

A GUIDE TO pH MEASUREMENT

- the theory and practice of laboratory pH applications

INTRODUCTION

Hướng dẫn này đã được viết dựa trên sự phát triển mới nhất của công nghệ đo lường pH trong phòng thí nghiệm.

Bên cạnh đó nó cũng cung cấp một cái nhìn sâu sắc vào các khía cạnh lý thuyết của việc đo lường pH, bao gồm các ứng dụng và xử lý sự cố điện cực đã được đưa vào đã tạo nên cái nhìn toàn diện của đề tài nghiên cứu.

CONTENTS

Section 1 pH measurement: Basic theory and practice

- why are pH values measured?
- how are pH values measured?
- pH measuring system
- temperature compensation

Section 2 Laboratory measurements

- applications of pH measurement

Section 3 pH electrode systems

- troubleshooting guide
- electrode storage

Section 4 Principles of electrochemistry

- the theory of potentiometric titrations (Nernst Equation)
- potential of the pH measuring system
- correlation of concentration and activity
- buffer solutions
- calibration
- relationship between pH value and temperature
- phenomena in the case of special measuring solutions
- glossary of terms relating to pH

CHƯƠNG 1

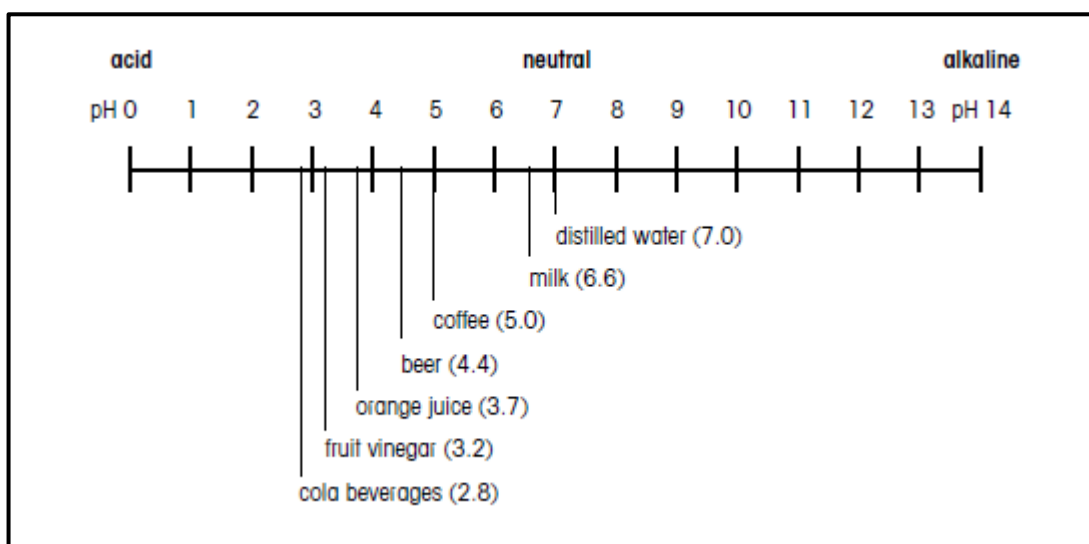
LÝ THUYẾT CƠ BẢN

SECTION 1 pH Measurement: Basic theory and practice

Why are pH values measured?

1.1. Tại sao lại đo pH?

Việc xác định định tính giá trị pH của thực phẩm có lẽ là phương pháp phân tích lâu đời nhất trên thế giới. Tất cả thực phẩm đều được thử nghiệm với các cơ quan vị giác. Qua đó một số được chú ý là có tính axit và một số có tính kiềm. Với các điện cực pH hiện đại, các cảm giác vị giác này có thể được đo bằng các số liệu chính xác.



Hình 1: Giá trị pH của thực phẩm

Các chất được coi là có tính axit hoặc kiềm phụ thuộc vào nồng độ ion H^+ trong dung dịch.

Giá trị pH được xác định, bằng phương trình Sorenson, là logarit âm của nồng độ H^+ trong một dung dịch đã cho.

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

Các chất khác nhau được so sánh khách quan với nhau, trong đó pH 0 là cực kỳ chua, pH 14 cực kỳ kiềm, và pH trung tính 7.

Trong vài năm qua, việc đo pH đã đạt được tầm quan trọng trong việc kiểm soát và điều chỉnh các quá trình hóa học và sinh học.

Nhờ kiểm soát pH chính xác, ta có thể:

- Sản xuất một sản phẩm với các thuộc tính được xác định.
- Sản xuất một sản phẩm với chi phí thấp.
- Ngăn chặn thiệt hại cho môi trường, vật liệu và con người.
- Thỏa mãn các quy định pháp lý.
- Có thêm kiến thức trong nghiên cứu.

range	pH	H ⁺ concentration (mol/L)	OH ⁻ concentration (mol/L)
acid	0	1	0,00000000000001
	1	0,1	0,0000000000001
	2	0,01	0,000000000001
	3	0,001	0,00000000001
	4	0,0001	0,0000000001
	5	0,00001	0,000000001
	6	0,000001	0,00000001
neutral	7	0,0000001	0,0000001
alkaline	8	0,00000001	0,000001
	9	0,000000001	0,00001
	10	0,0000000001	0,0001
	11	0,00000000001	0,001
	12	0,000000000001	0,01
	13	0,0000000000001	0,1
	14	0,00000000000001	1

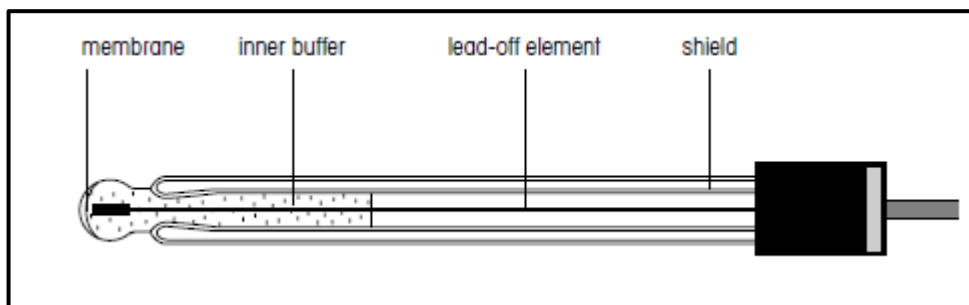
Bảng 1: Giá trị pH

How are pH values measured?

1.2. Đo pH như thế nào ?

Để đo giá trị pH, cần có điện cực đo (điện cực pH) và điện cực tham chiếu. Trong nhiều trường hợp, một điện cực kết hợp, chứa cả hai yếu tố đo và tham chiếu, được sử dụng.

1.2.1. Điện cực thủy tinh (Glass electrodes)



Hình 2: Cấu tạo điện cực thủy tinh

Một 'lớp gel' được bôi trên đầu bầu thủy tinh của cảm biến pH khi điện cực thủy tinh pH tiếp xúc với dung dịch đo dung dịch nước. Một lớp gel như vậy cũng phát sinh bên trong màng thủy tinh tiếp xúc với dung dịch đệm được xác định (bộ đệm bên trong).

Các ion H^+ hoặc khuếch tán ra khỏi lớp gel, hoặc vào lớp gel, tùy thuộc vào giá trị pH của dung dịch đo được. Trong trường hợp của một dung dịch kiềm, các ion H^+ khuếch tán ra ngoài và một điện tích âm được thiết lập ở mặt ngoài của lớp gel. Vì điện cực thủy tinh có bộ đệm bên trong với giá trị pH không đổi, nên điện thế ở bề mặt bên trong của màng cũng không đổi trong quá trình đo. Điện áp trên điện cực là kết quả của sự chênh lệch giữa áp bên trong và bên ngoài.

