



Máy đo pH phải được hiệu chuẩn định kỳ

Là thiết bị đo lường cần được hiệu chuẩn định kỳ, máy đo pH có mặt trong hầu hết các phòng thí nghiệm hóa/sinh với vai trò theo đúng tên gọi của nó là đo chỉ số pH. Các chỉ số được sử dụng như là một thang đo độ acid/baz. Trong Bài viết này, tác giả chỉ đề cập các vấn đề liên quan đến pH trong môi trường nước với pH của dung dịch có thang đo từ 0 đến 14. Để cho đơn giản, bài này tác giả sẽ trình bày pH theo nồng độ H⁺; Cấu tạo và nguyên lý hoạt động máy đo pH; Tiêu chuẩn đánh giá sau hiệu chuẩn đối với máy đo pH.

1. Khái niệm về pH

Về mặt lý thuyết, thang đo acid/baz được định nghĩa dựa trên hàm chuyển đổi log của nồng độ (chính xác hơn là hoạt độ) ion H⁺ trong dung dịch. Mức pH 7 được coi là trung tính, khi pH giảm dần về 0 thì tính acid tăng dần, khi pH tăng dần lên 14 thì tính bazơ tăng dần.

$$pH = -\log[a_{H^+}]$$

Để cho đơn giản, bài này sẽ trình bày pH theo nồng độ H⁺

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

Thực tế thì H⁺ trong nước sẽ tồn tại ở trạng thái liên kết với H₂O hình ion phân tử H₃O⁺

Do đó công thức pH trở thành:

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

Trong môi trường nước ở điều kiện chuẩn (25°C) có 1 hằng số Kw:

$$K_w = [H^+] * [OH^-] = 10^{-14}$$

Lưu ý là thang đo pH được đề cập phía trên được xây dựng trên cơ sở Kw ở điều kiện chuẩn. Do đó khi nhiệt độ thay đổi, Kw thay đổi, thang đo pH cũng thay đổi theo.



CÔNG TY TNHH ĐẢM BẢO CHẤT LƯỢNG VIỆT NAM
QUALITY ASSURANCE OF VIETNAM

Phòng 406, Tầng 4 tòa nhà 130 Nguyễn Đức Cảnh, Phường Tương Mai, Quận Hoàng Mai,
TP Hà Nội

T (°C)	K_w ($\text{mol}^2 \text{dm}^{-6}$)	pH
0	0.114×10^{-14}	7.47
10	0.293×10^{-14}	7.27
20	0.681×10^{-14}	7.08
25	1.008×10^{-14}	7.00
30	1.471×10^{-14}	6.92
40	2.916×10^{-14}	6.77
50	5.476×10^{-14}	6.63
100	51.3×10^{-14}	6.14

Bảng thay đổi pH và hằng số k_w của nước tinh khiết theo nhiệt độ

Bảng số liệu cho ta có một góc nhìn trực quan hơn về sự thay đổi của K_w theo nhiệt độ. Và cũng từ đây định nghĩa lại cho đúng về tính trung tính là khi nồng độ ion H^+ bằng (tương đương) với nồng độ của ion OH^- . Do đó chỉ tại nhiệt độ 25°C thì dung dịch có pH 7 mới được coi là trung tính.

Cần hết sức lưu ý 1 điều rằng máy đo pH hiện này có chế độ bù nhiệt (compensation temperature). Chế độ này nhằm giúp cho việc đo pH tại nhiệt độ đo là chính xác hơn. Nó hoàn toàn khác so với chế độ bù nhiệt trong các máy đo như độ dẫn. Ở máy đo độ dẫn chế độ bù nhiệt giúp quy đổi giá trị độ dẫn tại nhiệt độ đo về giá trị độ dẫn tại điều kiện chuẩn (có thể là 20°C hoặc 25°C)

Trong lý thuyết về pH có một định luật khá thú vị đó là Định luật san bằng. Định luật này nói rằng, trong môi trường nước thì không có acid nào



CÔNG TY TNHH ĐẢM BẢO CHẤT LƯỢNG VIỆT NAM
QUALITY ASSURANCE OF VIETNAM

Phòng 406, Tầng 4 tòa nhà 130 Nguyễn Đức Cảnh, Phường Tương Mai, Quận Hoàng Mai,
TP Hà Nội

mạnh hơn H_3O^+ . Vì một lẽ như đã đề cập phía trên các ion H^+ khi được phân ly ra từ các phân tử khác nước đều kết hợp với H_2O để chuyển hóa thành dạng ion phân tử H_3O^+ . Như vậy với các acid mạnh có khả năng phân ly hoàn toàn trong nước thì không thể phân biệt được độ acid mạnh yếu của các acid này khi dung môi sử dụng là nước. Ví như HNO_3 và HCl .

2. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động máy đo pH

Hiện nay, ngoài loại máy đo pH sử dụng điện cực màng thủy tinh, thị trường còn có 1 loại máy đo pH sử dụng cơ chế đo quang học.



