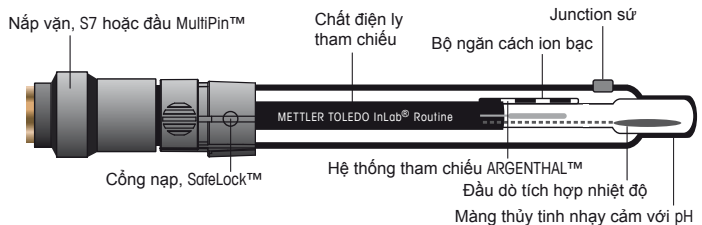
Có một số hệ thống tham chiếu, nhưng ngày nay được sử dụng nhiều nhất là hệ thống bạc/bạc clorua. Điện thế của hệ thống tham chiếu này được xác định bởi chất điện ly tham chiếu và bộ phận tham chiếu bạc/bạc clorua. Điều quan trọng là chất điện ly tham chiếu có nồng độ ion cao, dẫn đến điện trở thấp (xem chương 4.4 để biết thêm chi tiết).

Vì chất điện ly tham chiếu chảy vào dung dịch mẫu trong khi đo nên cần phải chú ý đến phản ứng có thể xảy ra giữa chất điện ly tham chiếu và dung dịch mẫu, vì điều này có thể ảnh hưởng đến điện cực và phép đo (xem chương 2.2 để biết thêm thông tin).

c) Điện cực kết hợp

Điện cực kết hợp (hình 11) được sử dụng phổ biến ngày nay và dễ xử lý hơn nhiều so với hai điện cực riêng biệt. Trong điện cực kết hợp, điện cực thủy tinh nhạy cảm với pH được bao quanh đồng tâm bởi điện cực tham chiếu chứa chất điện ly tham chiếu. Các phần tham chiếu và pH riêng biệt của điện cực kết hợp có cùng những thuộc tính như các điện cực riêng biệt; sự khác biệt duy nhất là chúng được kết hợp thành một điện cực để dễ sử dụng. Chỉ khi hai thành phần của điện cực kết hợp có tuổi thọ khác nhau thì các điện cực pH và tham chiếu riêng biệt mới được khuyến nghị thay thế cho điện cực kết hợp.

Để đơn giản hóa phép đo pH, cảm biến nhiệt độ có thể được đưa vào cùng với các bộ phận pH và tham chiếu. Điều này cho phép thực hiện phép đo có bù trừ nhiệt độ. Điện cực như vậy cũng được gọi là điện cực 3 trong 1.



Hình 11. Điện cực pH kết hợp điển hình với cảm biến pH bên trong và bộ phận tham chiếu bên ngoài.

1.4. Sổ tay hướng dẫn thực tiễn cho phép đo pH chính xác

Những công cụ cần thiết cho phép đo pH là tương đối phức tạp, dễ sử dụng và cung cấp phép đo đáng tin cậy khi chúng được sử dụng đúng cách. Có một số hướng dẫn quan trọng phải được tuân thủ và chúng được thảo luận ngắn gọn dưới đây. Công thức từng bước về cách đạt kết quả đo pH chính xác sẽ được đưa ra ở cuối hướng dẫn.

a) Chuẩn bị mẫu

Khi chuẩn bị mẫu cho phép đo, cần phải cân nhắc một số quy tắc nhất định. Điều rất quan trọng là đo nhiệt độ mẫu hoặc giữ nhiệt độ không đổi ở giá trị đã biết. Lý do cho việc này là giá trị pH của mẫu phụ thuộc vào nhiệt độ và điện cực pH cung cấp kết quả đo phụ thuộc vào nhiệt độ. Sự phụ thuộc vào nhiệt độ không phải là vấn đề miễn là nhiệt độ được ghi lại và bù trừ.

Trước khi bắt đầu phép đo pH, luôn khuấy mẫu để đảm bảo mẫu đồng nhất. Điều này đảm bảo giá trị đo được là đúng cho toàn bộ mẫu chứ không phải chỉ đúng cho phần mà điện cực được đặt vào.

Cần có đủ thể tích mẫu trong vật chứa mẫu để junction trong phần tham chiếu được nhúng hoàn toàn vào mẫu. Điều này là cần thiết để đảm bảo có sự tiếp xúc giữa phần bên trong và bên ngoài của điện cực tham chiếu và chất điện ly có thể chảy vào mẫu.

Những quy tắc cơ bản của thực hành thí nghiệm tốt như việc chỉ sử dụng dụng cụ thủy tinh phù hợp, sạch và có dán nhãn cho mẫu cũng được áp dụng cho phép đo pH.

b) Hiệu chuẩn

Điện cực pH cần được hiệu chuẩn thường xuyên. Chúng tôi khuyến nghị bạn thực hiện việc này ít nhất một lần một ngày trước khi bắt đầu đo. Khi hiệu chuẩn, độ dốc và độ lệch của điện cực sẽ được xác định.

Độ dốc và độ lệch lý thuyết được cung cấp bởi công thức Nernst:

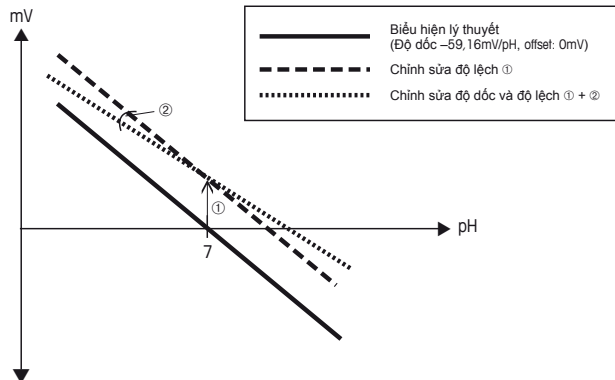
$$E = E_0 + 2.3RT / nF * \log [H_3O^+] = E_0 - 2.3RT / nF * pH$$

$$\text{Độ dốc} = 2.3RT / nF$$

$$\text{Độ lệch} = \text{Thường là } 0 \text{ mV ở pH } 7,00$$

Hình 12. Độ dốc và độ lệch cho một điện cực pH.

Việc hiệu chuẩn là cần thiết để điều chỉnh độ dốc và độ lệch của điện cực về giá trị đúng cho hệ thống đo. Đường cong hiệu chuẩn sẽ được sử dụng để thể hiện mối tương quan giữa các giá trị mV đo được của điện cực với giá trị pH của dung dịch được đo.



Hình 13. Mối tương quan giữa giá trị mV được đo bởi điện cực pH và giá trị pH trong mẫu. Những đường cong được thể hiện là dành cho biểu hiện lý thuyết, biểu hiện được bù trừ độ lệch và biểu hiện được bù trừ độ dốc & độ lệch.

Vì một điện cực được đặc trưng bởi cả điểm không và độ dốc nên cần thực hiện ít nhất hiệu chuẩn hai điểm để có phép đo đáng tin cậy và độ chính xác cao hơn. Khi phép đo được thực hiện trên khoảng giá trị pH lớn, chúng tôi khuyến nghị thực hiện ít nhất 3 điểm hiệu chuẩn. Hầu hết các máy đo pH có thể thực hiện hiệu chuẩn 3–5 điểm. Một điều quan trọng cần lưu ý là chỉ nên đo mẫu trong khu vực hiệu chuẩn đã chọn.

Khi hiệu chuẩn một điện cực, hầu hết các máy đo pH yêu cầu bạn nhập loại dung dịch đệm sẽ được sử dụng. Có một số nhà sản xuất dung dịch đệm và thông số kỹ thuật của các thương hiệu phổ biến nhất thường đã được lập trình dưới dạng bảng trong máy đo pH. Những bảng này bao gồm các nhóm dung dịch đệm cho một phạm vi nhiệt độ. Theo cách này, toàn bộ nhóm có thể được chọn một lúc, cho phép tính đến sự phụ thuộc vào nhiệt độ của từng dung dịch đệm được sử dụng để hiệu chuẩn. Bảng cho các nhóm dung dịch đệm của METTLER TOLEDO có thể

được tìm thấy trong Phụ lục 5.1. Nếu không sử dụng cảm biến nhiệt độ bên trong hoặc bên ngoài, hãy đảm bảo rằng bạn hiệu chuẩn và đo ở cùng một nhiệt độ. Trong trường hợp này hãy nhớ nhập thủ công nhiệt độ để cho phép máy đo thực hiện chỉnh sửa nhiệt độ dung dịch đệm.

Những dung dịch đệm được sử dụng cho việc hiệu chuẩn là những dung dịch rất chính xác với giá trị và độ chính xác được đảm bảo. Để giữ dung dịch đệm phù hợp để hiệu chuẩn cho thời gian dài nhất sau khi mở, bạn nên làm theo những hướng dẫn sau:

- Đánh dấu ngày sử dụng đầu tiên trên chai dung dịch đệm.
- Luôn đóng chặt chai dung dịch đệm và sử dụng dung dịch đệm được lắng gạn ngay lập tức.
- Không bao giờ đổ dung dịch đệm đã sử dụng vào chai ban đầu hoặc trộn dung dịch đệm của các nhà sản xuất khác nhau.
- Đảm bảo rằng không có tạp chất lọt vào chai dung dịch đệm và luôn đóng kín chai.
- Bảo quản dung dịch đệm ở nhiệt độ phòng
- Không để chai dung dịch đệm tiếp xúc trực tiếp với ánh sáng mặt trời.
- Vệ sinh điện cực trước khi hiệu chuẩn và không hiệu chuẩn trực tiếp trong chai dung dịch đệm ban đầu.
- Không bao giờ sử dụng dung dịch đệm quá hạn sử dụng hoặc dung dịch đệm mà bạn nghi ngờ đã nhiễm tạp chất.
- Thay thế dung dịch đệm bằng chai mới khi hết hạn sử dụng.

Luôn hiệu chuẩn lại sau khi vệ sinh điện cực, sau khi bảo trì điện cực, tái tạo hoặc bảo quản điện cực trong thời gian dài, vì tất cả những yếu tố này đều ảnh hưởng đến điện thế của điện cực pH.

c) Điện cực pH

Các điện cực pH có vai trò rất quan trọng trong việc xác định giá trị pH chính xác, vì chúng chịu trách nhiệm đo pH. Do đó việc bảo trì điện cực là rất quan trọng để kéo dài tuổi thọ điện cực và có được kết quả tốt nhất.

Nếu điện cực không được vệ sinh sau khi sử dụng hoặc bị sao lãng trong thời gian dài, chúng sẽ mất độ chính xác và làm giảm độ chính xác phép đo của toàn hệ thống. Điều này có thể được quan sát thấy qua sự giảm đều trong độ dốc của điện cực.

Khi giá trị độ dốc giảm xuống dưới 50 mV mỗi thập kỷ (85 % hiệu quả độ dốc) hoặc độ lệch ở điểm không vượt ± 30 mV, việc sửa chữa tích cực có thể phục hồi hiệu suất kỳ vọng của điện cực, nhưng có thể cần phải thay thế điện cực để đảm bảo phép đo pH chính xác.

Tuy nhiên, không chỉ hiệu chuẩn không tốt mà còn những yếu tố khác như tắc nghẽn junction tham chiếu, mất chất điện ly, nhiễm bẩn bầu thủy tinh hoặc sử dụng dung dịch đệm hiệu chuẩn không chính xác cũng sẽ góp phần gây ra độ dốc thấp và hiệu suất kém.

Một bản mô tả chi tiết hơn về bảo trì điện cực được cung cấp trong Chương 2.

Nhiệt độ cũng là một yếu tố quan trọng cho điện cực. Điện thế của điện cực được đo trong mẫu phụ thuộc một phần vào nhiệt độ của mẫu. Vì đây là một hiệu ứng tuyến tính đã biết nên nó cũng có thể được bù trừ. Tuy nhiên, vấn đề phát sinh khi có gradient nhiệt độ giữa điện cực và mẫu. Điều này làm số đo pH bị xê dịch đến khi nhiệt độ của điện cực và mẫu bằng nhau. Sau đó chỉ số sẽ ổn định. Nếu không chú ý đến sự khác biệt về nhiệt độ, phép đo có thể không ổn định hoặc nếu không chú ý đến sự không ổn định, có thể dẫn đến việc xác định pH không cân bằng.

d) Độ chính xác phép đo kỳ vọng

Độ chính xác của phép đo bị ảnh hưởng bởi các yếu tố khác nhau như độ chính xác của dung dịch đệm được sử dụng để hiệu chuẩn, có bù trừ nhiệt độ hay không, điện cực phù hợp có được sử dụng cho mẫu cụ thể được đo, điện cực có được cung cấp đủ thời gian để cân bằng và điểm cuối/điểm đo chính xác có được sử dụng trong máy đo hay không, đó chỉ là một số ví dụ. Khi sự cẩn thận được đảm bảo với phép đo, có thể đạt được độ chính xác $\pm 0,05$ pH.

Sở tay hướng dẫn từng bước cho phép đo pH

Sở tay hướng dẫn từng bước này giả định rằng dung dịch cực pH kết hợp được sử dụng. Nếu điện cực pH và tham chiếu riêng biệt được sử dụng, hãy đảm bảo rằng bạn luôn đặt các điện cực trong cùng một dung dịch trong khi đo. Cũng cần đảm bảo rằng cả hai điện cực đều được kết nối đến máy đo pH.

Chuẩn bị

- 1) Chọn điện cực pH chính xác cho mẫu (xem Chương 2).
- 2) Kết nối điện cực và cảm biến nhiệt độ vào máy đo pH.