$$E_{el} = E^0 - S (pH_a - pH_i)$$

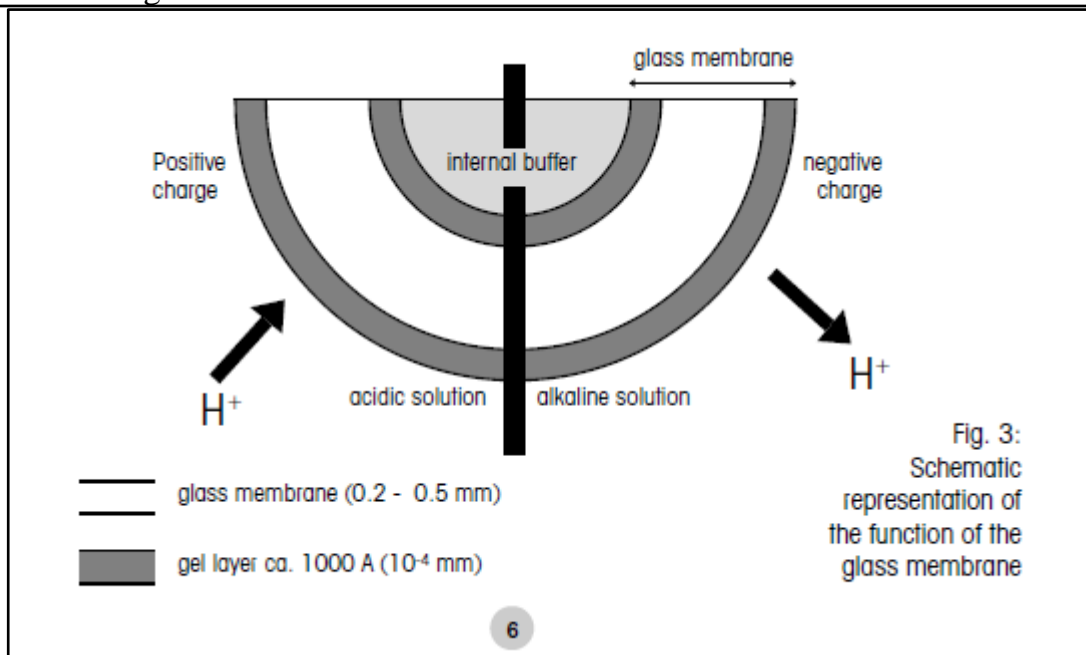
E_{el} = electrode potential

E^0 = zero potential

S = slope (mV per pH unit)

pH_i = pH value of the internal buffer

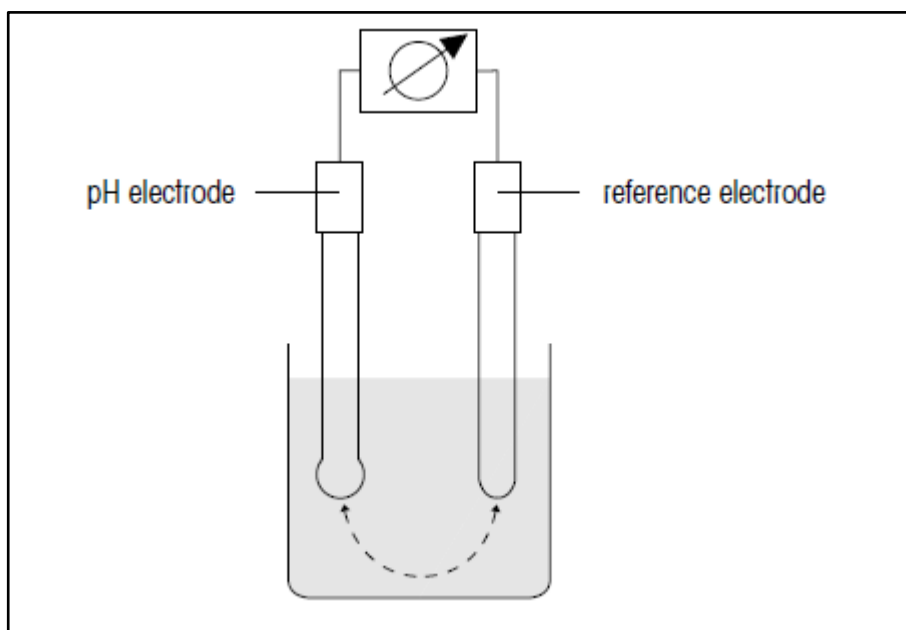
pH_a = pH value of the measured solution



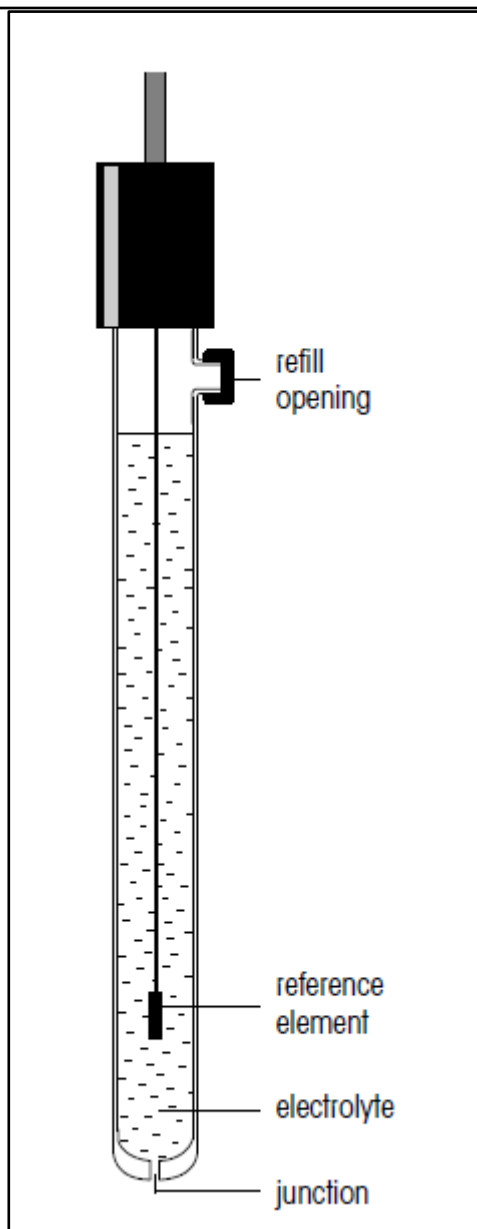
Hình 3: Sơ đồ biểu diễn chức năng của màng kính

1.2.2. Điện cực tham chiếu (Reference electrodes)

Toàn bộ mạch đo pH (hình 4) bao gồm một điện cực đo (điện cực thủy tinh, hình 2) và một điện cực tham chiếu (hình 5), cả hai được nhúng vào cùng một dung dịch. Để có được giá trị pH xác định, điện cực tham chiếu phải có một điện thế ổn định xác định độc lập với dung dịch đo được.



Hình 4: Mạch đo pH



Hình 5 : Cấu trúc của điện cực tham chiếu

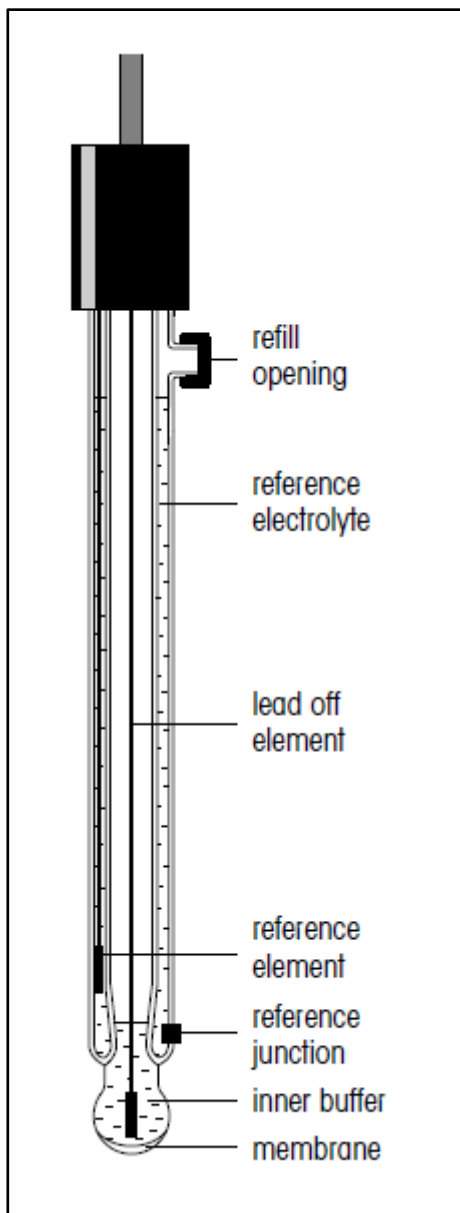
Mỗi điện cực tham chiếu bao gồm một phần tử tham chiếu được nhúng trong một chất điện phân được xác định. Chất điện phân này phải ở dạng dung dịch. Liên hệ này thường xảy ra nhất thông qua một mối nối gồm xốp.

Điện cực tham chiếu có thể là Ag/AgCl

Điện thế của hệ thống điện cực tham chiếu được xác định bởi chất điện phân tham chiếu và phần tử tham chiếu (ví dụ: bạc / bạc clorua). Ở đây điều quan trọng là chất điện phân tham chiếu có nồng độ ion cao dẫn đến điện trở thấp.

Lý tưởng là không có phản ứng giữa chất điện phân tham chiếu và giải pháp đo lường nên xảy ra trên một phạm vi nhiệt độ rộng.

1.2.3. Điện cực kết hợp (Combination electrodes)



Hình 6: Điện cực kết hợp

- Reference electrolyte: Chất điện phân tham chiếu (dung dịch biết được nồng độ)
- lead off element: Điện cực
- reference element: Điện cực tham chiếu
- inner buffer: Dung dịch đệm
- membrane: lớp màng nhạy

Điện cực kết hợp (hình 6) dễ xử lý hơn nhiều so với các điện cực riêng biệt, nên đã được áp dụng cho đến ngày nay. Trong điện cực kết hợp, có các điện cực và dung dịch đệm.