Máy đo pH sử dụng điện cực màng thủy tinh.



Máy đo pH sử dụng cơ cấu đo quang học.

2.1 Máy đo pH sử dụng điện cực màng thủy tinh



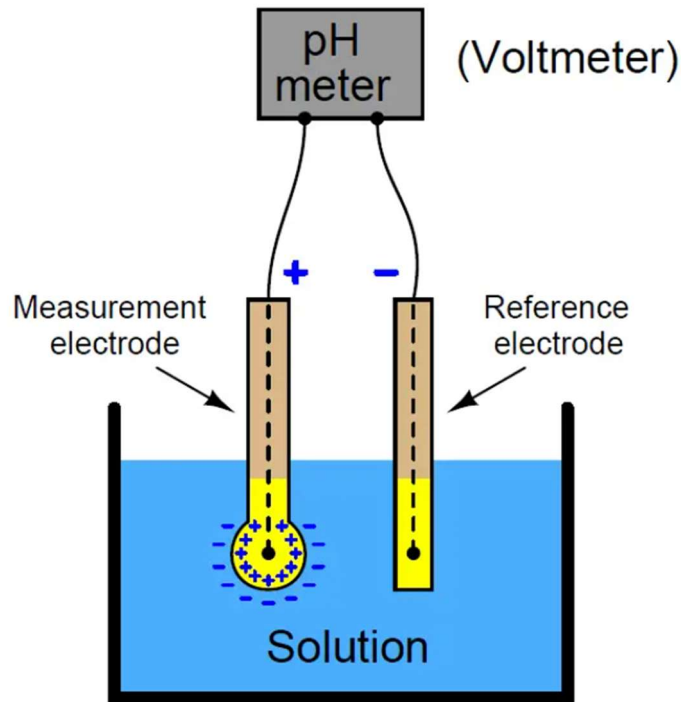
CÔNG TY TNHH ĐẢM BẢO CHẤT LƯỢNG VIỆT NAM
QUALITY ASSURANCE OF VIETNAM

Phòng 406, Tầng 4 tòa nhà 130 Nguyễn Đức Cảnh, Phường Tương Mai, Quận Hoàng Mai,
TP Hà Nội

Máy đo loại này bao gồm 2 phần chính yếu: 01 là điện cực màng thủy tinh, 02 là phần board mạch chịu trách nhiệm xử lý tín hiệu và hiển thị dữ liệu đo.

Điện cực pH về cơ bản bao gồm 2 điện cực khác nhau: 01 là điện cực so sánh có giá trị điện thế không đổi theo môi trường đo pH bên ngoài. 02 là điện cực chỉ thị có điện thế thay đổi theo môi trường đo pH bên ngoài.

2 điện cực này có thể được tích hợp lại trong 1 điện cực duy nhất. Ngoài ra cảm biến nhiệt độ cũng có thể được tích hợp chung vào.



Sơ đồ nguyên lý máy đo pH sử dụng điện cực màng thủy tinh

Nguyên lý hoạt động của máy đo pH là biến đổi độ chênh lệch điện thế giữa 2 điện cực (chỉ thị và so sánh) về giá trị đo pH.

Hiện nay đa phần các điện cực pH đều sử dụng điện cực Ag/AgCl làm điện cực chỉ thị và điện cực so sánh luôn.



CÔNG TY TNHH ĐẢM BẢO CHẤT LƯỢNG VIỆT NAM
QUALITY ASSURANCE OF VIETNAM

Phòng 406, Tầng 4 tòa nhà 130 Nguyễn Đức Cảnh, Phường Tương Mai, Quận Hoàng Mai,
TP Hà Nội

Điện thế trên các điện cực tuân theo phương trình Nernst.

$$E = E^0 + 2.303 (RT/nF) \log a_{H^+}$$

where:

- E = potential (in mV) of the sensing reference electrode
- E_0 = potential of the reference electrode
- R = Gas constant (8.314 J/mol • K)
- T = Temperature (K)
- n = valency of ion (1 for H)
- F = Faraday constant (96485 C/mol)
- a_{H^+} = Activity of H^+

Phương trình Nernst áp dụng cho điện thế của các điện cực pH

Hiệu điện thế đo được giữa 2 điện cực chỉ thị và điện cực so sánh qua một chuỗi các biến đổi có thể mô tả ngắn gọn theo phương trình dưới đây:

$$\text{Nernst potential} = \frac{2.303RT}{nF} \log \left(\frac{C_1}{C_2} \right) = \frac{2.303RT}{nF} (7 - \text{pH}_1)$$

Với phương trình trên không khó để nhận ra khi pH môi trường ngoài bằng 7 thì hiệu điện thế giữa 2 điện cực sẽ là 0. Hiệu điện thế này còn được gọi là thế Offset. Tuy nhiên trong thực tế do một vài yếu tố ảnh hưởng cho nên điện cực pH khi xuất xưởng thường sẽ có thế Offset cực nằm trong khoảng 10mV đến 10 mV.

pH	mV	Temp (°C)
4.01	176.5	25.0
7.00	-0.4	25.0
10.01	-178.6	25.0

Off set: -0.4mV
Sensitivity: 1-2 99.9% 2-3 100.0%

Ví dụ về thế điện cực Nernst ứng với các pH khác nhau

Các dung dịch chuẩn có mặt trên thị trường về nguyên tắc phải công bố giá trị pH tại nhiệt độ xác định (thường 20°C hoặc 25°C).