Hiệu chuẩn

- 3) Bật máy đo pH và chọn giá trị nhóm dung dịch đệm hoặc dung dịch đệm chính xác cho việc hiệu chuẩn.
- 4) Thiết lập máy đo về điều chỉnh nhiệt độ thủ công nếu không có đầu dò nhiệt độ được gắn vào.
- 5) Chọn nhiệt độ chính xác cho dung dịch đệm nếu không có điều chỉnh nhiệt độ tự động.
- 6) Chuẩn bị dung dịch mẫu dành cho hiệu chuẩn bằng cách đổ một lượng vừa đủ dung dịch vào cốc sạch.
- 7) Đảm bảo rằng dung dịch đệm được sử dụng theo thứ tự chính xác cho việc hiệu chuẩn trừ khi máy đo pH có thể nhận dạng dung dịch đệm tự động (Tất cả các máy đo pH của METTLER TOLEDO đều có chức năng nhận dạng dung dịch đệm tự động).
- 8) Lấy điện cực ra khỏi giá đỡ và kiểm tra trực quan xem có vấn đề rõ ràng nào với điện cực không. Đảm bảo rằng bạn đã mở lỗ bơm chất điện ly để đảm bảo không sự tăng hoặc giảm áp suất trong điện cực và đảm bảo rằng chất điện ly có thể chảy từ từ vào mẫu.
- 9) Rửa điện cực với nước cất hoặc nước được khử ion.
- 10) Lấy dung dịch đệm đầu tiên, khuấy nhẹ và nhúng điện cực vào.
- 11) Nhấn nút hiệu chuẩn (hoặc tương đương) trên máy đo pH.
- 12) Chờ đến khi số đo ổn định. Các thiết bị của METTLER TOLEDO có thuật toán điểm cuối tự động có thể tự động dừng phép đo ngay khi đạt được giá trị ổn định.

- 13) Lấy điện cực ra khỏi dung dịch đệm và rửa nó.
- 14) Lấy dung dịch đệm thứ hai, khuấy nhẹ và nhúng điện cực vào.
- 15) Nhấn nút hiệu chuẩn (hoặc tương đương) trên máy đo pH.
- 16) Chờ đến khi số đo đạt đến điểm cuối.
- 17) Lấy điện cực ra khỏi dung dịch đệm và rửa nó.
- 18) Đối với điểm hiệu chuẩn thứ ba, lặp lại các bước 8 – 11. Nếu việc hiệu chuẩn hoàn tất, hãy kết thúc quy trình hiệu chuẩn trên máy đo pH bằng cách nhấn nút phù hợp.
- 19) Lấy điện cực ra khỏi dung dịch đệm, rửa và bảo quản nó ở trong giá đỡ.
- 20) Xem lại kết quả hiệu chuẩn trên máy đo.
- 21) Lưu kết quả nếu chúng chấp nhận được.

Đo lường

- 22) Đổ đủ dung dịch mẫu vào cốc đo sao cho mức mẫu nằm trên junction của điện cực.
- 23) Đảm bảo rằng đã biết nhiệt độ của mẫu hoặc đo nhiệt độ mẫu trong khi xác định pH với cảm biến nhiệt độ bên trong hoặc bên ngoài.
- 24) Khuấy nhẹ mẫu và nhúng điện cực pH vào dung dịch.
- 25) Nếu nhiệt độ của mẫu và điện cực là rất khác nhau, hãy đảm bảo rằng độ xê dịch gây ra bởi gradient nhiệt độ đã dừng trước khi lấy chỉ số pH.
- 26) Nhấn nút đo trên máy đo pH và chờ đến khi điểm cuối ổn định đã đạt được.
- 27) Lấy điện cực ra khỏi dung dịch và rửa với nước cất hoặc nước được khử ion.
- 28) Đối với các mẫu bổ sung, lặp lại các bước 1–6 đến khi tất cả các mẫu đã được đo.
- 29) Sau khi đo, rửa điện cực với nước cất hoặc nước được khử ion và bảo quản trong nắp bảo vệ có chứa chất điện ly tham chiếu.

2. Lựa chọn và xử lý điện cực

Để có phép đo pH tối ưu, trước tiên điện cực phải được lựa chọn chính xác. Các tiêu chí mẫu quan trọng nhất cần cân nhắc là: thành phần hóa học, độ đồng nhất, nhiệt độ, phạm vi pH và kích thước vật chứa (giới hạn chiều dài và chiều rộng). Việc lựa chọn trở nên đặc biệt quan trọng đối với các mẫu không chứa nước, dẫn điện thấp, giàu protein và nhớt, vì với các mẫu này, điện cực thủy tinh thông thường dễ phát sinh nhiều lỗi khác nhau.

Thời gian phản hồi và độ chính xác của một điện cực phụ thuộc vào một số yếu tố. Việc đo trong môi trường có pH và nhiệt độ quá cao hoặc quá thấp hoặc độ dẫn điện thấp có thể mất nhiều thời gian hơn so với đo trong dung dịch chứa nước ở nhiệt độ phòng với pH trung bình.

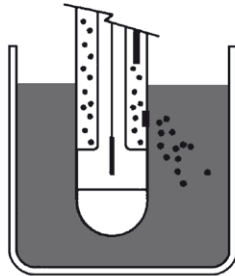
Ý nghĩa của các loại mẫu khác nhau được trình bày dưới đây bằng cách lấy các đặc điểm điện cực khác nhau làm điểm khởi đầu. Điện cực pH kết hợp được thảo luận chủ yếu trong chương này.

2.1 Các loại junction khác nhau

a) Junction sứ

Chỗ tiếp xúc trên phần tham chiếu của điện cực pH để duy trì tiếp xúc với mẫu có thể có một số dạng khác nhau. Những dạng này đã phát triển theo thời gian vì các yêu cầu khác nhau đối với điện cực khi đo các mẫu đa dạng. Junction “tiêu chuẩn” là đơn giản nhất và được gọi là junction sứ. Nó chứa một mảnh sứ rỗng được đẩy qua trục thủy tinh của điện cực. Mảnh sứ rỗng này cho phép chất điện ly đi từ từ qua điện cực, nhưng ngăn cản nó tràn ngoài một cách tự do.

Loại junction này rất phù hợp cho các phép đo tiêu chuẩn trong dung dịch chứa nước; **InLab® Routine Pro** của METTLER TOLEDO là một ví dụ cho loại điện cực này. Hình minh họa cấu tạo của junction này được thể hiện trong hình 14.



Hình 14. Điện cực với junction sứ.

Mặc dù đây có lẽ là loại junction được sử dụng rộng rãi nhất vì sử dụng đơn giản với dung dịch nước, nó vẫn có một điểm yếu chính. Vì cấu trúc rỗng của junction, nó khá dễ bị mẫu làm tắc nghẽn, đặc biệt là khi mẫu nhớt hoặc mẫu là huyền phù.

Đôi khi cũng phải cẩn thận với một số mẫu nước như mẫu có nồng độ protein cao, vì protein có thể kết tủa trong junction rỗng nếu tiếp xúc với chất điện ly tham chiếu, thường là KCl. Phản ứng này sẽ khiến cho cấu trúc rỗng bị chứa đầy vụn protein, làm tắc nghẽn junction và khiến điện cực trở nên vô dụng. Phép đo sẽ không thể thực hiện nếu chất điện ly không thể chảy tự do vì điện thế tham chiếu sẽ không còn ổn định.

Vấn đề này cũng có thể xảy ra nếu chất điện ly bên trong phản ứng với dung dịch mẫu được đo và cả hai gặp nhau trong junction. Phản ứng này có thể tạo ra chất kết tủa làm tắc nghẽn junction, ví dụ như chất điện ly KCl bão hòa với AgCl được sử dụng với mẫu chứa sunfua, bạc và sulfua sẽ phản ứng tạo thành Ag_2S làm tắc nghẽn junction sứ.

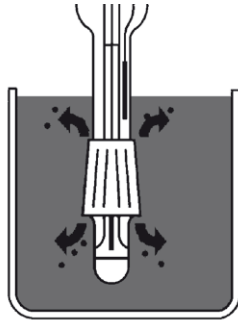
b) Junction ống

Junction sứ có những hạn chế và không phù hợp cho các mẫu khó hơn, vì vậy một số junction khác đã được phát triển để đo những mẫu này. Vấn đề của junction sứ với mẫu nhớt hoặc huyền phù có thể được giải quyết với junction lớn hơn mà không dễ bị tắc nghẽn và có thể được vệ sinh dễ dàng.

Một loại junction như vậy là junction ống. Junction này bao gồm một trục điện cực với phần thủy tinh mờ mà một ống nhựa hoặc thủy tinh mờ có thể di chuyển qua. Chất điện ly đi ra khỏi điện

cực qua một lỗ được bao phủ bởi ống nhựa hoặc thủy tinh mờ. Ống này có thể được kéo chặt hoặc lỏng hơn qua phần thủy tinh mờ của trục để điều tiết dòng chảy của chất điện ly ra khỏi phần tham chiếu. Hình vẽ junction thủy tinh mờ được cung cấp trong hình 15. METTLER TOLEDO có ví dụ cho điện cực junction ống **InLab® Science**.

Thuận lợi của junction này là chất điện ly chảy nhanh hơn so với junction sứ, có lợi cho một số mẫu như môi trường thiếu ion. Việc vệ sinh cũng rất dễ dàng với junction này vì ống có thể được nhấc ra hoàn toàn và mọi chất bẩn có thể được loại bỏ khỏi junction với nước được khử ion hoặc lau bằng khăn giấy (miễn là màng pH không bị chạm vào!). Dòng chảy chất điện ly mạnh hơn phần nào cũng giúp junction “tự vệ sinh”.



Hình 15. Hình vẽ điện cực với junction ống.

Ứng dụng chính cho junction này là khi cần dòng chảy chất điện ly nhanh và junction không bị tắc nghẽn để có phép đo pH chính xác.

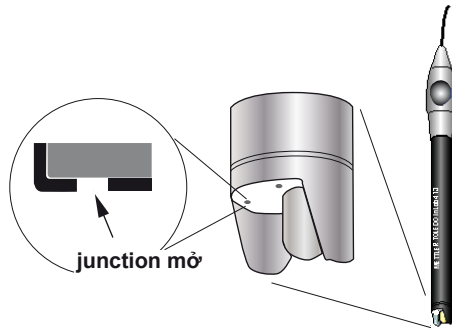
Dòng chảy ion nhanh là đặc biệt hữu ích trong môi trường có nồng độ ion thấp từ vài mmol hoặc thấp hơn. Những môi trường này được xem là thiếu ion hoặc ít ion và có độ dẫn điện rất thấp. Điều này lại làm tăng điện trở tại junction và dẫn đến vấn đề tiếp xúc giữa chất điện ly tham chiếu và dung dịch đo, tạo ra tín hiệu rất không ổn định. Tuy nhiên, vấn đề này được giải quyết bằng cách sử dụng junction thủy tinh mờ hình tròn giúp tạo ra sự tiếp xúc tối ưu giữa chất điện ly tham chiếu và dung dịch đo. Môi

trường ít ion cũng khó đo nhưng ví dụ này sẽ được thảo luận sau trong chương này.

Junction có thể được vệ sinh dễ dàng và ít bị tắc nghẽn hữu ích cho những mẫu nhớt như dầu, huyền phù và nhũ tương như sữa. Điện cực có thể hoạt động lâu hơn mà không cần vệ sinh và việc vệ sinh dễ dàng hơn. Diện tích tiếp xúc lớn hơn của junction cũng đem lại lợi ích cho những mẫu dầu vì điều này giải quyết vấn đề nồng độ ion thấp mà các mẫu dầu thường gặp phải.

c) Junction mở

Loại junction thứ ba là junction mở. Điện cực tham chiếu này hoàn toàn mở với môi trường và có tiếp xúc đầy đủ giữa chất điện ly tham chiếu và dung dịch mẫu. Điều này chỉ có thể thực hiện với chất điện ly tham chiếu polyme trạng thái rắn. Hình vẽ junction này được thể hiện dưới đây.



Hình 16. Ví dụ về điện cực có junction mở.

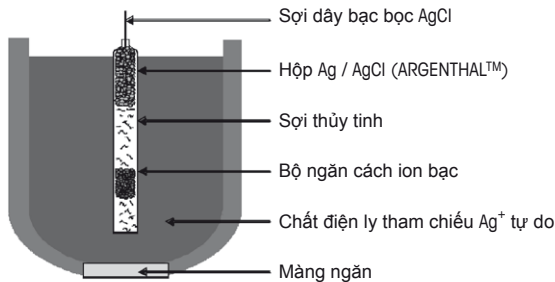
Lợi thế lớn của junction này là nó hoàn toàn mở và do đó có hiếm khi bị tắc nghẽn. Junction mở có thể dễ dàng hoạt động với mẫu rất bẩn và liên tục cung cấp phép đo tốt. Bất lợi của chất điện ly tham chiếu trạng thái rắn được sử dụng cho junction mở là nó có thời gian phản hồi chậm hơn và dòng chảy chất điện ly chậm. Điều này nghĩa là các mẫu được đo cần có nồng độ ion đủ cao để mang lại số đo ổn định. Tuy vậy, những điện cực này phù hợp cho hầu hết các mẫu và rất bền bỉ.

**2.2 Hệ thống
tham chiếu và
chất điện ly**

Trong số tất cả những hệ thống tham chiếu được phát triển cho bộ phận tham chiếu, chỉ có một số hệ thống có tầm quan trọng thực tiễn. Đây là các hệ thống bạc/bạc clorua, iốt/iốt và thủy ngân/calomel, cũng như một số dạng thích ứng của chúng. Vì những cân nhắc về môi trường, điện cực tham chiếu calomel không còn được sử dụng rộng rãi nữa. Ở đây chúng ta chỉ thảo luận về hệ thống tham chiếu quan trọng nhất, hệ thống bạc/bạc clorua.

Điện thế của hệ thống điện cực tham chiếu này được xác định bởi chất điện ly tham chiếu và bộ phận tham chiếu (bạc/bạc clorua). Cấu trúc thông thường của hệ thống tham chiếu này là sợi dây bạc được bọc bằng AgCl. Đối với phiên bản hệ thống tham chiếu Ag/AgCl này, điều quan trọng là chất điện ly tham chiếu có nồng độ AgCl rất cao (bão hòa) để đảm bảo rằng sợi dây bộ phận tham chiếu không bị lột mất AgCl.