Điện cực ba trong một (Three-in-one electrodes)

Một sự đổi mới gần đây là việc bổ sung cảm biến nhiệt độ vào điện cực kết hợp pH. Bằng cách đặt cảm biến nhiệt độ trong cùng một thân máy với độ pH và các yếu tố tham chiếu, các chỉ số bù nhiệt độ có thể dễ dàng được thực hiện với đầu dò hơn.

pH measuring system

1.3. Hệ thống đo pH

Chỉ có thể đo pH thành công khi có một hệ thống chính xác đáp ứng nhu cầu của mẫu cần được kiểm tra. Do đó việc cung cấp thuốc thử thích hợp là điều rất quan trọng.

Một số các yếu tố cần xem xét:

- Loại đồng hồ đo pH: Đặc điểm kỹ thuật, chế độ vận hành
- Điện cực: Có phù hợp cho phép đo này không?
- Điện cực pH có cảm biến nhiệt độ tích hợp sẵn không?
- Đầu dò nhiệt độ: Yêu cầu bù nhiệt độ?
- Dung dịch đệm: Giá trị thuần túy, chính xác
- Thuốc thử: Nước cất, dung dịch điện giải, dung dịch làm sạch
- Bầu thủy tinh: Giữ sạch
- Vỏ điện cực: Đối với điện cực có vỏ bọc

Để đo pH tối ưu, trước tiên phải chọn đúng điện cực. Các tiêu chí sau đây phải được xem xét: Thành phần hóa học, tính đồng nhất, nhiệt độ, phạm vi pH, kích thước của phần vỏ bao quanh điện cực (giới hạn chiều dài và chiều rộng).

Sự lựa chọn trở nên đặc biệt quan trọng đối với các mẫu không dẫn điện, có độ dẫn điện thấp, giàu đạm và nhớt, trong đó điện cực thủy tinh đa mục đích phải chịu các nguồn sai khác nhau. Thời gian đáp ứng và độ chính xác của điện cực phụ thuộc vào một số yếu tố. Các phép đo ở các giá trị pH và nhiệt độ, hoặc độ dẫn điện thấp có thể mất nhiều thời gian hơn so với các dung dịch ở nhiệt độ phòng với độ pH trung tính.

Độ chính xác của các chỉ số pH sẽ phụ thuộc vào việc bảo quản điện cực, cũng như các điều kiện thí nghiệm như nhiệt độ, dung dịch đệm sạch, mới và trạng thái của mẫu.

Điện cực pH được đặc trưng bởi điểm zero và độ dốc của nó, và hiệu chuẩn hai điểm được chọn để có độ chính xác cao hơn.

$$E = E^0 - 2.3 \frac{RT}{nF} \cdot \text{pH}$$

Trong đó:

E^0 là hằng số

R là hằng số khí

F là hằng số Faraday

T là nhiệt độ trong Kelvin

n là điện tích ion

Khi đó ion hydro (tức là $n = 1$), hệ số độ dốc ở 25 ° C (298 K) có giá trị là 59,16 mV. Điều này được gọi là **hệ số dốc lý tưởng** (ideal slope factor). Sau đó cho một sự thay đổi đơn vị trong pH, một hệ thống đo lý tưởng sẽ cảm nhận một sự thay đổi mV là 59,16 mV. Việc đo hệ số độ dốc này cho thấy một dấu hiệu về hiệu suất của hệ thống điện cực. Nếu điện cực không được làm sạch sau khi sử dụng, và có thể bị bỏ bê lâu dài, thì độ chính xác của hệ thống sẽ bị mất. Sự mất hiệu suất này có thể được giám sát bằng cách giảm giá trị độ dốc của hệ thống.

Khi giá trị độ dốc giảm xuống dưới 50 mV/ decade (hiệu suất dốc 85%) hoặc xung quanh tại điểm zero vượt quá ± 30 mV, lúc này việc tân trang lại điện cực có thể đem đến mức hiệu suất mong đợi. Tuy nhiên ta có thể phải thay đổi điện cực để đảm bảo các phép đo pH chính xác.

Bên cạnh đó, cần lưu ý rằng các yếu tố như tham chiếu, mất điện giải, ô nhiễm bầu thủy tinh và sử dụng bộ đệm hiệu chuẩn không chính xác sẽ đóng góp vào giảm “giá trị độ dốc”.

Tất cả những điều này phải được xem xét khi có những nghi ngờ về hiệu suất của hệ thống pH.

Temperature compensation

1.4. Sự cân bằng nhiệt độ hay bù nhiệt độ

Tự động bù nhiệt độ (ATC) thường được sử dụng trong phòng thí nghiệm, trừ khi cả hiệu chuẩn và đo pH xảy ra ở nhiệt độ không đổi. Nếu nhiệt độ mẫu khác với nhiệt độ hiệu chuẩn hơn 10 ° C, việc thiếu bù nhiệt độ thích hợp sẽ dẫn đến sai số đo từ 0,15 đơn vị pH trở lên.

Phạm vi pH (0-14) được xác định thông qua sản thành phần ion của nước. Nước phân ly thành ion H⁺ và OH⁻.

$$I = [H^+] [OH^-] = 10^{-14} \text{ Molar (@ } 25^{\circ}\text{C)}$$

Sản phẩm ion phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ.

Nhiệt độ ảnh hưởng đến đo pH thông qua bốn yếu tố:

- Hệ số nhiệt độ của dung dịch đo được.
- Phụ thuộc nhiệt độ của độ dốc (xem phương trình Nernst).
- Vị trí của giao lộ đẳng nhiệt.
- Thời gian phản ứng khác nhau của điện cực (do nhiệt độ thay đổi).

1.4.1. Hệ số nhiệt độ (Temperature coefficient)

Mỗi dung dịch đo có nhiệt độ và pH đặc trưng (hệ số nhiệt độ). Nói chung người ta phải giả định rằng sự thay đổi nhiệt độ dẫn đến thay đổi pH (xem bảng dd đệm / nhiệt độ). Lý do cho điều này là sự phân ly phụ thuộc nhiệt độ gây ra sự thay đổi nồng độ H⁺. Sự thay đổi pH này là có thật, không phải là lỗi đo lường, và không thể được bù đắp bằng cách sử dụng ATC (tự động bù nhiệt độ).

	pH value at	
	20 °C	30 °C
0.001 mol/L HCl	3.00	3.00
0.001 mol/L NaOH	11.17	10.83
phosphate buffer	7.43	7.40
Tris buffer	7.84	7.56

Bảng ví dụ về giá trị pH thu được khác nhau khi đo ở nhiệt độ khác nhau

1.4.2. Nhiệt độ phụ thuộc độ dốc (Temperature dependence of slope)

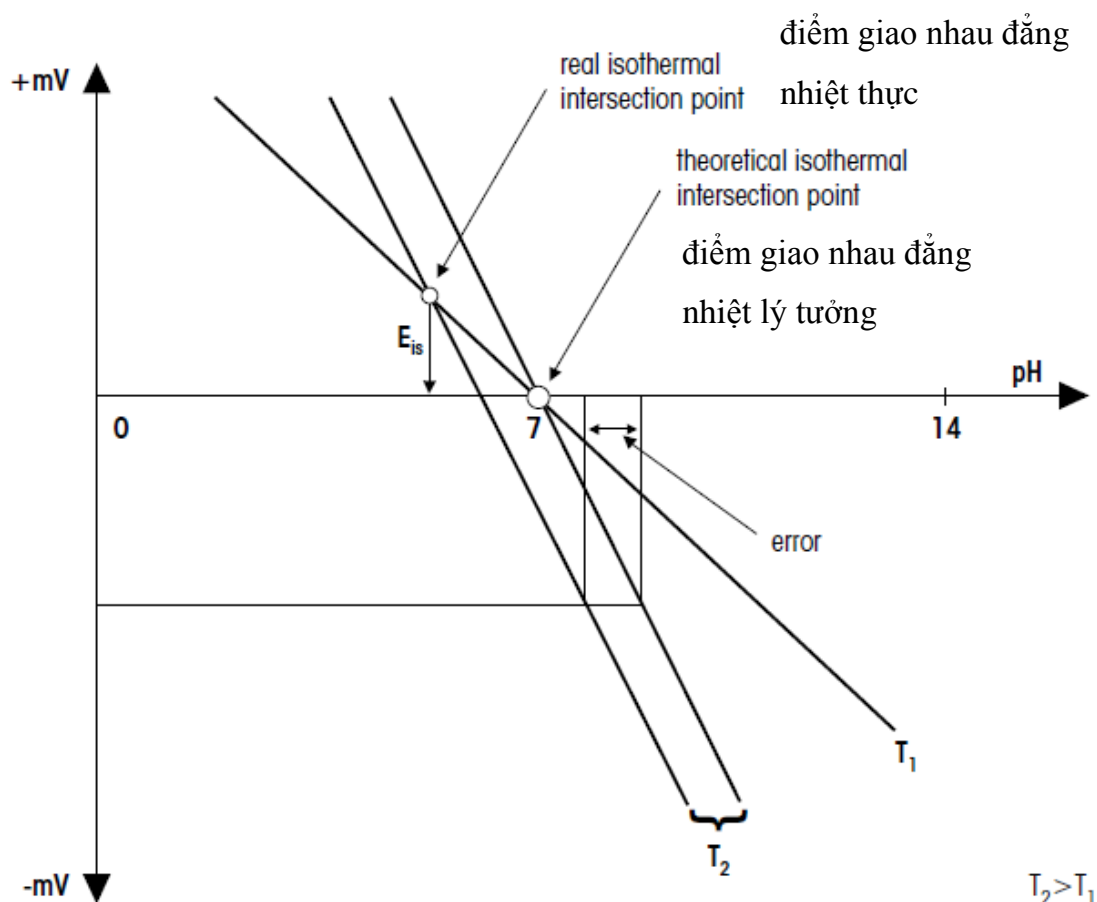
Có thể thấy rằng hệ số góc của phương trình Nernst chứa một thuật ngữ nhiệt độ.