Do cần lưu ý khi hiệu chỉnh pH (Calibrate) sử dụng các dung dịch chuẩn, để đảm bảo độ chính xác tốt nhất thì phòng thí nghiệm cần phải ổn định nhiệt tại nhiệt độ công bố của dung dịch chuẩn pH sử dụng. Do pH của dung

ThS. Nguyễn Văn Cường, Phòng Hiệu chuẩn Công ty AoV



dịch sẽ thay đổi theo nhiệt độ, mà khi hiệu chuẩn thì thực chất là thao tác gán cho điện thế đo được (máy đo) của dung dịch chuẩn cho giá trị công bố của dung dịch chuẩn (ví dụ 7.01, 4.00, 10.01). Do vậy khi mà nhiệt độ thay đổi, pH dung dịch chuẩn thay đổi mà ta vẫn gán cho nó giá trị công bố là không hợp lý.

Nhìn vào công thức tính Nernst potential dễ dàng thấy tại cùng 1 pH của dung dịch đo (dung dịch hiệu chuẩn) khi nhiệt độ thay đổi thì hiệu điện thế Nernst sẽ thay đổi theo. Do đó để đo chính xác pH khi nhiệt độ thay đổi, cần phải đo được nhiệt độ thực tế của dung dịch đo, qua đó máy đo thực hiện chức năng bù nhiệt. Thực sự của phép đo bù nhiệt này là thay thế hệ số góc (slope) tại thời điểm CAL bằng Slope tại thời điểm đo khi mà có sự thay đổi về nhiệt độ.

$$\text{Slope} = \frac{2.303 * R * T}{nF}$$

Tại 25°C Slope = 59.17.

Cũng cần lưu ý rằng, hiện nay trên thị trường có nhiều hệ dung dịch chuẩn với các dãy chuẩn có pH khác nhau. Khi hiệu chuẩn nhất thiết phải chỉnh hệ Buffer trong máy về đúng hệ dung dịch chuẩn pH đang dùng.

2.2 Máy đo pH có cơ cấu đo quang học

Về phần cấu tạo cũng như nguyên lý của loại pH này tác giả vẫn chưa có được bất kỳ tài liệu hay thông tin nào để có thể chia sẻ. Tuy nhiên vẫn phải đưa loại máy đo pH này vào trong bài viết bởi vì tính hữu dụng của nó trong một số tình huống cụ thể là rất tuyệt vời.

Đầu tiên là loại máy đo này không nhúng trực tiếp máy đo vào trong dung dịch cần đo mà chỉ cần lấy 1 lượng nhỏ (vài giọt) dung dịch cho vào khoang đo của máy. Sau khi đo xong hoàn toàn có thể đổ lại dung dịch này về lại dụng cụ chứa trước đó mà không sợ bị nhiễm bẩn hay bất kể vấn đề gì khác.

Cách này có vẻ tương tự như khi sử dụng chỉ thị pH đa năng, cần lấy ra 1 lượng rất ít dung dịch để đo. Tuy nhiên máy đo pH loại này có độ phân giải có thể lên đến 0.01 pH.

Loại máy này thiết kế cực kì nhỏ gọn chỉ tương đương với 1 chiếc bút xóa, có thể dễ dàng mang theo.

Tuy nhiên máy không có chức năng bù nhiệt, do đó khi cần đo pH với độ chính xác cao thì nên cân nhắc khi sử dụng.

Theo kinh nghiệm sử dụng thực tế thì máy đo loại này nhất thiết phải calib mỗi ngày khi sử dụng. Và ứng dụng tốt nhất nên dùng với máy đo này là khi điều chỉnh pH của các dung dịch pha chế, mẫu đo.



CÔNG TY TNHH ĐẢM BẢO CHẤT LƯỢNG VIỆT NAM
QUALITY ASSURANCE OF VIETNAM

Phòng 406, Tầng 4 tòa nhà 130 Nguyễn Đức Cảnh, Phường Tương Mai, Quận Hoàng Mai,
TP Hà Nội

3. Tiêu chuẩn đánh giá sau hiệu chuẩn

TT	Giá trị độ chia (pH)	Sai số cho phép (pH)
1	0,1	0,2
2	0,01	0,05
3	0,001	0,05

Trích bảng 3. ĐLVN 31-2017 Phương tiện đo pH - Quy trình kiểm định.