Nếu điều này xảy ra, bộ phận tham chiếu sẽ ngừng hoạt động. Một sự cải thiện gần đây của bộ phận tham chiếu loại này đã đạt được nhờ sự phát triển của bộ phận tham chiếu ARGENTHAL™. Bộ phận tham chiếu ARGENTHAL™ bao gồm một hộp nhỏ chứa các hạt AgCl cung cấp ion bạc cho phản ứng hóa học tại đầu sợi dây. Hộp này chứa đủ AgCl cho toàn bộ thời hạn sử dụng điện cực.



Hình 17. Bản vẽ hệ thống tham chiếu ARGENTHAL™.

Loại chất điện ly tham chiếu nào được sử dụng trong điện cực phụ thuộc nhiều vào hệ thống tham chiếu và loại mẫu được sử dụng. Trong khi hệ thống tham chiếu có thể là sợi dây bạc thông

thường hoặc ARGENTHAL™, mẫu có thể được chia thành hai nhóm gồm dung dịch chứa nước và không chứa nước. Đối với cả dung dịch chứa nước và không chứa nước, điều quan trọng là chất điện ly tham chiếu chứa nhiều ion để giữ hệ thống tham chiếu hoạt động tốt. Tốt nhất, các muối được sử dụng để cung cấp ion trong chất điện ly tham chiếu phải rất dễ hòa tan trong dung môi, có pH trung tính (để chúng không ảnh hưởng đến phép đo khi chảy ra ngoài điện cực) và không kết tủa bằng cách phản ứng với các ion khác có trong mẫu hoặc dung dịch đệm. KCl đáp ứng những yêu cầu tốt nhất cho dung dịch chứa nước và LiCl phù hợp nhất với dung dịch không chứa nước. Hệ thống tham chiếu Ag/AgCl thông thường cần sự có mặt của chất điện ly bão hòa AgCl để đầu sợi dây không bị lột mất AgCl. Do đó chất điện ly tham chiếu được chọn là KCl 3 mol/L bão hòa AgCl. Bất lợi của chất điện ly này là ion bạc có thể phản ứng với mẫu, tạo thành chất kết tủa không tan làm tắc nghẽn junction. Hệ thống tham chiếu ARGENTHAL™ có một hộp chứa các hạt AgCl đảm bảo AgCl luôn luôn có sẵn. Hộp này chứa đủ AgCl cho toàn bộ thời hạn sử dụng điện cực. Thông thường hệ thống ARGENTHAL™ đi cùng với bộ ngăn cách ion bạc, ngăn chặn ion bạc đi vào chất điện ly. Những tính năng này của hệ thống tham chiếu ARGENTHAL™ có thuận lợi là bạn có thể sử dụng KCl 3mol/L tiêu chuẩn làm chất điện ly tham chiếu thay vì KCl 3 mol/L bão hòa AgCl, vì vậy khi kết hợp với bộ ngăn cách ion bạc, sẽ không có ion Ag⁺ tự do trong chất điện ly mà có thể gây kết tủa sau khi phản ứng với mẫu.

Sự phân tách pha trong điện tích tiếp xúc giữa chất điện ly và dung dịch mẫu tại junction có thể gây ra tín hiệu không ổn định, do đó nước khử ion được sử dụng làm dung môi cho chất điện ly tham chiếu trong các mẫu chứa nước, còn ethanol hoặc axit axetic được sử dụng làm dung môi cho các hệ thống không chứa nước.

Sơ lược về kết hợp chất điện ly/hệ thống tham chiếu khả thi được cung cấp dưới đây:

Chất điện ly cho các mẫu chứa nước		Chất điện ly cho các mẫu không chứa nước
ARGENTHAL™	Thông thường	ARGENTHAL™
KCl 3 mol/L + H ₂ O	KCl 3 mol/L + AgCl + H ₂ O	LiCl + Ethanol/ LiCl + Axít axetic

Hình 18. Tổng quan về các chất điện ly tham chiếu được sử dụng.

Ngoài các chất điện ly lỏng đã đề cập, có một số chất điện ly polyme rắn và dạng gel. Điện cực được cung cấp với chất điện ly này không thể được làm đầy lại.

Thời gian phản hồi của điện cực phụ thuộc nhiều vào loại chất điện ly được sử dụng. Điện cực sử dụng chất điện ly lỏng có thời gian phản hồi rất nhanh và đưa ra số đo chính xác nhất. Điện cực sử dụng chất điện ly polyme rắn và dạng gel đều có thời gian phản hồi lâu hơn, nhưng chúng gần như không cần bảo trì.

2.3. Các loại màng thủy tinh và hình dạng màng

Màng thủy tinh pH của điện cực có thể có một số hình dạng và thuộc tính khác nhau, tùy thuộc vào ứng dụng của điện cực. Tiêu chí lựa chọn ở đây là độ đồng nhất, thể tích và nhiệt độ của mẫu, phạm vi đo yêu cầu và nồng độ ion có trong mẫu.

Thuộc tính rõ ràng nhất là hình dạng màng, hình 19 thể hiện một số hình dạng màng cùng với các thuộc tính và cách sử dụng được đề xuất.



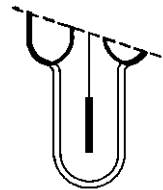
Hình cầu

Dành cho mẫu có nhiệt độ thấp và không co rút



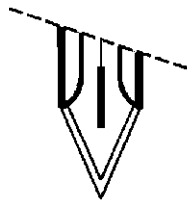
Hình bán cầu

Thể tích mẫu nhỏ: màng pH chỉ ở phần đáy



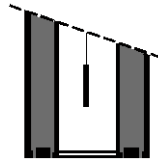
Hình trụ

Màng có độ nhạy cao: diện tích bề mặt lớn, điện trở thấp



Mũi giáo

Dành cho mẫu bán rắn và rắn: đâm xuyên mẫu dễ dàng



Đẹt

Dành cho các bề mặt và mẫu có kích thước như giọt nước: diện tích tiếp xúc với màng pH rất nhỏ



Siêu nhỏ

Mẫu trong ống phân ứng: trực điện cực rất hẹp

Hình 19. Các màng pH có hình dạng khác nhau.

Màng thủy tinh cũng quan trọng cho các thuộc tính đo của điện cực. Bảng dưới đây nêu tổng quát về các loại màng thủy tinh pH khác nhau của METTLER TOLEDO.

Loại màng thủy tinh	Thuộc tính/mẫu
HA – Thủy tinh kiềm cao	Dành cho nhiệt độ cao và giá trị pH cao: lỗi kiềm cực thấp
LoT – Thủy tinh nhiệt độ thấp	Dành cho nhiệt độ thấp và nồng độ ion thấp: thủy tinh có điện trở thấp
A41	Dành cho nhiệt độ cao; chịu được hóa chất
U – Thủy tinh thông dụng	Dành cho các ứng dụng tiêu chuẩn
HF – Thủy tinh chịu được axit hydrofluoric	Dành cho các mẫu chứa axit hydrofluoric (lên đến 1 g/L)
Na – Thủy tinh nhạy cảm với natri	Chỉ sử dụng cho điện cực phát hiện natri: thủy tinh dành riêng cho natri

Điện cực màng thủy tinh HF bền bỉ hơn trong dung dịch có axit hydrofluoric so với điện cực pH tiêu chuẩn. Axit hydrofluoric có nồng độ cao hơn mức nhất định (> 1 g/L) và có pH dưới 5 sẽ tấn công thủy tinh và ngăn chặn sự phát triển của lớp gel trên màng thủy tinh pH tiêu chuẩn. Điều này dẫn đến giá trị đo không ổn định và giảm tuổi thọ điện cực.

2.4. Điện cực pH cho các ứng dụng cụ thể

Ở nồng độ axit hydrofluoric cao hơn, điện cực antimon như Sb850-SC¹ với điện cực tham chiếu đặc biệt (ví dụ như DX202-SC²) phải được sử dụng.

Chúng ta đã xem những loại junction, chất điện ly và màng khác nhau tồn tại trong điện cực pH, bây giờ chúng ta sẽ xem xét điều này có ý nghĩa gì cho phép đo pH trong các hệ thống khác nhau.

Mẫu dễ

Một điện cực pH đơn giản là đủ cho phép đo thông thường trong phòng thí nghiệm hóa học nơi mà nhiều dung dịch hóa học chứa nước được được kiểm tra. Thuận lợi của điện cực pH đơn giản này là nó dễ sử dụng và rất bền bỉ. Nói chung, những điện cực này được làm từ thủy tinh và có junction sứ. Chúng cũng có thể tái chiết rót, nghĩa là bạn có thể chiết rót lại chất điện ly để vệ sinh điện cực và kéo dài tuổi thọ của nó. Một loại điện cực dành cho phép đo đơn giản trong phòng thí nghiệm là **InLab® Routine** có hoặc không có cảm biến nhiệt độ. **InLab® Routine Pro** có tích hợp cảm biến nhiệt độ để đo và bù trừ nhiệt độ tự động trong khi đo.

Mẫu phức tạp hoặc không biết thành phần

Việc đo pH của các mẫu phức tạp có thể khá khó khăn, vì chất bẩn trong mẫu có thể cản trở phép đo chính xác. Ví dụ cho những ứng dụng này là phép đo độ axit của đất, kiểm soát chất lượng trong thực phẩm như súp và phép đo trong hệ thống hóa học dạng keo. Rủi ro tắc nghẽn với những mẫu này là rất cao nếu sử dụng điện cực pH có junction sứ. Do đó tốt nhất là sử dụng điện cực pH có junction mở như **InLab® Expert** với chất điện ly tham chiếu polyme trạng thái rắn. Điện cực này có một lỗ trong trực, cho phép tiếp xúc trực tiếp giữa chất điện ly và mẫu. Đối với bù trừ nhiệt độ trong phép đo, có thể sử dụng điện cực có tích hợp cảm biến nhiệt độ như **InLab® Expert Pro**.

¹ Điện cực Sb850-SC là điện cực pin bán phần antimon của METTLER TOLEDO, 59904435

² Điện cực DX202-SC là điện cực tham chiếu nhựa của METTLER TOLEDO, 51 109295

Nhũ tương

Một nhóm mẫu khác yêu cầu chú ý đặc biệt khi đo pH là nhũ tương, ví dụ như sơn, dầu phân tán trong nước, sữa và các sản phẩm khác từ sữa. Những ví dụ này cũng có thể làm tắc nghẽn junction của điện cực pH khi pha phân tán của nhũ tương (phần “trộn lẫn”) làm tắc nghẽn junction. Các hạt nhũ tương có thể gây tắc nghẽn có kích thước rất nhỏ; do đó không cần đo với junction mở. Vì điện cực với polyme trạng thái rắn có thời gian phản ứng tương đối chậm so với điện cực có chất điện ly lỏng, tốt nhất là đo nhũ tương với điện cực có junction ống. Junction ống không dễ bị tắc nghẽn và có diện tích tiếp xúc lớn với mẫu. Nếu junction bị tắc nghẽn, nó có thể được vệ sinh dễ dàng bằng cách tháo ống ra khỏi junction và vệ sinh điện cực.

Một ví dụ cho loại điện cực này là **InLab®Science**, hoặc **InLab®Science Pro** có tích hợp cảm biến nhiệt độ. Điện cực với junction ống có diện tích tiếp xúc lớn giữa chất điện phân tham chiếu và dung dịch mẫu nên cũng phù hợp cho các mẫu gây tín hiệu không ổn định.

Mẫu bán rắn hoặc rắn

Điện cực pH tiêu chuẩn thường không thể chịu được áp suất của việc bị đẩy vào mẫu rắn, do đó cần một loại điện cực đặc biệt có thể đi vào mẫu để đo pH. Hình dạng của màng cũng quan trọng vì nó cần đảm bảo diện tích tiếp xúc lớn với mẫu, kể cả nếu điện cực được đẩy vào mẫu.

Điện cực của METTLER TOLEDO phù hợp nhất với loại ứng dụng này là **InLab®Solids** hoặc **InLab®Solids Pro**. Trong khi đỉnh hình lưới giáo cho phép chúng đâm vào mẫu, hình dạng màng đảm bảo phép đo chính xác. **InLab®Solids** cũng có junction mở, giúp junction không bị tắc nghẽn bởi mẫu rắn (bán rắn). Điện cực này thường được sử dụng để kiểm soát chất lượng hoặc kiểm tra quy trình sản xuất phô mát và thịt.

Bề mặt và mẫu rất nhỏ

Đôi khi cần phải đo pH của một mẫu có thể tích nhỏ đến mức không bao phủ được đầu của điện cực pH. Đối với phép đo này, chỉ có một giải pháp đó là điện cực pH phẳng. Điện cực này chỉ cần một bề mặt để đo pH.

Ứng dụng cho loại điện cực này bao gồm xác định pH của da khi kiểm tra sức khỏe và pH của giấy cần thiết trong sản xuất giấy lưu trữ cho tài liệu quan trọng.

Có nhiều ứng dụng khác trong đó chỉ có một thể tích rất nhỏ cho việc xác định pH, như khi đo pH của một giọt máu. Điện cực pH phẳng được đặt trực tiếp trên giọt máu, phết mẫu lên bề mặt của màng phẳng. Các ứng dụng khác bao gồm mẫu sinh hóa rất đắt tiền, chỉ có với lượng rất nhỏ.

Điện cực của METTLER TOLEDO phù hợp nhất cho mục đích này là **InLab® Surface**.

Mẫu nhỏ và vật chứa mẫu khó

Một số ứng dụng pH yêu cầu điện cực chỉ cần một lượng mẫu nhỏ hoặc có thể đi vào vật chứa mẫu khó như khi đo giá trị pH trong ống nghiệm, ống Eppendorf hoặc ống mẫu NMR hẹp.

Những vật chứa với lượng mẫu nhỏ như vậy thường yêu cầu điện cực pH nhỏ và hẹp để có thể đi vào mẫu và cho phép xác định pH. Một ví dụ tốt cho điện cực có những tính năng này là **InLab® Micro (Pro)**.