$$E = E^0 - 2.3 \frac{RT}{nF} \cdot \text{pH}$$

Khi đo pH, ảnh hưởng của nhiệt độ có thể được bù trừ bằng một số cách. Phần lớn các máy đo pH có cơ sở để bù nhiệt độ bằng tay hoặc tự động (ATC). ATC là sử dụng đầu dò nhiệt độ riêng biệt hoặc thiết bị cảm biến nhiệt độ được lắp vào điện cực pH. Mỗi biện pháp đo nhiệt độ dung dịch và đồng hồ đo điện tử điều chỉnh độ pH đọc theo hệ số phương trình Nernst.

1.4.3. Đường chuẩn và điểm giao nhau đẳng nhiệt (Calibration line and isothermal intersection points)

Một điện cực sẽ có một trạng thái nhiệt độ lý tưởng nếu các đường chuẩn của nó (đẳng nhiệt) giao nhau tại điểm zero của điện cực ($\text{pH } 7 = 0 \text{ mV}$) ở các nhiệt độ khác nhau (xem hình 7).



Hình 7: Đường chuẩn và điểm giao nhau đẳng nhiệt

Vì điện thế tổng thể của điện cực pH bao gồm tổng của nhiều điện thế, tất cả đều có phụ thuộc nhiệt độ tương ứng của chúng, giao điểm của đường đẳng nhiệt hầu như không trùng với điểm zero của điện cực

Trường hợp lý tưởng sẽ là: 0 mV ở $\text{pH} = 7$ ở 25°C .

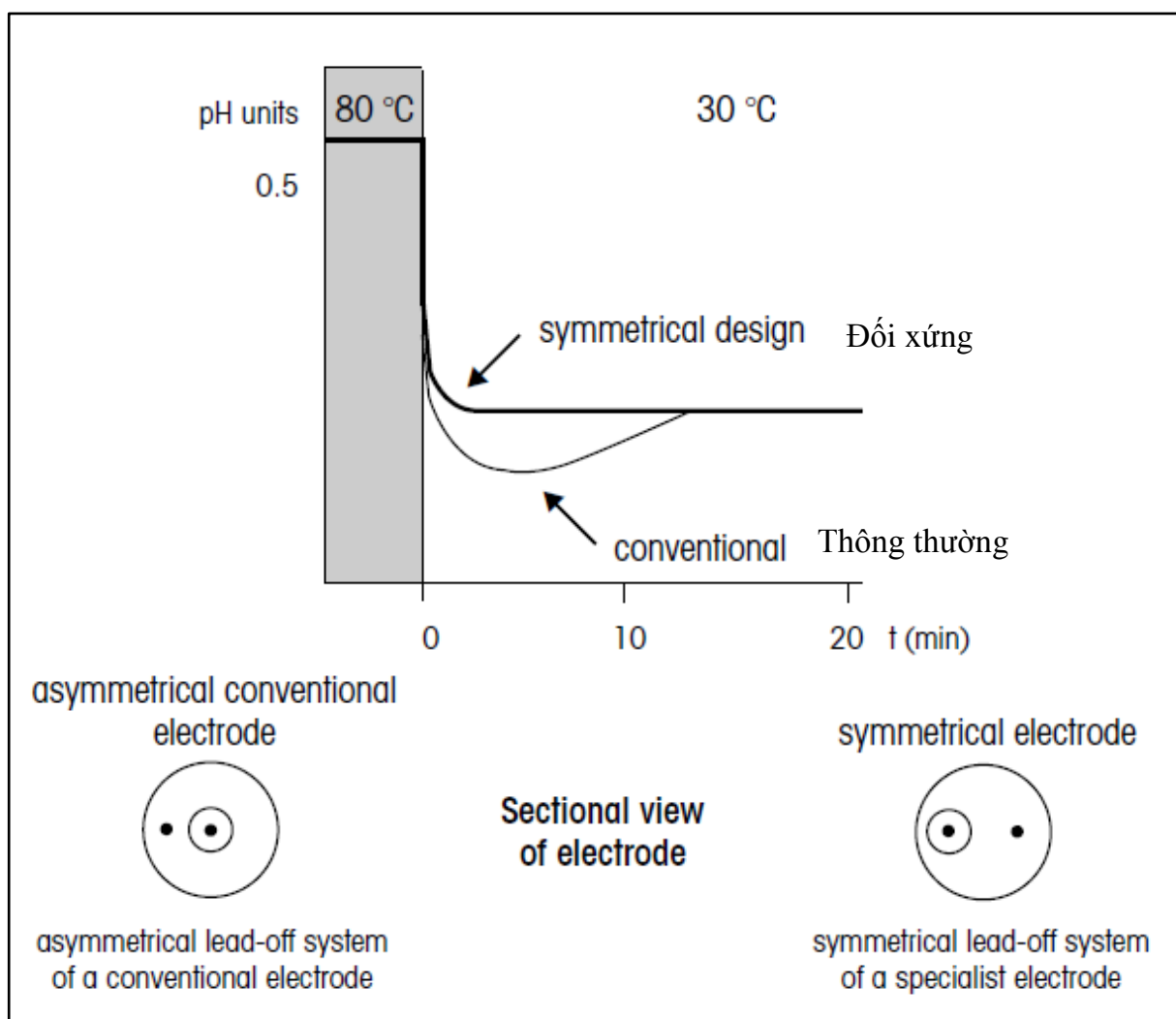
Trong vài năm qua, sự phát triển của điện cực đã tập trung vào việc đưa giao điểm đẳng nhiệt và điểm zero càng gần nhau càng tốt, làm như vậy thì lỗi trong bù nhiệt độ càng nhỏ. Sai số đo tăng lên khi chênh lệch nhiệt độ gia tăng giữa dung dịch hiệu chuẩn và mẫu. Theo quy định, các lỗi có thể theo thứ tự 0,1 đơn vị pH. Giá trị pH chính xác nhất thu được khi nhiệt độ của dung dịch hiệu chuẩn và được đo là giống hệt nhau.

1.4.4. Thời gian đáp ứng của điện cực (Response time of the electrode)

Khi sự thay đổi nhiệt độ của môi trường là nhanh chóng, một điện cực pH thông thường sẽ sai lệch cho đến khi nhiệt độ của điện cực và môi trường trở nên bằng nhau. Để cho một điện cực kết hợp phản ứng nhanh với sự thay đổi nhiệt độ của môi trường, nhiệt độ của điện cực bên trong và phần tử tham chiếu ngoài phải luôn giống nhau.

Các điện cực tối ưu được phân biệt bởi sự nóng lên đối xứng hoặc làm mát các điện cực bên trong. Chúng cũng có cùng hệ số nhiệt độ và giao điểm đẳng nhiệt ở pH 7 và 0 mV.

Do đó thời gian đáp ứng ngắn để bù nhiệt độ có thể được đảm bảo (xem hình 8).



Hình 8: Thời gian đáp ứng nhiệt độ của các điện cực kết hợp và mặt cắt của điện cực

CHƯƠNG 2

PHÉP ĐO TRONG PHÒNG THÍ NGHIỆM

SECTION 2 Laboratory measurements

Phần này sẽ làm nổi bật các vấn đề gặp phải trong đo pH, và các tính năng điện cực đã được phát triển để giải quyết những vấn đề này. Trong nhiều trường hợp, độ pH của các mẫu không thể đo được bằng các điện cực tiêu chuẩn có thể được đo thường xuyên với các điện cực đặc biệt.

2.1. Đo lường tiêu chuẩn (Standard measurement)

Các phép đo trong phòng thí nghiệm thường được thực hiện với một điện cực kết hợp thông thường.

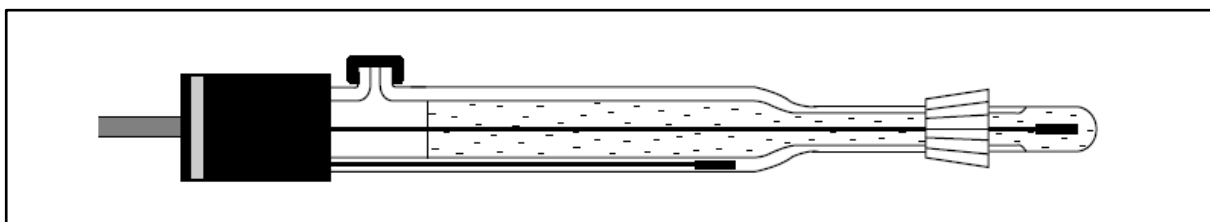
Thông thường các điều kiện sau tồn tại:

Phạm vi đo là giữa pH= 2 và pH= 12, nhiệt độ từ 10 ° C đến 50 ° C, và nồng độ ion giữa 0,5 và 4 mol / L. Ngoài ra hệ thống phải có dung dịch đệm đồng nhất.

2.2. Môi trường thiếu ion (Ion deficient media)

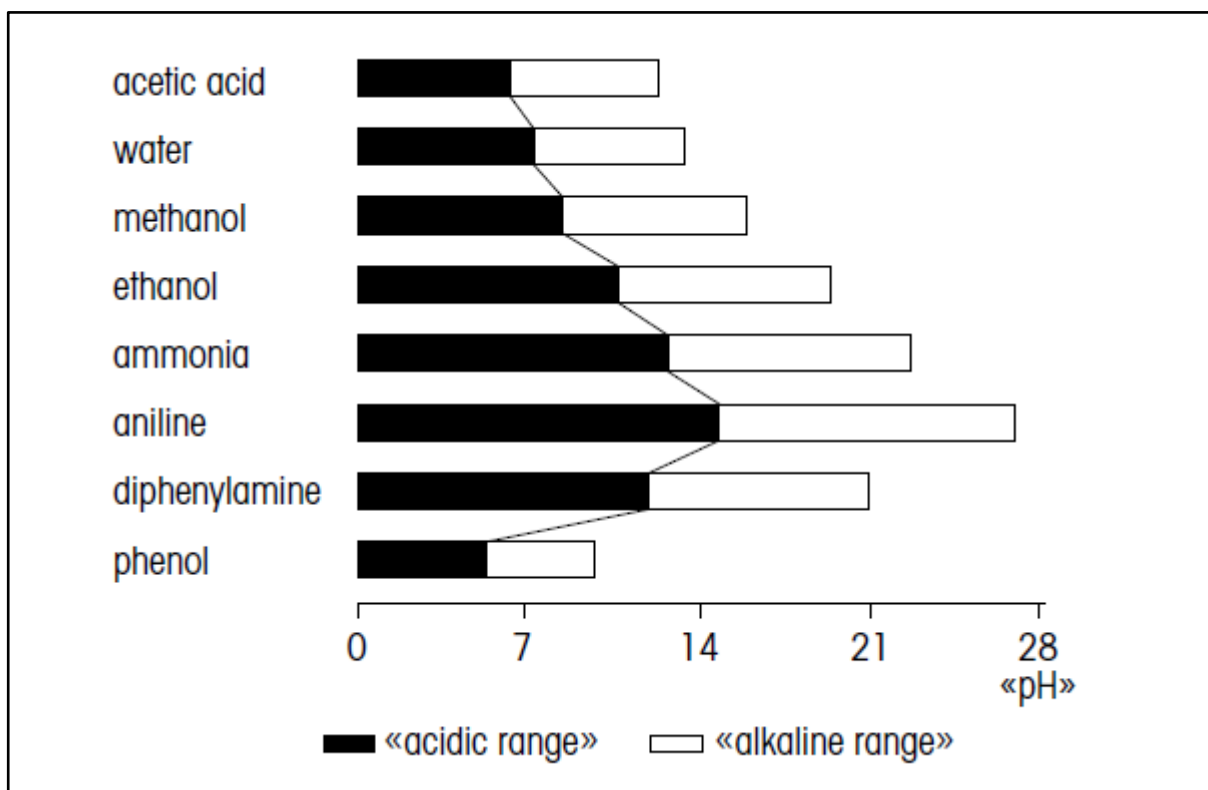
Môi trường có nồng độ ion từ vài mmol trở xuống được coi là ion thiếu. Nồng độ ion thấp như vậy dẫn đến độ dẫn kém. Trong môi trường ion nghèo, điện trở phát sinh tại lớp tiếp xúc. Điện trở chuyển tiếp này dẫn đến các vấn đề tiếp xúc giữa chất điện phân tham chiếu và dung dịch đo nơi mà có thể gây ra khả năng khuếch tán. Hơn nữa tín hiệu có thể bị ảnh hưởng bởi khuấy dung dịch.

Các vấn đề trên có thể được giải quyết bằng cách sử dụng đầu tiếp xúc hình tròn (xem hình 9) để tạo ra sự tiếp xúc tối ưu giữa chất điện phân tham chiếu và dung dịch đo.



2.3. Dung dịch có nước và dung dịch không nước

Trong các dung dịch không chứa nước (dưới 5% nước), chỉ có thể thu được các giá trị pH tương đối (xem hình 10). Các dung dịch bán nước nói chung cũng thiếu ion. Nếu mẫu chứa hơn 5% nước, có thể sử dụng định nghĩa độ pH cổ điển, nghĩa là thu được giá trị tuyệt đối và không phải là tương đối.



Hình 10: pH trong dung môi khác nhau

Một giai đoạn tách thường phát sinh trong khu vực tiếp xúc giữa chất điện phân và dung dịch đo, gây ra một tín hiệu không ổn định. Hơn nữa, có nguy cơ kết tủa ở lớp tiếp xúc. Điều này xảy ra khi dung dịch KCl cô đặc được sử dụng làm chất điện phân tham chiếu.

Để giảm thiểu các vấn đề với các phép đo như vậy, dung dịch mẫu và điện giải phải phù hợp với tính linh động và độ hòa tan.

Điều này đạt được bằng cách sử dụng LiCl trong ethanol hoặc LiCl trong axit axetic làm chất điện phân tham chiếu cho các mẫu không chứa nước.

2.4. Dung dịch giàu protein (Protein rich solutions)

Với nồng độ protein cao, các protein có thể kết tủa ở lớp tiếp giáp nếu chúng tiếp xúc với chất điện phân tham chiếu KCl.

Việc sử dụng các chất điện phân đặc biệt có thể khắc phục những vấn đề này. Các môi tiếp xúc bị nhiễm protein có thể được làm sạch bằng cách nhúng điện cực vào dung dịch pepsin / HCl trong vài giờ.

2.5. Dung dịch chứa axit HCl

Axit HCl tác động vào màng thủy tinh về mặt hóa học, ngay cả ở nồng độ nhỏ cũng tác động đến độ nhạy một lớp gel. Điều này dẫn đến các giá trị đo không ổn định và cũng làm giảm tuổi thọ của điện cực. Sự tấn tác động HCl chỉ xảy ra ở các giá trị pH dưới 5.

Có thể đo pH ở tổng nồng độ florua là 0,2g / L (pH 1; 20 ° C) lên đến 1g / L (pH 3; 20 ° C). Các điện cực đặc biệt sẽ được áp dụng thay thế như điện cực antimon (Sb).