Đối với những mẫu nhỏ nhất với lượng dưới 15 µL, phải cần đến một chuyên gia như **InLab® Ultra-Micro**. Màng cực kỳ nhỏ và junction được bố trí thông minh cho phép đo trong đĩa giếng, lọ máy ly tâm và các vật chứa đặc biệt nhỏ khác thường dùng trong khoa học đời sống.

Công suất mẫu cao hoặc mẫu rất nhớt

Đối với một số ứng dụng thử thách, nên sử dụng điện cực với tham chiếu SteadyForce®. **InLab® Power** và **InLab® Power (Pro)** được thiết kế tạo ra áp suất cho chất điện ly bên trong, giúp tránh mẫu đi vào điện cực bất kể đặc tính của mẫu hoặc ứng dụng. Điều này nghĩa là phép đo vừa đáng tin cậy vừa nhanh vì chất điện ly luôn đủ cho phép đo ổn định.

Đối với những mẫu rất nhớt, **InLab® Viscous** hoạt động tốt nhất: sự kết hợp của tham chiếu SteadyForce và đầu hút được thiết kế đặc biệt cho phép đo nhanh mặc dù ứng dụng thử thách.

2.5. Bảo trì điện cực

Việc bảo trì thường xuyên là rất quan trọng để kéo dài tuổi thọ của điện cực pH. Các điện cực có dung dịch điện phân lỏng cần phải được nạp đầy chất điện ly khi mức của nó có nguy cơ thấp hơn mức dung dịch mẫu. Cách này giúp tránh mẫu chảy ngược vào điện cực. Toàn bộ chất điện ly tham chiếu cũng nên được thay đổi thường xuyên, ví dụ như một lần mỗi tháng. Điều này giúp đảm bảo chất điện ly luôn mới và không xảy ra kết tinh mặc dù có sự bốc hơi từ cổng nạp mở trong khi đo.

Cần thận không để bong bóng xuất hiện bên trong điện cực, đặc biệt là gần junction. Nếu điều này xảy ra, phép đo sẽ không ổn định. Để loại bỏ bong bóng, hãy lắc nhẹ điện cực theo chiều thẳng đứng như với nhiệt kế.

2.6. Bảo quản điện cực

Điện cực cần luôn được bảo quản trong dung dịch có nước và giàu ion. Điều này đảm bảo rằng lớp nhạy cảm với pH tạo nên màng thủy tinh pH sẽ tiếp tục được hydrat hóa và giàu ion. Điều này là cần thiết để màng pH để phản ứng một cách đáng tin cậy xét về giá trị pH của mẫu.

Bảo quản ngắn hạn

Giữa các phép đo hoặc khi điện cực không được sử dụng cho khoảng thời gian ngắn, tốt nhất là giữ điện cực trong một giá đỡ chứa dung dịch chất điện ly bên trong (ví dụ như KCl 3 mol/L), hoặc trong dung dịch đệm có pH 4 hoặc pH 7. Đảm bảo rằng mức của dung dịch trong cốc thấp hơn mức dung dịch trong điện cực.

Để bảo quản dài hạn, hãy giữ nắp bảo vệ điện cực chứa đầy dung dịch chất điện ly bên trong, dung dịch đệm có pH 4 hoặc HCl 0,1 mol/L. Đảm bảo rằng cổng nạp cho điện cực tham chiếu và kết hợp được đóng lại để tránh mất dung dịch chất điện ly do bay hơi, một điều có thể dẫn đến sự hình thành tinh thể trong điện cực và junction.

Không bao giờ bảo quản điện cực ở trạng thái khô hoặc trong nước cất vì điều này ảnh hưởng đến màng thủy tinh nhạy cảm với pH và do đó làm giảm tuổi thọ của điện cực.

³ Dung dịch thiourea này có thể được đặt mua từ METTLER TOLEDO (51340070)

Mặc dù sự tái tạo có thể phục hồi điện cực đã được bảo quản không đúng cách, việc làm theo những khuyến nghị này sẽ đảm bảo điện cực của bạn luôn sẵn sàng để sử dụng.

Cảm biến nhiệt độ

Rửa cảm biến nhiệt độ sau khi sử dụng và bảo quản khô trong hộp để tránh hư hỏng.

2.7. Vệ sinh điện cực

Để vệ sinh điện cực, hãy rửa nó với nước đã khử ion sau mỗi lần đo nhưng không bao giờ lau nó với khăn giấy. Bề mặt nhám của khăn giấy sẽ làm xước và phá hỏng màng thủy tinh nhạy cảm với pH, loại bỏ lớp gel và tạo ra tĩnh điện trên điện cực. Tĩnh điện làm cho tín hiệu đo được trở nên rất không ổn định. Quy trình vệ sinh đặc biệt có thể cần thiết sau khi có sự nhiễm bẩn với một số mẫu. Quy trình này được mô tả chi tiết dưới đây.

Tắc nghẽn bạc sunfua (Ag₂S)

Nếu chất điện ly tham chiếu chứa ion bạc và mẫu được đo chứa sunfua, junction sẽ bị nhiễm bẩn bởi kết tủa bạc sunfua. Để làm sạch junction khỏi tạp chất này, hãy vệ sinh nó với thiourea 8% trong dung dịch HCl 0,1 mol/L³.

Tắc nghẽn bạc clorua (AgCl)

Ion bạc từ chất điện ly tham chiếu có thể phản ứng với mẫu chứa ion clorua, tạo ra kết tủa AgCl. Chất kết tủa này có thể được loại bỏ bằng cách nhúng điện cực vào dung dịch amoniac đậm đặc.

Tắc nghẽn protein

Junction nhiễm tạp chất protein thường có thể được vệ sinh bằng cách nhúng điện cực vào dung dịch pepsin/HCl (pepsin 5% trong HCl 0,1 mol/L) trong vài giờ⁴.

⁴ Dung dịch pepsin này có thể được đặt mua từ METTLER TOLEDO (51340068)

⁵ Dung dịch tái tạo này có thể được đặt mua từ METTLER TOLEDO với mã số 51340073

Các loại tắc nghẽn khác

Nếu junction bị tắc nghẽn bởi các tạp chất khác, hãy thử vệ sinh điện cực trong bồn siêu âm với nước hoặc dung dịch HCl 0,1 mol/L.

2.8. Tái tạo và tuổi thọ điện cực

Kể cả những điện cực đã được bảo trì tốt và bảo quản đúng cách cũng có thể bắt đầu hoạt động không tốt sau một thời gian. Trong trường hợp này có thể tái tạo màng thủy tinh nhạy cảm với pH và phục hồi điện cực về mức hiệu suất ban đầu bằng cách sử dụng dung dịch tái tạo ammonium bifluoride. Dung dịch tái tạo này được dựa trên dung dịch axit hydrofluoric rất loãng, ăn mòn một lớp màng thủy tinh rất mỏng, để lộ ra bề mặt mới.

Khi sử dụng hỗn hợp tái tạo, không được để điện cực trong dung dịch lâu hơn 1–2 phút nếu không toàn bộ màng nhạy cảm với pH sẽ bị ăn mòn và điện cực trở nên vô dụng.

Tuổi thọ dự kiến của điện cực pH được sử dụng và bảo trì đúng cách là khoảng một đến ba năm. Các yếu tố góp phần làm giảm tuổi thọ điện cực bao gồm nhiệt độ cao và đo ở giá trị pH rất cao hoặc rất thấp.

2.9 Quản lý cảm biến thông minh

Tránh sai sót và tiết kiệm thời gian với Quản lý Cảm biến Thông minh (ISM®). Bất kể bạn đo pH, độ dẫn điện hay oxy hòa tan, công nghệ mang tính cách mạng ISM® sẽ hỗ trợ bạn trong công việc hàng ngày.

Máy đo SevenExcellence, SevenCompact and SevenGo Duo™ tích hợp công nghệ Quản lý Cảm biến Thông minh (ISM®). Hệ thống thông minh này mang lại những thuận lợi lớn như:

- **An toàn và hiệu quả** – Sau khi kết nối cảm biến ISM®, ngay lập tức dữ liệu hiệu chuẩn cảm biến hiện tại và ID cảm biến được truyền đến máy đo. Không cần hiệu chuẩn lại.
- **Luôn luôn cập nhật** – Sau khi hiệu chuẩn cảm biến ISM®, dữ liệu hiệu chuẩn mới sẽ được truyền ngay lập tức từ máy đo đến chip cảm biến, nơi mà chúng thuộc về!

- **Đảm bảo chứng nhận sao lưu** – Dữ liệu hiệu chuẩn xuất xưởng ban đầu của cảm biến ISM® có thể được xem lại và truyền đến máy tính hoặc máy in. In chứng nhận của bạn bất cứ lúc nào.
- **Lịch sử hiệu chuẩn thuyết phục** – Dữ liệu năm lần hiệu chuẩn gần nhất được lưu trữ trong cảm biến ISM®, bao gồm lần hiệu chuẩn hiện tại, có thể được xem lại và truyền đến máy tính hoặc máy in.
- **Giám sát tuổi thọ dễ dàng** – Nhiệt độ tối đa mà cảm biến ISM® đạt đến trong khi đo sẽ được giám sát tự động và có thể được xem lại để đánh giá tuổi thọ điện cực.

Điện cực pH thông minh cho bất kỳ ứng dụng pH nào với ATC

ISM

METTLER TOLEDO cung cấp điện cực pH cho mọi ứng dụng khả thi. Các model điện cực quan trọng nhất đều có sẵn với ISM®. Chúng đều được tích hợp đầu dò nhiệt độ cho chức năng bù trừ nhiệt độ tự động (ATC):

- **InLab® Expert Pro-ISM (chống nước IP67)**
Điện cực pH đa năng, dễ sử dụng với chất điện ly polyme XEROLYT® và hai junction tham chiếu mở
- **InLab® Routine Pro-ISM**
Điện cực pH thủy tinh cổ điển, có thể chiết rót cho phép đo mẫu chứa nước thường ngày
- **InLab® Science Pro-ISM**
Điện cực pH đa năng với junction thủy tinh có thể tháo rời để vệ sinh dễ dàng, lý tưởng cho các mẫu phức tạp, nhũ tương, v.v.
- **InLab® Solids Pro-ISM**
Điện cực pH đâm thủng bền bỉ với đầu trực hình lưới giáo được làm từ thủy tinh cứng, lý tưởng cho mẫu rắn và bán rắn như pho mát, thịt, trái cây, v.v.

- **InLab® Power Pro-ISM**

Cảm biến pH cao cấp với hệ thống tham chiếu nên SteadyForce®, lý tưởng cho mọi loại mẫu bao gồm mẫu phức tạp, nhũ tương.

- **InLab® Pure Pro-ISM**

Chuyên gia đo pH chính xác cho nước tinh khiết, nước siêu tinh khiết, nước uống, v.v.

- **InLab® Micro Pro-ISM**

Trục đường kính 5mm cho vật chứa nhỏ hoặc mẫu đặc biệt quý giá.

2.10. Thông tin bổ sung

Để có thêm thông tin và những đề xuất sản phẩm mới nhất, vui lòng xem trang internet sau của METTLER TOLEDO:

Lựa chọn điện cực và sổ tay hướng dẫn thông số kỹ thuật:

www.mt.com/electrodes

www.mt.com/electrode-guide

Máy đo pH:

www.mt.com/pH

Khám phá SevenGo Duo™ và cảm biến thông minh với bộ mô phỏng 3D, tại: www.MoreAbout7.com

3. Số tay hướng dẫn xử lý sự cố cho phép đo pH

Vấn đề phát sinh trong khi đo pH có thể đến từ nhiều nguồn khác nhau, từ máy đo, cáp và điện cực đến dung dịch đệm, nhiệt độ đo và mẫu (ứng dụng). Cần chú ý đặc biệt đến các triệu chứng của vấn đề vì chúng giúp xác định nguồn gây lỗi. Bảng sau cung cấp thông tin tổng quan về các triệu chứng và nguyên nhân:

Chỉ số quá cao/quá thấp hoặc vượt ngoài thang đo "...."	Kiểm tra máy đo, cáp, điện cực, quy trình hiệu chuẩn và nhiệt độ mẫu
Giá trị không thay đổi	Kiểm tra máy đo, cáp và điện cực
Thời gian phản hồi chậm	Kiểm tra điện cực và mẫu/ứng dụng
Độ lệch cao sau khi hiệu chuẩn	Kiểm tra điện cực, dung dịch đệm và quy trình hiệu chuẩn
Độ dốc thấp sau khi hiệu chuẩn	Kiểm tra điện cực, dung dịch đệm và quy trình hiệu chuẩn
Lỗi hiệu chuẩn	Kiểm tra máy đo, cáp, điện cực, dung dịch đệm và quy trình hiệu chuẩn
Các giá trị đo bị xô dịch	Kiểm tra điện cực và mẫu/ứng dụng

3.1. Kiểm tra máy đo và cáp

Những triệu chứng thường liên quan đến máy đo pH hoặc vấn đề cáp là chỉ số vượt ngoài thang đo, chỉ số không thay đổi hoặc không có chỉ số. Để kiểm tra xem vấn đề có đến từ máy đo hoặc cáp hay không, hãy làm theo các bước dưới đây:

Bước 1: Kiểm tra xem máy đo pH có thể bật được không. Nếu không, hãy thay pin hoặc kiểm tra nguồn điện.

Bước 2: Chuyển thiết bị về chế độ mV. Kiểm tra điện thế với một kẹp ngắn mạch: Chỉ số nên là 0 mV (\pm độ chính xác của máy đo). Nếu đây không phải là vấn đề, hãy kiểm tra xem thiết bị có được nối đất hoặc cắm điện đúng cách vào ổ cắm không.

Bước 3: Sử dụng bộ mô phỏng pH và kiểm tra chỉ số mV ở pH 4,01, 7,00 và 10,00. Chỉ số khoảng 0 mV và ± 180 mV cần đạt được theo thứ tự. Nếu không đạt được những giá trị này, có thể cần cài đặt xuất xưởng hoặc sửa chữa.