CHƯƠNG 3

HỆ THỐNG ĐIỆN CỰC PH

SECTION 3 pH Electrode systems

Troubleshooting guide

xử lý vấn đề

Bước quan trọng đầu tiên trong xử lý sự cố là cô lập vấn đề với một trong 6 yếu tố chính của hệ thống đo pH, đó là:

1. pH kế
2. Dung dịch đệm
3. Điện cực pH
4. Operator
5. Điện cực tham chiếu
6. Ứng dụng

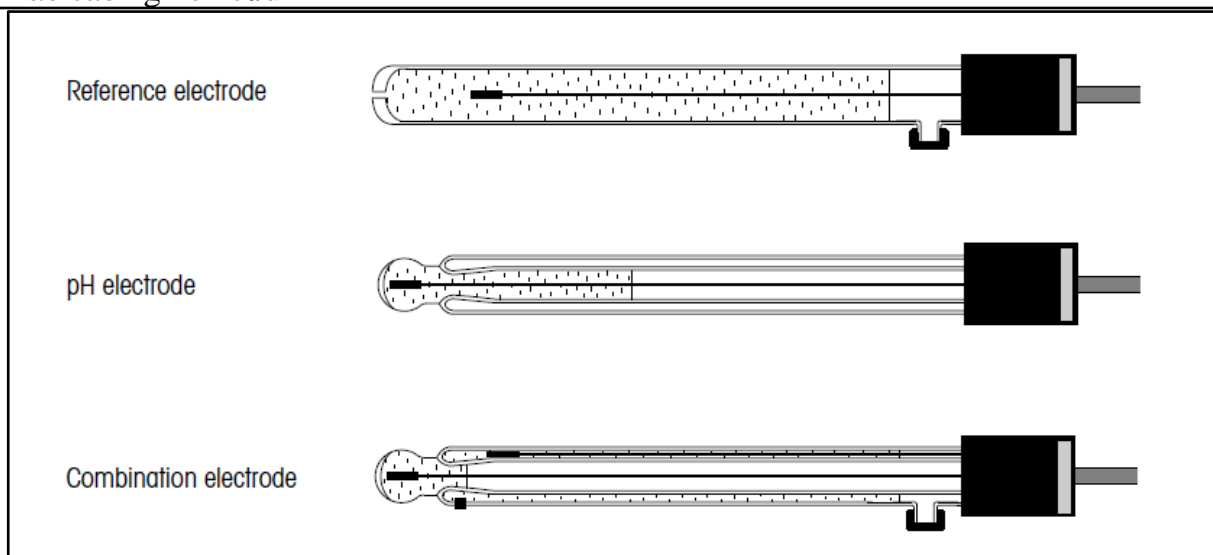
3.1. pH Meters

Các trường hợp đọc giá trị pH thường xuất phát từ thiết bị đo. Do đó cần chú ý hướng sử dụng thiết bị đo lường

3.2. Electrodes (điện cực)

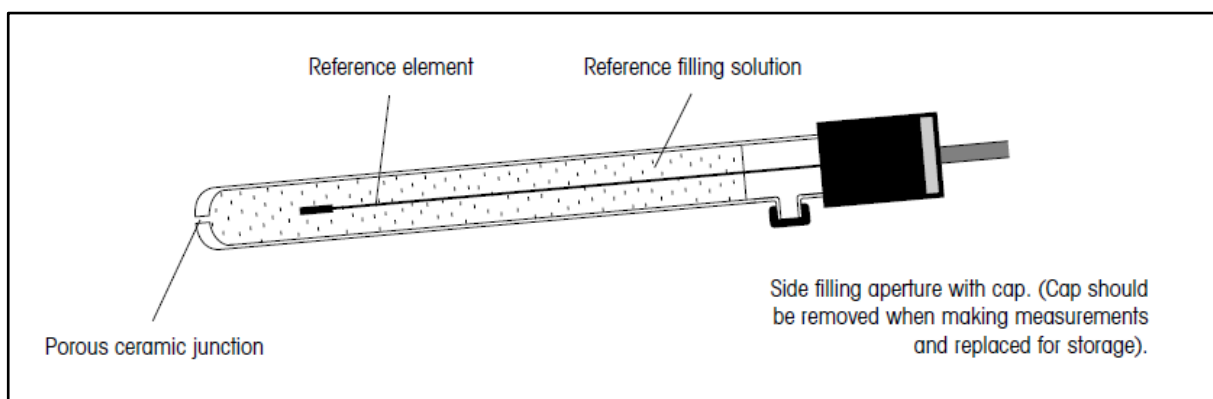
Có ba loại điện cực được sử dụng trong việc xác định pH:

- Điện cực tham chiếu
- Điện cực pH
- Điện cực kết hợp (pH và điện cực tham chiếu trong một cảm biến)



Hình 11: Các loại điện cực

3.2.1. Điện cực tham chiếu (Reference Electrode)



Hình 12: Điện cực tham chiếu

Các dấu hiệu thường ảnh hưởng đến sự sai lệch điện cực tham chiếu là: phản ứng không chính xác hoặc chậm chạp, các số liệu thu được bị nhiễu hoặc không ổn định và các đọc số liệu không chính xác.

Để đảm bảo hạn chế sai số, thực hiện quy trình kiểm tra sau:

- Kiểm tra, đóng đầy dung dịch chất điện phân sao cho phủ phần tử điện cực dẫn bên trong
- Kiểm tra khe hở bên thân có mở chưa (nếu có).
- Tìm dấu hiệu tắc nghẽn hoặc đổi màu đường giao nhau tham chiếu (nếu điện cực có điểm nối gồm thay thế thì có thể thay thế theo hướng dẫn).

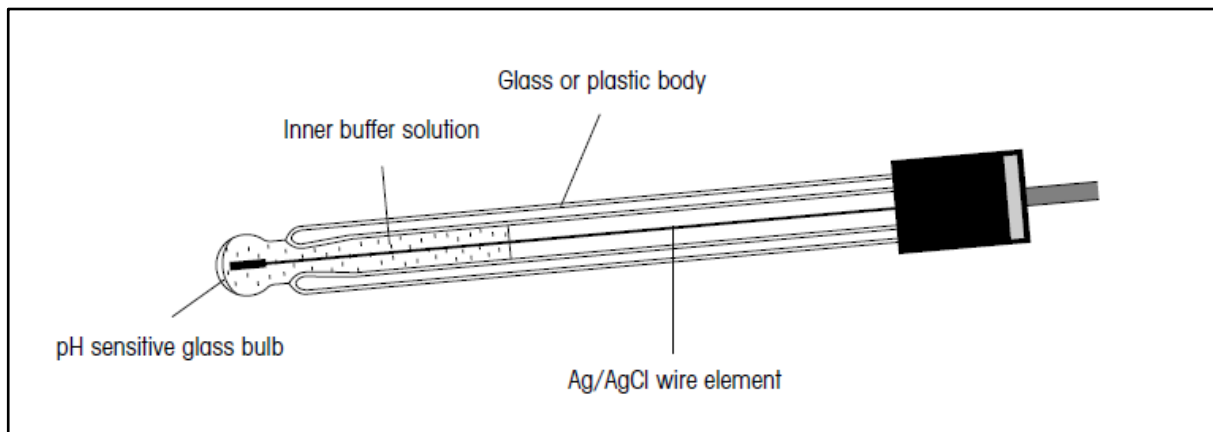
- Kết nối cảm biến pH lúc làm việc và điện cực tham chiếu đến máy đo pH. Trong chế độ mV, hệ thống sẽ hiển thị số liệu ổn định. Nhiều có thể do cáp kết nối kém, cần kiểm tra kết nối.

Nếu điện cực đã đáp ứng được những kiểm tra trên, sau đó điện cực cần phải được làm sạch theo quy trình sau:

- Làm trống khoang tham chiếu, tráng bằng nước đã khử ion, đổ hết và đổ đầy dung dịch được chỉ định.
- Ngâm điện cực trong chất điện phân tham chiếu nóng (50°C - 60°C) trong vài phút hoặc cho đến khi dung dịch làm đầy chảy tự do.
- Ngâm điện cực qua đêm trong dung dịch đệm pH= 4.
- Loại bỏ muối bên ngoài bằng nước cất.
- Nếu dung dịch làm đầy không chảy qua đường giao nhau vào thời điểm này (thường là do độ rộng của đường giao nhau thấp bất thường) thì phải tuân theo quy trình sau đây:
 - Trreo điện cực trong không khí trong một thời gian và để KCl rơi ra và kết tinh
 - Sử dụng hút nhẹ nhàng để kéo dung dịch rút qua nếu cần.
 - Lặp lại từ bước 2.
 - Thử lại quy trình kiểm tra.
 - Đôi khi vật liệu làm tắc nghẽn đường giao nhau đòi hỏi giải quyết mạnh hơn. Nếu thất bại ở trên, tiến hành như sau:
 - Sử dụng dung môi cụ thể cho dung dịch hoặc chất liệu nối tiếp, nếu có thể
 - Ngâm màng qua đêm trong 0,1 M HCl
 - Nếu các phép đo được thực hiện trong các dung dịch chứa protein hoặc sulfua, loại bỏ cặn bằng cách ngâm điện cực trong dung dịch làm sạch thích hợp deproteinising
 - Lặp lại từ bước 1.
 - Ngâm điện cực trong dung dịch tái sinh amoni bifluoride.

Nếu tất cả các điều kiện này không được đáp ứng thì cần phải thay điện cực mới.

3.2.2. Điện cực pH (pH electrode)



Hình 13: Điện cực pH

Các dấu hiệu thường liên quan đến sai lệch của điện cực pH là: tín hiệu bị nhiễu hoặc không ổn định, không thể thực hiện hiệu chuẩn 2 điểm.