Bước 4: Kiểm tra mọi kết nối. Nếu điện cực có cáp có thể tháo rời, hãy kiểm tra nó bằng cách thay thế bằng một cáp giống hệt. Nếu bạn đang sử dụng điện cực có cáp cố định, hãy kiểm tra xem có sự thay đổi về tín hiệu khi bạn uốn cong cáp hay không. Nếu việc kiểm tra như trên cho thấy vấn đề nằm ở máy đo hoặc cáp, bạn nên liên hệ với nhà cung cấp tại địa phương để nhờ trợ giúp.

3.2. Kiểm tra nhiệt độ mẫu và ứng dụng

Các triệu chứng liên quan đến vấn đề ứng dụng thường là giá trị đo bị xê dịch, phản hồi điện cực chậm và số lần trục trặc điện cực bất thường. Thực hiện những phép kiểm tra sau để xem vấn đề có phải xuất phát từ mẫu hay không:

Bước 1: Đo tín hiệu mV của dung dịch đệm mới có pH 4,01 hoặc pH 7,00 ở nhiệt độ phòng không đổi và kiểm tra thời gian phản hồi của điện cực. Sau đó nhúng điện cực vào một dung dịch đệm khác với pH khác và chờ 30 giây. Ghi chép lại điện thế điện cực và quan sát thêm 30 giây. Điện thế không được thay đổi nhiều hơn ± 2 mV, cũng không được xê dịch theo một chiều.

Bước 2: Kiểm tra nhiệt độ mẫu có duy trì không đổi trong khi đo hay không. Vì pH của mẫu phụ thuộc vào nhiệt độ (xem mục 4.6), nên các giá trị sẽ không ngừng xê dịch đến khi mẫu đạt nhiệt độ không đổi.

Bước 3: Đảm bảo rằng bạn đang sử dụng điện cực tối ưu cho ứng dụng (xem mục 2.4 hoặc tham khảo sổ tay hướng dẫn lựa chọn điện cực tại www.electrodes.net). Sau đây là ví dụ về một vấn đề ứng dụng điển hình mà có thể được giải quyết dễ dàng bằng cách sử dụng một điện cực khác:

- Điện cực trong dung dịch ít ion như nước cất sẽ phản hồi chậm hơn và số đo nhiều khả năng sẽ xê dịch. Trong những dung dịch này, độ ổn định có thể không đạt được trong ba hoặc bốn phút.

⇒ Sử dụng một điện cực với dòng chất điện ly cao hơn như **InLab® Science**.

3.3. Kiểm tra dung dịch đệm và quy trình hiệu chuẩn

Các vấn đề liên quan đến dung dịch đệm thường dẫn đến giá trị đo không chính xác (cao hơn hoặc thấp hơn kỳ vọng) hoặc không thể thực hiện hiệu chuẩn 2 điểm. Năm bước sau sẽ giúp bạn xác định vấn đề có nằm ở dung dịch đệm hay không:

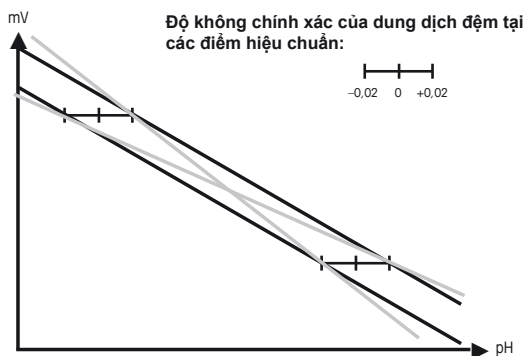
Bước 1: Sử dụng dung dịch đệm mới. Mở một chai dung dịch đệm mới để loại bỏ khả năng vấn đề đến từ dung dịch đệm bị nhiễm bẩn.

Bước 2: Kiểm tra ngày hết hạn của dung dịch đệm.

Bước 3: Kiểm tra xem bạn có đang sử dụng đúng bộ dung dịch đệm hay không. Trong máy đo pH của METTLER TOLEDO, có một số nhóm dung dịch đệm mà bạn có thể chọn (xem mục 5.1).

Bước 4: Đảm bảo rằng bạn đang sử dụng các dung dịch đệm theo đúng trình tự trong khi hiệu chuẩn. Các máy đo của METTLER TOLEDO đều có chức năng nhận dạng dung dịch đệm tự động, cho phép hiệu chuẩn theo bất kỳ trình tự nào, nhưng các máy đo khác có thể yêu cầu hiệu chuẩn được thực hiện theo một trình tự định sẵn.

Bước 5: Đảm bảo rằng giá trị pH của mẫu nằm trong phạm vi hiệu chuẩn. Mỗi dung dịch đệm pH có một dung sai nhất định (ví dụ như $\pm 0,02$ pH), nên khi đo bên ngoài phạm vi hiệu chuẩn sẽ dẫn đến độ không đảm bảo đo cao hơn dung sai được đưa ra bởi dung dịch đệm. Hình dưới đây minh họa cho hiện tượng này.



Hình 20. Độ không đảm bảo đo bên trong và bên ngoài phạm vi đo. Từ đồ thị có thể thấy rằng độ không chính xác của điện thế bên ngoài giới hạn hiệu chuẩn trở nên lớn hơn khi số đo càng cách xa phạm vi hiệu chuẩn (đường màu xám nhạt). Bên trong phạm vi hiệu chuẩn, độ không chính xác duy trì trong mức xác định của dung dịch đệm là 0,02 pH (đường màu xám đậm).

Một số mẹo cho việc sử dụng dung dịch đệm

- Giữ chai dung dịch đệm luôn đóng chặt; sử dụng dung dịch đệm được lẮng gạn ngay lập tức và chỉ một lần.
- Đảm bảo rằng không có tạp chất xâm nhập vào chai dung dịch đệm.
- Bảo quản dung dịch đệm hiệu chuẩn ở nhiệt độ phòng bình thường.
- Không để ánh sáng mặt trời chiếu trực tiếp vào chai dung dịch đệm.
- Không bao giờ sử dụng dung dịch đệm quá hạn sử dụng hoặc nếu bạn nghi ngờ nó đã bị nhiễm tạp chất.

3.4. Kiểm tra điện cực

Có một số triệu chứng thường liên quan đến trục trặc điện cực: phản hồi không chính xác hoặc chậm, chỉ số bị nhiễu và/hoặc không ổn định, chỉ số vượt ngoài thang đo, không thay đổi về tín hiệu và không có khả năng thực hiện hiệu chuẩn đa điểm.

Bước 1: Kiểm tra tín hiệu mV. Luôn luôn sử dụng dung dịch đệm mới khi thực hiện việc kiểm tra này.

- Kiểm tra điện thế ở mức không bằng cách chuyển sang chế độ mV và nhúng điện cực pH vào dung dịch đệm có pH 7,00. Chỉ số cần là $0 \text{ mV} \pm 30 \text{ mV}$ với hệ thống tham chiếu Ag/AgCl (ARGENTHAL™).
- Nhúng điện cực vào dung dịch đệm có pH 4,01 hoặc pH 10,00, chỉ số máy đo bây giờ cần là ít nhất $\pm 150 \text{ mV}$ so với điện thế mức không.

Bước 2: Kiểm tra chất điện ly.

- Đảm bảo rằng có đủ dung dịch chất điện ly tham chiếu trong điện cực (điều này không áp dụng cho điện cực được nạp gel). Mức chất điện ly phải cao hơn các bộ phận bên trong và cao hơn mẫu hoặc dung dịch bảo quản.
- Đảm bảo rằng lỗ nạp chất điện ly (lỗ mặt bên) của điện cực chứa chất lỏng được mở ra trong khi đo. Điều này là cần thiết để cho phép mẫu tiếp xúc với hệ thống tham chiếu.
- Kiểm tra trực quan bên trong điện cực. Nếu có chất kết tủa, hãy thay thế chất điện ly. Các tinh thể chất điện ly ở bên trong và kết tủa muối ở bên ngoài điện cực có thể được loại bỏ bằng nước cất.

- Đảm bảo rằng điện cực được nạp đúng dung dịch chất điện ly tham chiếu và thay thế chất điện ly thường xuyên: Rửa sạch khoang tham chiếu, rửa với nước đã khử ion và nạp lại dung dịch chất điện ly mới.

Bước 3: Kiểm tra junction.

- Tìm kiếm dấu hiệu tắc nghẽn hoặc đổi màu junction. Nếu junction bị tắc nghẽn và điện cực có junction sứ có thể thay thế, hãy làm theo mô tả trong sách hướng dẫn để thay thế.
- Nếu junction ống cổ định bị tắc nghẽn, hãy ngâm điện cực trong chất điện ly tham chiếu nóng (50 °C - 60 °C) trong vài phút hoặc đến khi dung dịch chất điện ly tham chiếu chảy tự do.
- Với junction ống có thể tháo rời, hãy đảm bảo rằng junction sạch và ướt phía sau ống bằng cách cẩn thận tháo ống (với lỗ nạp đã đóng), vệ sinh và làm ướt phía sau nó và gắn chặt trở lại.
- Đảm bảo rằng không có bong bóng phía sau junction.
- Ngâm junction điện cực qua đêm trong dung dịch đệm có pH 4.
- Đôi khi chất làm tắc nghẽn junction đòi hỏi hành động cụ thể hơn. Trong trường hợp này điều quan trọng là biết nguồn gây ra tắc nghẽn để chọn dung môi hoặc thuốc thử phù hợp nhất giúp loại bỏ chất làm tắc nghẽn junction:
 - Tắc nghẽn AgCl: sử dụng dung dịch amoniac đậm đặc
 - Tắc nghẽn Ag₂S: sử dụng thiourea 8% trong HCl 0,1 mol/L
 - Tắc nghẽn protein: sử dụng pepsin 5% trong HCl 0,1 mol/L
 - Trong trường hợp tạp chất khác, hãy đặt điện cực với junction trong HCl 0,1 mol/L trong bồn siêu âm

Sau bất kỳ bước vệ sinh nào bên trên, cần phải thực hiện hiệu chuẩn mới.

Bước 4: Kiểm tra màng pH:

- Kiểm tra xem màng pH có bị hư hỏng, nhiễm bẩn hoặc bị khử nước hay không. Tẩy nhờn màng pH bằng cách rửa nó với ethanol, acetone hoặc dung dịch xà phòng. Sau đó tái hydrat hóa màng bằng cách ngâm nó trong dung dịch axit (ví dụ như HCl 0,1 mol/L).

- Nếu phép đo đã được thực hiện trong mẫu chứa protein, hãy loại bỏ kết tủa protein bằng cách ngâm bầu điện cực trong pepsin 5% trong HCl 0,1 mol/L⁵.
- Nếu tất cả các bước trên đều thất bại, hãy thử tái tạo màng pH trong dung dịch tái kích hoạt chứa NH₄HF₂ trong 1-2 phút⁶. Điều này chỉ nên được thực hiện như biện pháp cuối cùng và chỉ cho thời gian rất ngắn vì dung dịch sẽ ăn mòn từ từ màng pH.

Bước 5: Kiểm tra tuổi điện cực.

- Nếu sử dụng điện cực của METTLER TOLEDO, có thể thấy tuổi của điện cực trong số sê-ri của điện cực. Số đầu tiên thể hiện năm và hai số phía sau là tuần mà nó được sản xuất. Điện cực quá cũ hoặc hao mòn cần được thay thế.

Hầu hết các vấn đề phát sinh khi đo pH xuất phát từ điện cực hoặc mẫu. Để loại bỏ những nguồn gây ra vấn đề này, mọi phép kiểm tra luôn cần được thực hiện với dung dịch đệm mới ở nhiệt độ phòng.

Khi điện cực bị phát hiện có lỗi, cần phải suy xét rằng mẫu vẫn có thể là lý do ban đầu của vấn đề vì nó có thể đã làm hỏng điện cực và một loại điện cực khác có thể cần thiết trong tương lai để đảm bảo tuổi thọ điện cực dài hơn (xem chương 2). Mặc dù vậy, mỗi điện cực đều có tuổi thọ nhất định. Tùy thuộc vào ứng dụng, nhiệt độ mẫu và cách xử lý điện cực, tuổi thọ điện cực có thể thay đổi từ vài giờ đến vài năm.

Sự hỗ trợ bổ sung cho việc xử lý sự cố pH có thể được tìm thấy tại www.electrodes.net

⁵ Dung dịch này có thể được lấy từ METTLER TOLEDO với mã số 51340068

⁶ Dung dịch này có thể được lấy từ METTLER TOLEDO với mã số 51340073

4. Lý thuyết toàn diện về pH

Trong các phần trước, các khía cạnh thực tiễn của phép đo pH đã được thảo luận. Chương này sẽ chủ yếu nói về kiến thức lý thuyết cho phép đo pH và dành cho người đọc muốn có thêm hiểu biết cơ bản về lý thuyết pH. Đầu tiên, lý thuyết cơ bản về pH sẽ được phát triển, sau đó chúng ta sẽ xét đến lý thuyết về cảm biến và cuối cùng một số chủ đề đặc biệt sẽ được thảo luận.

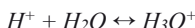
4.1 Định nghĩa về giá trị pH

Theo Sørensen, pH được định nghĩa là trừ logarit của nồng độ ion H_3O^+ :

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

Từ công thức này chúng ta có thể thấy rằng nếu nồng độ ion H_3O^+ thay đổi mười lần, giá trị pH sẽ thay đổi một đơn vị. Điều này thể hiện tầm quan trọng của việc đo lường sự thay đổi dù nhỏ nhất trong giá trị pH của mẫu.

Lý thuyết về pH thường được mô tả với ion H^+ liên quan đến giá trị pH, mặc dù ion chính xác là ion hydronium (hoặc có tên chính thức theo IUPAC là: oxonium) (H_3O^+):



Không chỉ axit và bazơ thể hiện sự phân ly để hình thành các ion hydronium hoặc ion hydroxide, nước tinh khiết cũng phân ly để tạo thành các ion hydronium và hydroxide:



Hằng số phân ly cho biểu hiện này được gọi là K_w và cũng được biết đến là sự ion hóa tự động hoặc phân ly tự động của nước:

$$K_w = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]} = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ mol/L (25 } ^\circ\text{C)}$$

Từ công thức K_w chúng ta có thể thấy rằng khi lượng bằng nhau của H_3O^+ và OH^- có mặt thì dung dịch trung tính, và điều này xảy ra khi cả $[H_3O^+]$ và $[OH^-]$ đều là 10^{-7} mol/L , vì vậy ở mức pH 7. Khi nồng độ cao hơn của ion H_3O^+ có mặt thì giá trị pH sẽ đi vào vùng axit của thang pH, ví dụ như nồng độ H_3O^+ là 10^{-3} mol/L (và do đó $[OH^-] = 10^{-11} \text{ mol/L}$) sẽ tạo ra giá trị pH 3.

Để có thể đo giá trị này trong dung dịch mẫu, chúng ta cần biết cảm biến pH phản ứng như thế nào với nồng độ axit trong dung dịch. Chúng ta sẽ xem xét điều đó sau trong chương này.

4.2 Môi trường quan giữa nồng độ và hoạt độ

Đến bây giờ chúng ta mới chỉ thảo luận về nồng độ axit và bazơ với vai trò là yếu tố xác định cho phép đo giá trị pH. Mặc dù vậy trên thực tế, thứ thực sự được đo bởi cảm biến pH là hoạt độ của ion hydronium trong dung dịch. Nồng độ chỉ được sử dụng, như trong nhiều quy trình hóa học khác, như một sự đơn giản hóa cho việc sử dụng hoạt độ của dung dịch.

Trong nhiều điều kiện, việc sử dụng nồng độ rất gần với việc sử dụng hoạt độ.

Hoạt độ của ion hydro (a_{H^+}) được xác định bởi nồng độ của ion hydro và hệ số hoạt độ (γ_{H^+}). Nồng độ trong trường hợp này thường được đưa ra dưới dạng molality ($b = \text{mol/kg}$ dung môi) không phải nồng độ mol ($c = \text{mol/L}$ dung dịch), vì molality có định nghĩa ít mơ hồ hơn. Hoạt độ được đưa ra bởi:

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

Trong dung dịch loãng, có thể lấy xấp xỉ $a_{H^+} = b_{H^+}$.

Hằng số hoạt độ không phải là hằng số phổ quát; giá trị của con số này phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác nhau, như nhiệt độ (T), tổng cường độ ion (I), hằng số chất điện môi, điện tích ion (z), kích thước ion (Angstroms) và tỷ trọng (d) của môi trường.

Có hai hiệu ứng chính có thể quan sát thấy khi chú ý đến sự khác biệt giữa hoạt độ ion và nồng độ ion. Chúng được gọi là hiệu ứng muối và hiệu ứng môi trường.

Ảnh hưởng của muối có mặt trong dung dịch mà giá trị pH được đo được gọi là hiệu ứng muối. Hiệu ứng muối được biểu thị bởi ký hiệu

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

và được xác định là:

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

Trong công thức này, I là ký hiệu cho tổng cường độ ion $\frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$

Nếu chúng ta giả định trong trường hợp đo pH rằng cả anion và ion hydro đều có hóa trị một, zĩ sẽ bằng 1 và tổng cường độ ion I được xác định bởi molality. Ảnh hưởng của hiệu ứng muối đến hệ số hoạt độ của nồng độ ion được chọn được thể hiện trong bảng sau.

Molality	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
Hệ số hoạt độ	0,967294	0,935044	0,915247	0,857205	0,829586

Hình 21. Bảng minh họa hiệu ứng muối tác động đến mối quan hệ giữa hoạt độ và molality.

Bây giờ chúng ta so sánh phép đo pH trong dung dịch HCl 0,01 mol/L có hoặc không có muối, chúng ta có so sánh sau:

Dung dịch HCl 0,01 mol/L:	Dung dịch HCl 0,01 mol/L với KCl 0,09 mol/L:
$ \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} $	$ \begin{aligned} pH &= -\log(b_{H^+} \cdot \gamma_{H^+}^x) \\ &= -\log(0.01 \times 0.829) \\ &= -\log(0.829 \times 10^{-2}) \\ &= 2.08 \end{aligned} $

Từ ví dụ này có thể thấy rằng giá trị pH tăng thêm 0,04 pH (hoạt độ H⁺ giảm) trong dung dịch có cường độ ion cao hơn. Điều này giải thích tại sao các dung dịch có cùng hàm lượng axit có thể có giá trị pH khác nhau nếu có các ion muối khác trong dung dịch. Hiệu ứng thứ hai liên quan đến nồng độ là hiệu ứng môi trường. Hiệu ứng môi trường được biểu thị là:

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

Hiệu ứng này thể hiện ảnh hưởng của môi trường (dung môi, v.v) đến hoạt độ ion H⁺. Với hiệu ứng này, tương tác tĩnh điện và hóa học đóng một vai trò quan trọng. Ví dụ, hoạt độ H⁺ trong ethanol lớn hơn 200 lần so với trong nước.

Khi xét đến cả hiệu ứng muối và hiệu ứng môi trường, mối quan hệ giữa nồng độ và hoạt độ trở thành:

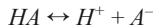
$$a_{H^+} = \gamma_{H^+}^x \cdot \gamma_{H^+}^m \cdot b_{H^+}$$

Từ những ví dụ này chúng ta có thể thấy rằng việc có hiểu biết chi tiết về mẫu được đo là rất quan trọng, vì điều kiện đo càng được xác định chính xác thì giá trị pH đạt được càng dễ tái tạo.

4.3 Dung dịch đệm

Dung dịch đệm là một phần rất quan trọng của phép đo pH chính xác. Dung dịch đệm tiêu chuẩn được sử dụng để hiệu chuẩn cảm biến pH và kiểm tra hiệu suất của nó. Thuộc tính quan trọng nhất của dung dịch đệm pH là khả năng đệm. Thuộc tính này cho phép dung dịch đệm pH duy trì giá trị pH không đổi, kể cả nếu các chất bên ngoài được đưa vào dung dịch đệm.

Khả năng đệm của dung dịch đệm phụ thuộc vào thực tế là axit yếu chỉ phân ly một phần, dẫn đến phản ứng thuận nghịch:



Trong phản ứng thuận nghịch này, anion A^- có thể hoạt động như bazơ, vì nó có thể rút proton từ hệ thống. Tuy nhiên, axit không được phân ly HA, có thể cung cấp proton cho hệ thống.

Do đó dung dịch đệm trong trạng thái thuận nghịch có đủ anion (A^-) để nhận bất kỳ proton nào được thêm vào hệ thống, nhưng cũng có đủ axit không phân ly để thay thế bất kỳ proton nào bị rút khỏi hệ thống. Vì axit không phân ly HA có thể hoạt động như chất cho H^+ và axit phân ly A^- hoạt động như chất nhận H^+ , nên dung dịch đệm sẽ mạnh nhất khi cả HA và A^- có nồng độ bằng nhau.

Nếu chúng ta trước tiên xem xét lý thuyết về dung dịch đệm thì chúng ta có thể tìm ra mức độ phù hợp để một dung dịch làm dung dịch đệm. Điều này phụ thuộc vào một số thuộc tính của dung dịch đệm, như khả năng đệm, ảnh hưởng nhiệt độ, và những thay đổi về giá trị pH do sự pha loãng của dung dịch đệm. Những thuộc tính này được ghi chép lại cho nhiều dung dịch đệm tiêu chuẩn và có thể được tìm thấy trong tài liệu.

Từ công thức trên chúng ta có thể viết hằng số cân bằng cho axit phân ly như sau:

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

Nó có thể được viết lại là

$$\frac{1}{[H^+]} = \frac{1}{K_a} \frac{[A^-]}{[HA]} \text{ và sau đó lấy logarit cho cả hai bên:}$$

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

Vì $\log(1/[H^+]) = -\log[H^+] = pH$ và $\log(1/K_a) = -\log K_a = pK_a$, chúng ta có:

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

Công thức này được gọi là công thức HENDERSON-HASSELBALCH. Từ công thức cuối cùng này, chúng ta có thể thấy rằng nếu dung dịch đệm ở mức mạnh nhất và do đó $[A^-] = [HA]$, thì giá trị pH sẽ tương ứng với trừ log của hằng số phân ly,

$$pH = pK_a$$

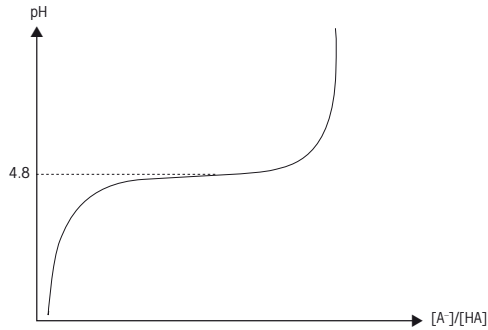
Công thức này rất hữu ích khi tạo một dung dịch đệm của axit yếu với giá trị pK_a đã biết.

Khả năng đệm (B)

Khả năng đệm được định nghĩa là khả năng của dung dịch đệm trong việc duy trì giá trị pH kể cả sau khi thêm vào axit hoặc bazơ mạnh.

Như chúng ta đã thấy trong phần trước, khả năng đệm lớn nhất là khi $pH = pK_a$, nhưng khả năng đệm tổng quát của axit hoặc bazơ yếu bị giới hạn ở $pH = pK_a \pm 1$.

Như một ví dụ về khả năng đệm của axit yếu, chúng ta sẽ xem đường cong chuẩn độ của axit axetic (CH_3COOH) với ion OH^- được chuẩn độ vào dung dịch (Hình 22). Axit axetic có giá trị pK_a là 4,8, nên dung dịch này bắt đầu với giá trị pH thấp và giá trị pH tăng lên khi các ion hydroxit được chuẩn độ vào dung dịch. Lúc đầu sự thay đổi là khá lớn với mỗi giọt dung dịch hydroxit, nhưng khi nồng độ axit không phân ly và axit phân ly bắt đầu trở nên cân bằng thì đường cong trở nên bằng phẳng hơn. Vì $[A^-] = [HA]$ khi $pH = pK_a$, chúng ta dự đoán đường cong trở nên bằng phẳng ở pH 4,8, vì đây là giá trị pH nơi mà khả năng đệm nên được thông báo.



Hình 22. Khả năng đệm của axit axetic.

Khi tạo và sử dụng dung dịch đệm, cũng cần phải chú ý đến ảnh hưởng bên ngoài đến sự cân bằng axit/bazơ. Một ví dụ cho điều này là sự hấp thu CO_2 từ không khí.

Giá trị pha loãng (ΔpH)

Giá trị pha loãng của dung dịch đệm cho thấy mức độ thay đổi của giá trị pH khi dung dịch đệm được pha loãng với một lượng nước cất tương đương.

Giá trị pha loãng dương nghĩa là pH sẽ tăng trong khi giá trị pha loãng âm nghĩa là pH giảm với dung dịch tăng lên.

Hiệu ứng nhiệt độ ($\Delta\text{pH}/\Delta\text{T}$)

Chúng ta từng thấy giá trị pH xuất phát từ hoạt độ của ion H^+ trong dung dịch. Vì hoạt độ ion phụ thuộc vào nhiệt độ nên nhiệt độ cũng sẽ ảnh hưởng đến giá trị pH.

Hệ số nhiệt độ thể hiện sự thay đổi của giá trị pH mỗi $^{\circ}\text{C}$.

4.4 Chuỗi đo lường trong hệ thống đo pH

Chúng ta đã thấy trong chương 1.3 rằng phép đo pH thực ra là phép đo điện thế. Điện thế thay đổi của điện cực nhạy cảm với pH được đo so với điện thế ổn định của điện cực tham chiếu. Một hệ thống đo lường được thể hiện trong Hình 7.

Nguyên tắc của hệ thống này là các dây dẫn kim loại giữa 2 điện cực được kết nối với nhau thông qua một hoặc nhiều chất điện ly để hình thành một chuỗi galvanic. Một máy đo có điện trở đầu vào cao được gắn với chuỗi galvanic này (điện cực pH và tham chiếu) và kết nối hai điện cực ở bên trong và đo điện thế chuỗi E.

Điện thế galvanic E được xác định bởi công thức Nernst:

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

mà chúng ta đã thấy trong hình 6.

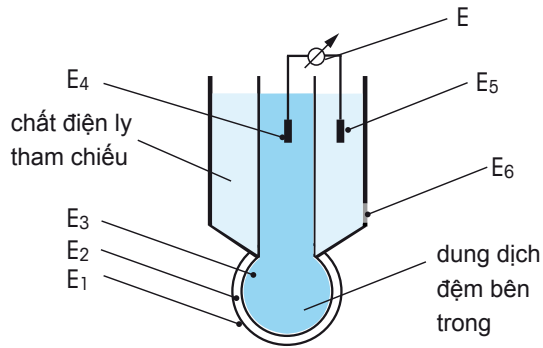
Để có thể so sánh điện thế galvanic của các điện cực khác nhau với hệ thống tham chiếu khác nhau, điện cực hydro tiêu chuẩn (SHE) hoặc điện cực hydro bình thường (NHE) được đưa vào như một điện cực tham chiếu chung. Điện thế của SHE theo định nghĩa là bằng không tại mọi nhiệt độ. SHE bao gồm một tấm mạ platin, được nhúng vào dung dịch có $a_{H^+} = 1,0$ và được bao quanh bởi khí hydro ở 1 bar.

Trong công thức Nernst, E_0 là điện thế tiêu chuẩn ở $a_{H^+} = 1$. Hệ số $2.3 RT/nF$ (E_N) là độ dốc của điện cực pH và đưa ra sự thay đổi về điện thế đo được với sự thay đổi gấp mười lần về hoạt độ H^+ , hoặc mỗi đơn vị pH. Giá trị E_N phụ thuộc vào nhiệt độ T đơn vị Kelvin, và thường được xem là hệ số độ dốc. Một số ví dụ cho độ dốc ở nhiệt độ nhất định được cung cấp dưới đây trong hình 23.

Nhiệt độ	Giá trị E_N (mV)
0 °C	$E_N = 54,2$ mV
25 °C	$E_N = 59,2$ mV
50 °C	$E_N = 64,1$ mV

Hình 23. Sự phụ thuộc vào nhiệt độ cho hệ số độ dốc điện cực pH.

Khi chúng ta xem xét chi tiết hơn điện thế chuỗi E có thể đo từ công thức Nerst, chúng ta sẽ nhận ra rằng điện thế chuỗi này bao gồm một số điểm điện thế trung gian, được thể hiện trong hình 24.



Hình 24.
Các nguồn
điện thế
khác nhau
trong điện
cực kết hợp

Điện thế pH

Điện thế chuỗi bắt đầu ở khu vực tiếp xúc giữa dung dịch mẫu và màng thủy tinh điện cực pH, nơi điện thế E1 được đo cùng với giá trị pH của dung dịch mẫu. Để đo E1 và chỉ định một giá trị pH xác định cho nó, tất cả các điện thế đơn khác trong chuỗi E2 – E6 phải không đổi, tín hiệu biến đổi duy nhất được tạo ra bởi sự chênh lệch điện thế giữa chất điện ly bên trong và dung dịch mẫu qua màng pH. Điểm cuối cùng trong chuỗi là E6, tiếp tục là điện thế giữa chất điện ly điện cực tham chiếu và dung dịch mẫu, có điện thế không đổi vì điện cực tham chiếu không nhạy cảm với giá trị pH của mẫu.

Các điện thế khác E2, E3, E4 và E5 là các bước liên tiếp trong chuỗi từ mẫu qua điện cực pH đến máy đo, và ngược trở lại từ máy đo qua điện cực tham chiếu đến dung dịch mẫu. Có thể thấy tất cả những bước tách biệt này trong hình 24.

Điện thế E1 được truyền vào bên trong màng thủy tinh pH thông qua lớp gel trên màng thủy tinh và màng thủy tinh pH (như trên hình 8), nơi mà một lớp gel khác có mặt dưới dạng giao diện giữa bên trong điện cực pH và dung dịch đệm bên trong. Sự chênh lệch điện thế giữa bên ngoài màng thủy tinh pH và bên trong màng thủy tinh pH là điện thế E2 trong Hình 24.

Về mặt vật lý điều này hoạt động bằng cách truyền điện thế qua sự cân bằng ion hydro phát sinh tại giao diện giữa dung dịch đo và lớp gel màng pH bên ngoài. Nếu hoạt độ của ion hydro khác nhau trong hai pha này, sự vận chuyển ion hydro sẽ diễn ra. Điều này tạo ra một điện tích tại lớp pha, ngăn chặn sự vận chuyển thêm H⁺. Điện thế đạt được chịu trách nhiệm cho các hoạt độ ion

hydro khác nhau trong dung dịch mẫu và lớp gel. Số lượng ion hydro có mặt trong lớp gel được cung cấp bởi khung axit silicic của màng thủy tinh và có thể được xem là một hằng số và do đó không phụ thuộc vào dung dịch đo.

Điện thế trong lớp gel bên ngoài của màng nhạy cảm với pH sau đó được truyền bởi các ion Li^+ có trong màng thủy tinh vào bên trong màng thủy tinh, nơi mà một điện thế ranh giới pha khác phát sinh (E3 trong hình 24).

Điện thế E3 sau đó được truyền đến đầu sợi dây trong điện cực pH (E4) thông qua dung dịch đệm bên trong của điện cực pH và từ đó đến máy đo.

Điện cực tham chiếu

Khi tín hiệu chuỗi điện thế điện cực pH (E1–E4) đi đến máy đo, cần có một tín hiệu tham chiếu có sẵn trong máy đo để đo tín hiệu pH. Điều này được thực hiện với phần tham chiếu của điện cực, nơi một chuỗi điện thế khác (E5 – E6) đảm bảo điện thế ổn định này không phụ thuộc vào dung dịch mẫu.

Từ máy đo có một kết nối đến bộ phận tham chiếu của điện cực tham chiếu và từ đó có một giao diện giữa bộ phận tham chiếu và dung dịch chất điện ly tham chiếu (điện thế E5).

Trong số các bộ phận tham chiếu khác nhau, bộ phận bạc/bạc clorua đã trở nên quan trọng nhất. So với điện cực calomel, điện cực tham chiếu bạc/bạc clorua có một số lợi thế, nhưng chủ yếu là vì lý do môi trường mà điện cực tham chiếu calomel đã gần như biến mất hoàn toàn.

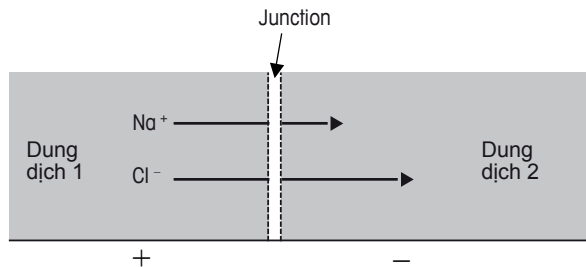
Bước tiếp theo là điện thế E6, là sự kết nối giữa chất điện ly tham chiếu ở bên trong điện cực tham chiếu và dung dịch mẫu ở bên ngoài điện cực. Một lần nữa, điều quan trọng là điện thế ổn định ở đây vì nó được sử dụng làm tín hiệu tham chiếu. Junction rất quan trọng cho sự tiếp xúc đặc biệt này vì nó cho phép khuếch tán ion qua junction.

Thuộc tính rất quan trọng của junction là sự khuếch tán ion qua nó, tạo ra điện thế khuếch tán ($E6/E_{\text{diff}}$). Điện thế khuếch tán không chỉ phụ thuộc vào loại junction và thuộc tính của nó mà còn phụ thuộc vào ion khuếch tán.

Vì E_{diff} là một phần của điện thế trong mỗi chuỗi đo, giá trị pH của các dung dịch đo khác nhau có thể chỉ được so sánh nếu điện

thể khuếch tán hoàn toàn giống nhau trong mọi dung dịch. Trên thực tế điều này không phải lúc nào cũng khả thi, vì vậy cần cố gắng giữ E_{diff} nhỏ và không đổi để giới hạn lỗi phép đo. Tốc độ di chuyển của ion được xác định bởi điện tích và kích thước của chúng. Kích thước của ion không chỉ được xác định bởi kích thước “thực” mà còn bởi kích thước lớp vỏ hydrat hóa của nó. Mọi ion trong dung dịch nước đều được bao bọc bởi các phân tử nước có cực. Điều này nghĩa là một ion ví dụ như ion lithium được hydrat hóa mạnh sẽ di chuyển chậm hơn một ion kali lớn hơn nhiều nhưng chỉ được hydrat hóa yếu. Vì ion H^+ và OH^- di chuyển theo các cơ chế hoàn toàn khác biệt, nên chúng có độ linh động ion cao hơn nhiều so với các ion khác. Ví dụ về tốc độ di chuyển cho các ion khác nhau được thể hiện dưới đây trong hình 25.

Độ linh động ion (đơn vị $10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{s}\cdot\text{V}$) ở 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



Hình 25. Độ linh động ion và sự khuếch tán ion qua junction.

Sử dụng ví dụ về ion natri và clo từ bảng và hình ở trên chúng ta thấy rằng ion natri và clo khuếch tán qua junction từ dung dịch 1 sang dung dịch 2 ở tốc độ khác nhau. Vì ion Cl^- trong dung dịch di chuyển nhanh hơn nhiều ion Na^+ , nên sự phân tách điện tích diễn ra.

Sự phân tách điện tích này sẽ tạo ra điện thế khuếch tán chống lại sự di chuyển ban đầu. Điều này dẫn đến sự cân bằng động cân thời gian dài để ổn định. Điều này nghĩa là tốc độ khuếch tán khác nhau của các ion trong chất điện ly tham chiếu qua junction sẽ gây ra thời gian phản hồi chậm hơn của điện cực. Vì vậy điều rất quan trọng là junction có độ rỗng cao, cho phép dòng chảy chất điện ly mạnh để thời gian phản hồi được duy trì ngắn nhất có thể.

Sự phân tách điện tích và do đó là điện thế khuếch tán E_{diff} tăng lên khi độ linh động của các cation và anion rất khác nhau. Hiệu ứng này đặc biệt dễ thấy trong các dung dịch axit và bazơ mạnh, những dung dịch điển hình thường được sử dụng trong phép đo pH.

Một yếu tố khác xác định E_{diff} là nếu một trong hai dung dịch là rất loãng. Một ví dụ điển hình của phép đo pH này là mẫu thiếu ion như nước tinh khiết. Trong trường hợp này điện thế khuếch tán cũng tăng lên vì sự chênh lệch điện tích được khuếch đại bởi mẫu thiếu ion bên ngoài junction.

Để giữ điện thế khuếch tán nhỏ nhất có thể, cần phải đảm bảo rằng chất điện ly tham chiếu là một dung dịch đậm đặc và truyền tải cân bằng (độ linh động bằng nhau giữa anion và cation). Điều này đúng với hầu hết các chất điện ly tham chiếu thường dùng nhất như KCl và KNO_3 , như có thể thấy trong hình 25.

Tuy nhiên, mặc dù cần trọng như vậy, điện thế khuếch tán tại các giá trị pH rất cao hoặc rất thấp vẫn đáng kể, kể cả với chất điện ly tham chiếu lý tưởng. Điều này được thể hiện trong ví dụ dưới đây (tại 25 °C):

Chất điện ly bên trong	Dung dịch mẫu	Điện thế khuếch tán	ΔpH
KCl (bão hòa)	HCl (1 mol/L)	$E_{diff} = + 14,1 \text{ mV}$	0,238 đơn vị pH
KCl (bão hòa)	NaOH (1 mol/L)	$E_{diff} = - 8,6 \text{ mV}$	0,145 đơn vị pH

Sự mô tả này về điện thế khuếch tán thể hiện rõ ràng một số phép đo pH sẽ khó hơn những phép đo pH khác. Cần phải cẩn thận với các dung dịch rất loãng, hoặc dung dịch ít ion, như dung dịch không chứa nước. Trong những trường hợp này, điện

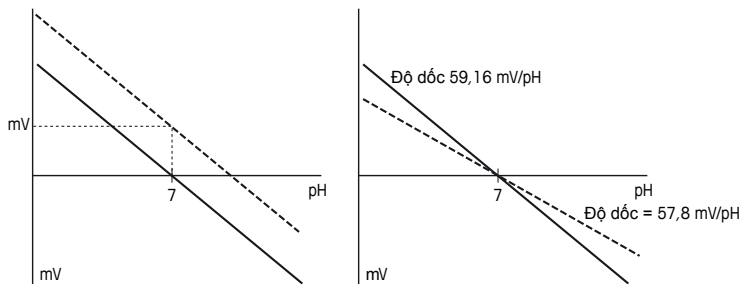
thể khuếch tán sẽ trở nên khá cao, dẫn đến tín hiệu tham chiếu không ổn định. Junction bị nhiễm tạp chất cũng có hiệu ứng này vì sự tắc nghẽn junction làm cản trở dòng chảy tự do của chất điện ly.

4.5. Hiệu chuẩn/ điều chỉnh hệ thống đo pH

Có hai thiết lập trong máy đo được thích ứng với điện cực cụ thể được gắn vào máy đo và bị ảnh hưởng khi điện cực pH và thiết lập máy đo được điều chỉnh, gọi là độ lệch điểm không (mV) và độ dốc (mV/pH) của điện cực. Vì có hai thiết lập phải được điều chỉnh, nên hiệu chuẩn hai điểm là sự điều chỉnh tối thiểu cần được thực hiện.

Việc điều chỉnh điểm không và độ dốc phải được thực hiện để bù trừ cho bất kỳ sự sai lệch nào so với giá trị lý thuyết. Những sai lệch này xảy ra do biểu hiện không lý tưởng của điện cực. Dung dịch đệm với giá trị pH 7,00 tương ứng với điểm không của hầu hết các điện cực pH thủy tinh và đặc biệt được dành cho việc hiệu chuẩn điểm không. Trong hầu hết các trường hợp, tùy thuộc vào phạm vi đo dự tính, dung dịch đệm có pH 4,01 hoặc pH 9,21 (hoặc 10,00) được khuyến nghị để điều chỉnh độ dốc.

Trong hình dưới đây cả hai sự điều chỉnh này đều được minh họa. Hình vẽ bên trái mô tả sự điều chỉnh độ lệch, nên sự sai lệch mV so với lý thuyết 0 mV ở pH 7,00 được thể hiện. Sự điều chỉnh độ dốc được thể hiện bên phải. Ở đây sự sai lệch so với lý thuyết 59,16 mV/pH ở 25 °C được mô tả.



Hình 26. Trái: điều chỉnh độ lệch của điện cực pH trong máy đo pH, phải: điều chỉnh độ dốc của điện cực pH. Nét liền là biểu hiện lý tưởng, nét đứt là biểu hiện thực tế.

4.6. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến phép đo pH

Nhiệt độ có ảnh hưởng đến cả điện cực và mẫu. Chúng ta sẽ xem xét kỹ hơn về sự ảnh hưởng này trong các phần bên dưới.

Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của điện cực

Nhiệt độ ảnh hưởng đến điện cực pH theo một số cách khác nhau:

Độ dốc

Nhìn vào công thức Nernst đưa ra mối quan hệ giữa các giá trị mV đo được và giá trị pH của mẫu cho điện cực pH, chúng ta thấy rằng độ dốc chứa nhiệt độ theo thang Kelvin:

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

Khi chúng ta điền vào tất cả các số, ngoại trừ nhiệt độ theo thang Kelvin (T), chúng ta có:

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

Từ công thức này bây giờ chúng có thể thấy rõ rằng độ dốc của điện cực phụ thuộc tuyến tính vào nhiệt độ. Vì sự phụ thuộc tuyến tính này, biểu hiện hoàn toàn có thể được dự đoán và có thể được bù trừ bởi máy đo pH và điện cực có tích hợp cảm biến nhiệt độ.

Điểm giao đẳng nhiệt

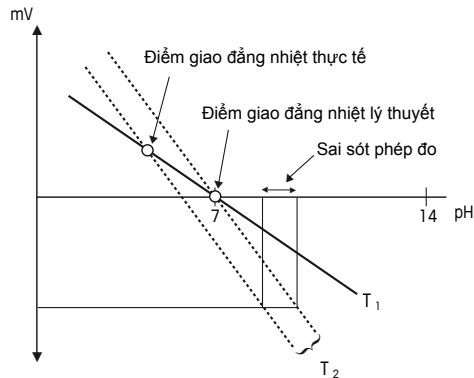
Điểm giao đẳng nhiệt phụ thuộc vào biểu hiện của từng điện thế từ E1 đến E6 và là một đặc tính của mỗi điện cực. Đối với điện cực lý tưởng, các đường hiệu chuẩn của các nhiệt độ khác nhau sẽ giao nhau tại điểm không của điện cực (pH 7,00/0 mV) và độ dốc sẽ luôn tỷ lệ với nhiệt độ tuyệt đối.

Vì điện thế tổng quát của điện cực pH bao gồm tổng từ E1–E6, mà tất cả đều có sự phụ thuộc vào nhiệt độ tương ứng, nên điểm giao đẳng nhiệt không phải lúc nào cũng trùng hợp với điểm không của điện cực.

Điều quan trọng đối với một điện cực là điểm giao đẳng nhiệt và điểm không ở gần nhau nhất có thể, vì khi chúng càng gần với pH 7 thì sai sót trong bù trừ nhiệt độ sẽ càng nhỏ. Sai sót phép đo sẽ tăng lên khi sự chênh lệch nhiệt độ tăng lên giữa dung

dịch hiệu chuẩn và dung dịch mẫu, những sai sót này có thể trong khoảng 0,1 đơn vị pH. Giá trị pH chính xác nhất đạt được khi nhiệt độ của dung dịch hiệu chuẩn và dung dịch mẫu là hoàn toàn giống nhau.

Những sai sót phép đo này được minh họa trong hình 27.



Hình 27. Điểm giao đẳng nhiệt, lý thuyết và thực hành.

Nếu điểm giao đẳng nhiệt thực tế không trùng với trên lý thuyết thì sai sót phép đo có thể khá lớn, tùy vào chênh lệch nhiệt độ giữa các mẫu hoặc giữa mẫu và hiệu chuẩn. Hơn nữa, sai sót có thể trở nên đáng kể nếu điểm giao đẳng nhiệt thực tế nằm cách rất xa so với điểm giao lý thuyết, và có sự chênh lệch nhiệt độ giữa phép đo và hiệu chuẩn.

Các hiện tượng nhiệt độ khác

Thời gian phản hồi của điện cực cũng có thể bị ảnh hưởng nếu nhiệt độ thay đổi giữa các phép đo hoặc trong khi đo.

Nếu sự thay đổi về nhiệt độ của môi trường diễn ra nhanh, điện cực pH thông thường sẽ xê dịch đến khi nhiệt độ điện cực và môi trường bằng nhau. Để điện cực kết hợp phản ứng nhanh với thay đổi nhiệt độ trong mẫu, nhiệt độ của điện cực pH bên trong và điện cực tham chiếu bên ngoài phải luôn giống nhau. Điều này chỉ khả thi với cách bố trí đối xứng của bộ phận pH và tham chiếu.

Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của mẫu đo

Mỗi dung dịch mẫu đều có nhiệt độ và biểu hiện pH đặc trưng mà có thể được thể hiện với hệ số nhiệt độ. Nó mô tả giá trị pH thay đổi như thế nào khi nhiệt độ thay đổi. Vì sự thay đổi pH này là khác nhau cho mỗi mẫu, gần như không thể bù trừ cho nó.

Điểm đầu tiên cần chú ý là hằng số phân ly của nước phụ thuộc vào nhiệt độ. Trong nước tinh khiết khi nhiệt độ tăng từ 0 đến 100 °C, điểm trung tính dịch chuyển 1,34 đơn vị pH trở xuống do sản phẩm ion phụ thuộc vào nhiệt độ. Nói cách khác Kw của nước giảm khi nhiệt độ tăng. Biểu hiện tương tự được quan sát thấy trong axit và bazơ yếu, vì hằng số phân ly của chúng cũng phụ thuộc vào nhiệt độ.

Hệ số nhiệt độ được xác định bởi hai thông số:

- hệ số hoạt độ (γ)
- hằng số axit

Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của hằng số hoạt độ γ trở nên lớn hơn khi γ càng cách xa 1, tức là khi có sự sai lệch lớn giữa nồng độ và hoạt độ của dung dịch. Điều này đặc biệt đúng cho các dung dịch đậm đặc và khi có mặt ion mang điện tích cao.

Hằng số axit pK_a cũng phụ thuộc vào nhiệt độ, nhưng mối quan hệ này là phi tuyến tính, nghĩa là biểu hiện phân ly của axit thay đổi theo nhiệt độ. Biểu hiện phân ly này gây ra sự thay đổi trong nồng độ H^+ với sự thay đổi về nhiệt độ và do đó là sự thay đổi giá trị pH thực sự.

Nói chung, hệ thống axit/bazơ hữu cơ thể hiện hệ số nhiệt độ cao hơn hệ thống vô cơ, và dung dịch kiềm phụ thuộc vào nhiệt độ nhiều hơn so với dung dịch axit.

Điều này được minh họa qua các ví dụ sau:

Giá trị pH ở:	20 °C	30 °C
0,001 mol/L HCl	3,00	3,00
NaOH 0,001 mol/L	11,17	10,83
Dung dịch đệm phosphate	7,43	7,40
Dung dịch đệm Tris	7,84	7,56

Những ví dụ này thể hiện rõ ràng hệ số nhiệt độ lớn thậm chí có thể xảy ra trong các dung dịch gần như trung tính và do đó cần phải xét đến nhiệt độ khi so sánh các số đo pH có được ở nhiệt độ khác nhau. Tốt nhất, các mẫu nên được đo ở cùng một nhiệt độ để có thể so sánh giữa chúng.

Nói chung không thể bù trừ nhiệt độ cho những thay đổi thực sự về pH đối với các dung dịch hóa chất. Tuy nhiên, bảng bù trừ nhiệt độ đã được xác định cho các dung dịch đệm tiêu chuẩn. Bảng cho các dung dịch đệm tiêu chuẩn của METTLER TOLEDO được cung cấp trong phụ lục 5.1. Bảng này cũng được lập trình vào mọi máy đo pH của METTLER TOLEDO và được sử dụng tự động khi cảm biến nhiệt độ được cắm vào máy đo pH. Điều này đảm bảo giá trị pH chính xác được sử dụng cho dung dịch đệm ở nhiệt độ thực hiện hiệu chuẩn.

4.7. Những hiện tượng trong trường hợp dung dịch đo đặc biệt

Những vấn đề khác có thể xảy ra khi đo trong các mẫu không bao gồm dung dịch nước, để đo. Những vấn đề này có thể có nguồn gốc điện hoặc hóa chất và được thảo luận ngắn gọn trong phần này.

Lỗi kiềm

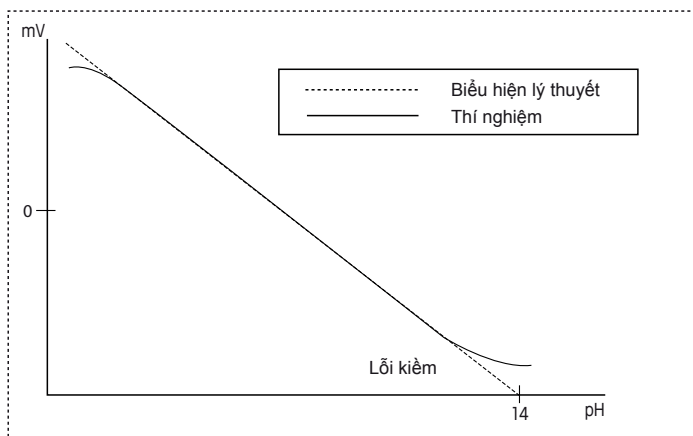
Hiệu ứng kiềm là hiện tượng mà các ion H^+ trong lớp gel của màng nhạy cảm với pH bị thay thế một phần hoặc hoàn toàn bởi các ion kiềm. Điều này dẫn đến số đo pH quá thấp so với số lượng ion H^+ trong mẫu. Dưới điều kiện đặc biệt mà hoạt độ ion H^+ có thể được bỏ qua, màng thủy tinh chỉ phản hồi với ion natri.

Mặc dù hiệu ứng này được gọi là lỗi kiềm, thực ra chỉ có các ion natri hoặc lithium gây ra sự nhiễu đáng kể. Hiệu ứng này tăng lên khi nhiệt độ và giá trị pH tăng lên ($pH > 9$), và có thể được giảm thiểu bằng cách sử dụng màng thủy tinh pH đặc biệt. Một ví dụ về biểu hiện điện cực dưới những điều kiện này được cung cấp trong hình 28.

Lỗi axit

Trong môi trường axit mạnh, các phân tử axit bị hấp thụ bởi lớp gel, dẫn đến sự suy giảm về hoạt độ ion H^+ trong lớp gel. Kết quả là giá trị pH cao nhân tạo được tạo ra. Lỗi axit ít đáng ngại hơn lỗi kiềm và chỉ đáng kể ở giá trị pH rất thấp.

Sự minh họa cho điều này được đưa ra trong hình 28.



Hình 28. Minh họa cho lỗi kiềm và axit của biểu hiện điện cực.

Phản ứng với chất điện ly tham chiếu

Một vấn đề khác là phản ứng hóa học giữa chất điện ly và dung dịch được đo. Chất kết tủa được tạo ra sẽ làm tắc nghẽn các lỗ hồng của junction và do đó làm tăng đáng kể điện trở.

Khi sử dụng KCl làm chất điện ly tham chiếu, các ion sau có thể kết tủa và tạo ra các hợp chất có độ tan thấp:



Bạc clorua có thể phản ứng tiếp với bromide, iốt, xyanua, và đặc biệt là với sunfua hoặc hợp chất sunfua như cystine và cysteine. Tạp chất do bạc sunfua sẽ làm cho junction chuyển màu đen.

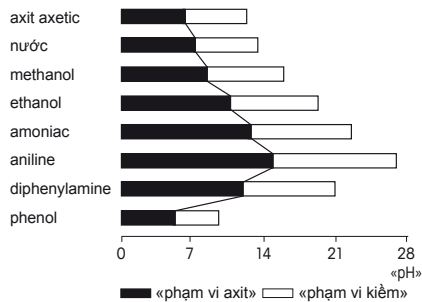
Như được mô tả trong chương 2.1, sự nhiễm bẩn junction có thể dẫn đến phép đo không đạt yêu cầu vì:

- thời gian phản hồi của điện cực tăng lên, hoặc
- điện thế khuếch tán (E_{diff}), đi vào phép đo pH dưới dạng lỗi trực tiếp

Để tránh phản ứng giữa dung dịch chất điện ly và dung dịch mẫu, có thể sử dụng chất điện ly không phản ứng với các ion trên, hoặc có thể sử dụng điện cực có junction kép và chất điện ly cầu nối không phản ứng với mẫu.

Môi trường hữu cơ

Phép đo pH trong môi trường hữu cơ hoặc dung dịch không chứa nước (ít hơn 5% nước) đặt ra một thách thức đặc biệt, vì định nghĩa cổ điển của pH không áp dụng cho những mẫu này. Khi xác định giá trị pH trong các mẫu không chứa nước, một điều quan trọng cần chú ý là phạm vi pH thông thường từ pH 0 đến pH 14 dựa trên biểu hiện phân ly của nước và do đó không áp dụng được. Trong trường hợp này sự cân bằng phân ly, tức là sản phẩm ion của dung môi được sử dụng không phải sản phẩm ion của nước, sẽ có ý nghĩa. Điều này có thể dẫn đến phạm vi nồng độ hoàn toàn khác cho ion H⁺ trong dung môi và do đó là thang pH hoàn toàn khác. Hình 28 minh họa điều này bằng cách thể hiện phạm vi pH áp dụng cho một số dung môi phổ biến.



Hình 29. Thang pH trong các dung môi khác nhau

Trong các ứng dụng có dung môi không chứa nước, thông thường chỉ đo pH tương đối thay vì tuyệt đối, ví dụ như chuẩn độ trong dầu. Trong trường hợp này, điều quan trọng là sự nhạy điện thế quan sát được khi phản ứng kết thúc chứ không phải thang pH. Khi thực hiện phép đo pH trong mẫu không chứa nước, điều quan trọng là ghi nhớ rằng phép đo sẽ không đưa ra giá trị

pH tuyệt đối. Hơn nữa, điện cực sẽ mất lớp gel được hydrat hóa quanh màng nhạy cảm với pH. Để đảm bảo phép đo vẫn có thể được thực hiện, cần phải tái hydrat hóa lớp gel trong dung dịch nước giàu ion giữa các lần thí nghiệm.

Nếu muốn đo định lượng trong dung môi không chứa nước, có thể chuẩn bị một đường cong hiệu chuẩn cho điện cực thủy tinh pH với các mẫu khác nhau đã biết thành phần tương ứng với điều kiện của mẫu được đo. Điều này cho phép phân biệt các thành phần mẫu khác nhau trong khi đo mà không cần định lượng một giá trị tuyệt đối trong khi đo.

Ghi nhớ rằng các dung môi không chứa nước thường rất thiếu ion và điều này có thể dẫn đến sự không ổn định của phép đo.

5. Phụ lục

5.1. Bảng nhiệt độ cho các dung dịch đệm của METTLER TOLEDO

Nhiệt độ	Các dung dịch đệm pH tiêu chuẩn của 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