Để xác định xem điện cực pH có bị lỗi hay không, ta thực hiện các bước sau:

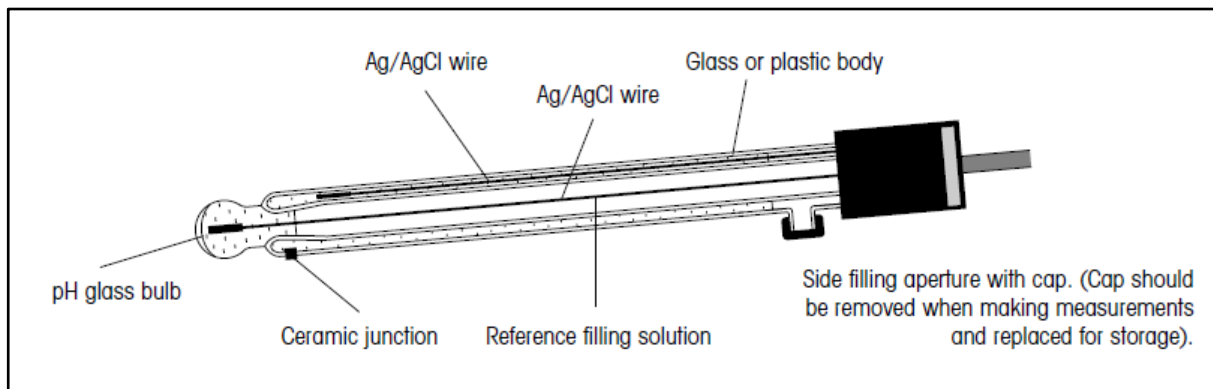
- Với đồng hồ đặt ở chế độ đọc mV tuyệt, nhúng điện cực pH vào dung dịch tham chiếu hoạt động, trong đệm pH = 7.
- Việc đọc phải là $0 \text{ mV} \pm 30 \text{ mV}$ với tham chiếu Ag / AgCl. (Điều này gọi là hiệu chỉnh 0).
- Hạ các điện cực xuống dung dịch đệm có pH = 4 hoặc pH = 10 và đo, nên lớn hơn 150 mV so với lúc 0.

Nếu điện cực đáp ứng bên ngoài phép thử này, hãy làm sạch điện cực như sau:

- Vệ sinh màng bằng bông gòn ngâm trong axeton hoặc dung dịch xà phòng. Không nên sử dụng Acetone trên các vỏ điện cực bằng nhựa.
- Ngâm màng trong 0,1 M HCl qua đêm.
- Nếu các phép đo được thực hiện trong các mẫu chứa protein, loại bỏ protein bằng cách ngâm điện cực trong dung dịch 0,1 M HCl + pepsin.
- Ngâm điện cực trong dung dịch tái sinh amoni bifluoride.

Nếu tất cả các bước trên đều làm cho tín hiệu thu bị nhiễu thì nên thay thế điện cực mới.

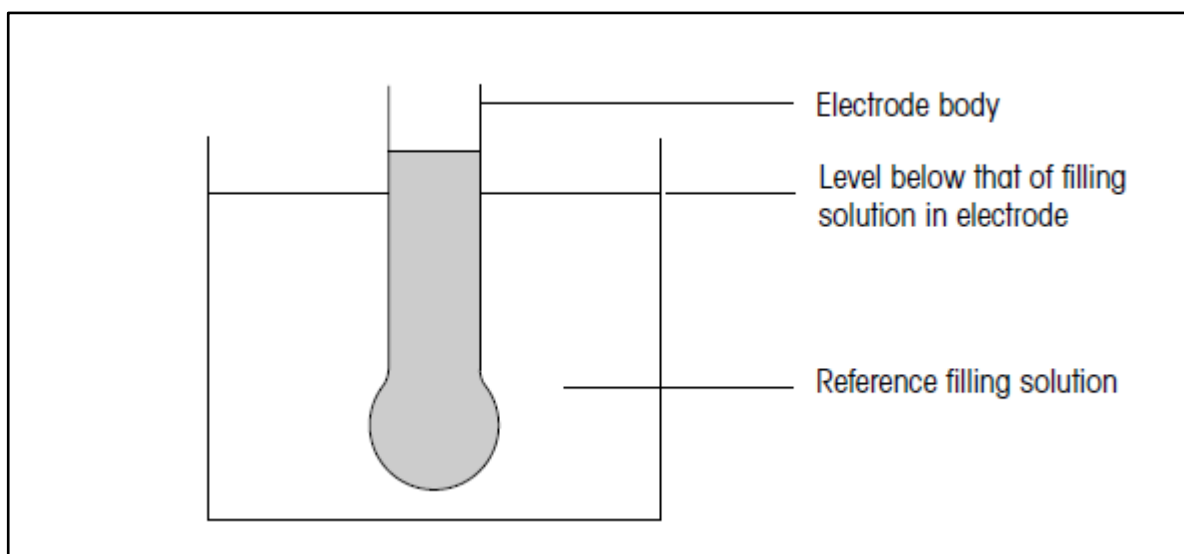
3.2.3. Điện cực kết hợp(Combination electrode)



Hình 14: Điện cực kết hợp

Nếu nghi ngờ một điện cực kết hợp bị lỗi, cần thử một hỗn hợp các bước được mô tả để kiểm tra điện cực pH và điện cực tham chiếu. Thông thường, tham chiếu có lỗi và quy trình tham chiếu phải được thử trước. Nếu việc kiểm tra này không mang lại hiệu quả thì các tốt nhất nên thay điện cực mới.

Dung dịch bên trong điện cực phải được làm đầy, cao hơn mức dung dịch tham chiếu được chứa đựng trong cốc ít nhất 15mm.



Hình 15: Electrode storage

Để lưu trữ lâu dài hơn, điện cực phải chứa đầy dung dịch, nên được thay thế thường xuyên và khẩu độ bên được đóng lại.

3.3. Các nguồn lỗi khác

- Dung dịch đệm (Buffers)

Các trường hợp liên quan đến sai lệch ở bộ đệm là : đọc số liệu không chính xác hoặc không hiệu chỉnh giữa 2 điểm.

- Operator

Các trường hợp sai lệch liên quan đến operator thường là: đọc ngoại vi, xử lý nhiễu, không hiệu chuẩn giữa 2 điểm, bù nhiệt độ, đọc số liệu không chính xác.

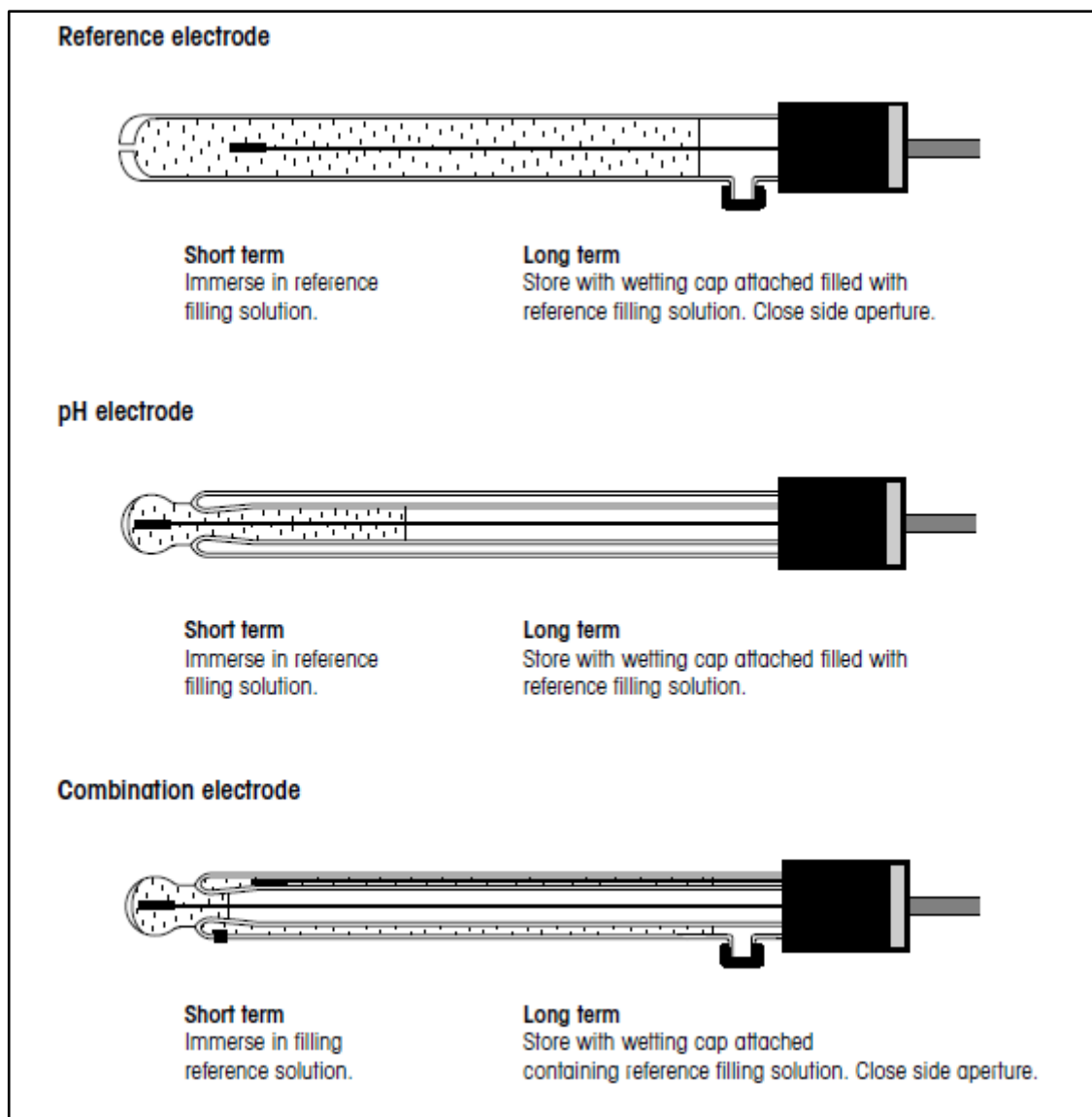
Cách kiểm tra và sửa các lỗi của operator phổ biến:

- Đảm bảo rằng thiết bị được cấp nguồn và nối đất đúng.
- Đảm bảo rằng các điện cực được cắm vào các đầu nối thích hợp và được đặt chắc chắn.
- Đảm bảo rằng việc hiệu chuẩn của đồng hồ đo theo thang đó chính xác.
- Đảm bảo rằng đồng hồ đo được hiệu chỉnh đến bộ đệm thực tế cần thiết và bộ đệm chưa được đảo ngược.
- Kiểm tra xem điện cực tham chiếu được lấp đầy với các dung dịch làm đầy chưa.

Trước khi tiến hành đo cần kiểm tra nắp đầy và khẩu độ làm đầy bên đã được đóng hay chưa. Rửa sạch điện cực trước khi đo một bộ đệm hoặc mẫu khác.

Electrode storage

Bảo quản điện cực



Hình 16: Electrodes storage

CHƯƠNG 4

LÝ THUYẾT ĐIỆN HÓA

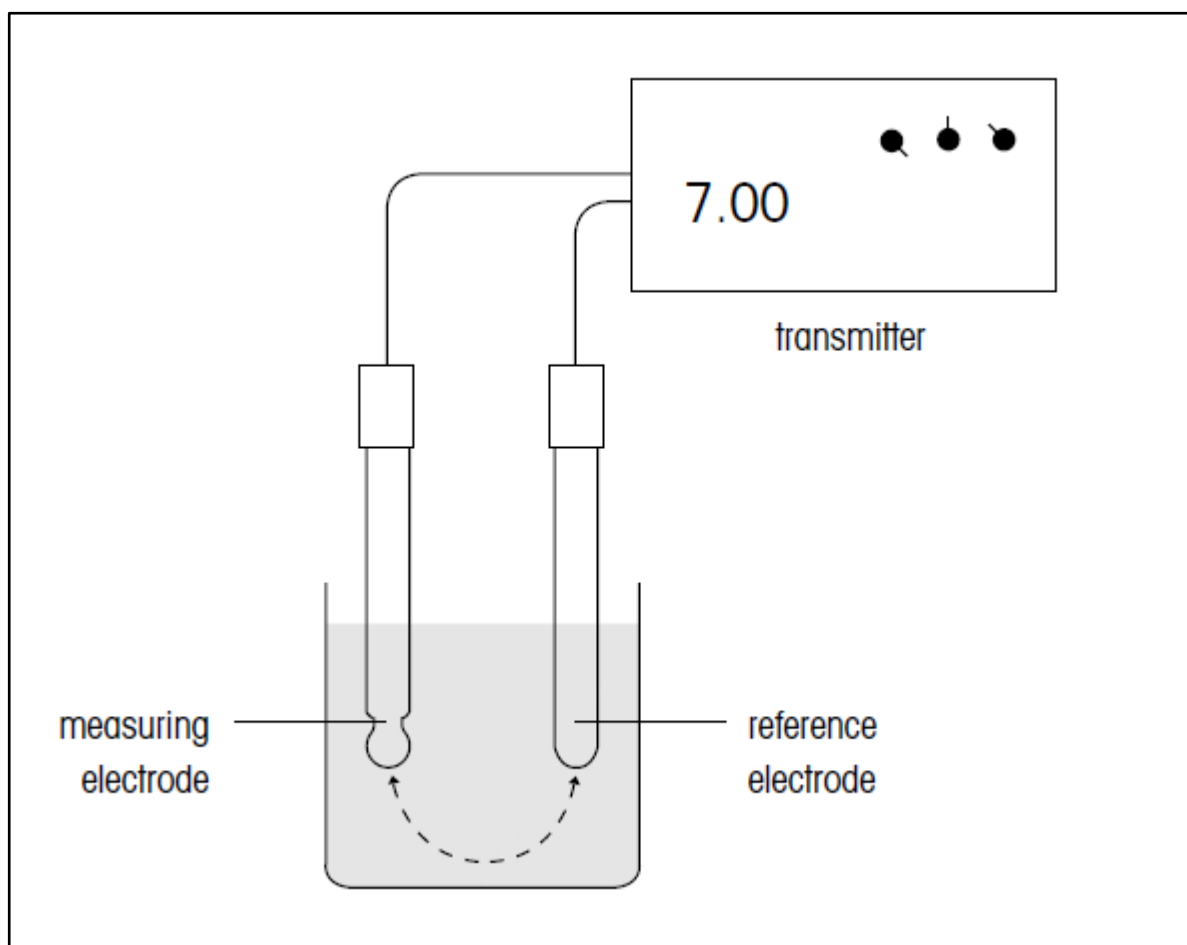
SECTION 4 Electrochemistry theory

Trong các phần trước, các khía cạnh thực tế của các phép đo pH đã được thảo luận. Chương này sẽ chủ yếu giải quyết nền tảng lý thuyết về đo pH và cũng giải thích các phương trình toán học chính của nó.

The theory of potentiometric measurements (Nernst Equation)

4.1. Lý thuyết về phép đo chiết áp (phương trình Nernst)

Đo pH là phép đo chiết áp (nghĩa là đo lường điện thế). Điện thế của điện cực đo (ví dụ điện cực pH) được đo so với điện cực tham chiếu.



Hình 17: Nguyên tắc của phép đo điện

Hai hoặc nhiều dây dẫn kim loại được kết nối với nhau thông qua một hoặc nhiều chất điện phân tạo thành một chuỗi điện. Một thiết bị đo có điện trở đầu và cao có thể kết nối hai dây dẫn (điện cực) và cho phép đo được điện thế chuỗi E. Phương pháp đo này không làm thay đổi thành phần hóa học của dung dịch đo.

Điện thế chuỗi đo được E bao gồm một số thành phần:

$$\begin{array}{c}
 \text{Metal A / Electrolyte 1 // Electrolyte 2 / Metal B} \\
 \hline
 E = E' + E'' + E'''
 \end{array}$$

Trong đó:

E' : Điện thế của điện cực đo

E'' : Điện thế khuếch tán

E''' : Điện thế của điện cực tham chiếu

E' phụ thuộc vào nồng độ dung dịch (C) hoặc hoạt độ (a) của ion đo được.

Liên kết toán học giữa hoạt độ(độ linh động của ion) và điện thế được xác định bởi Nernst:

$$E_{Ag+} = E_{0Ag} + 2.3 \frac{RT}{nF} \cdot \log a_{Ag+}$$

Trong đó:

E_{Ag+} : Điện thế của điện cực bạc

E_{0Ag} : Điện thế trong điều kiện tiêu chuẩn ($a_{Ag+} = 1.0$)

R: Hằng số khí

T: Nhiệt độ tuyệt đối (Kelvin)

F: Hằng số Faraday

n: Điện tích trao đổi (điện cực bạc: $n = 1$)

a_{Ag+} : Hoạt động của các ion bạc

Để có thể so sánh điện thế điện cực của các điện cực khác nhau, điện cực hydro tiêu chuẩn (SHE) được xem như một điện cực tham chiếu phổ biến nhất. Điện thế của SHE định nghĩa bằng 0 ở mọi nhiệt độ. SHE bao gồm một tấm bạch kim platinized, được ngâm trong dung dịch $a_{H^+} = 1.0$ và được bao quanh bởi khí hydro.

Để tính toán điện thế điện cực của điện cực đo E' , tất cả các thành phần đo lường khác của điện thế chuỗi E phải không đổi.

Potential of the pH measuring system

4.2. Điện thế của hệ thống đo pH

4.2.1. Điện cực pH (pH electrode)

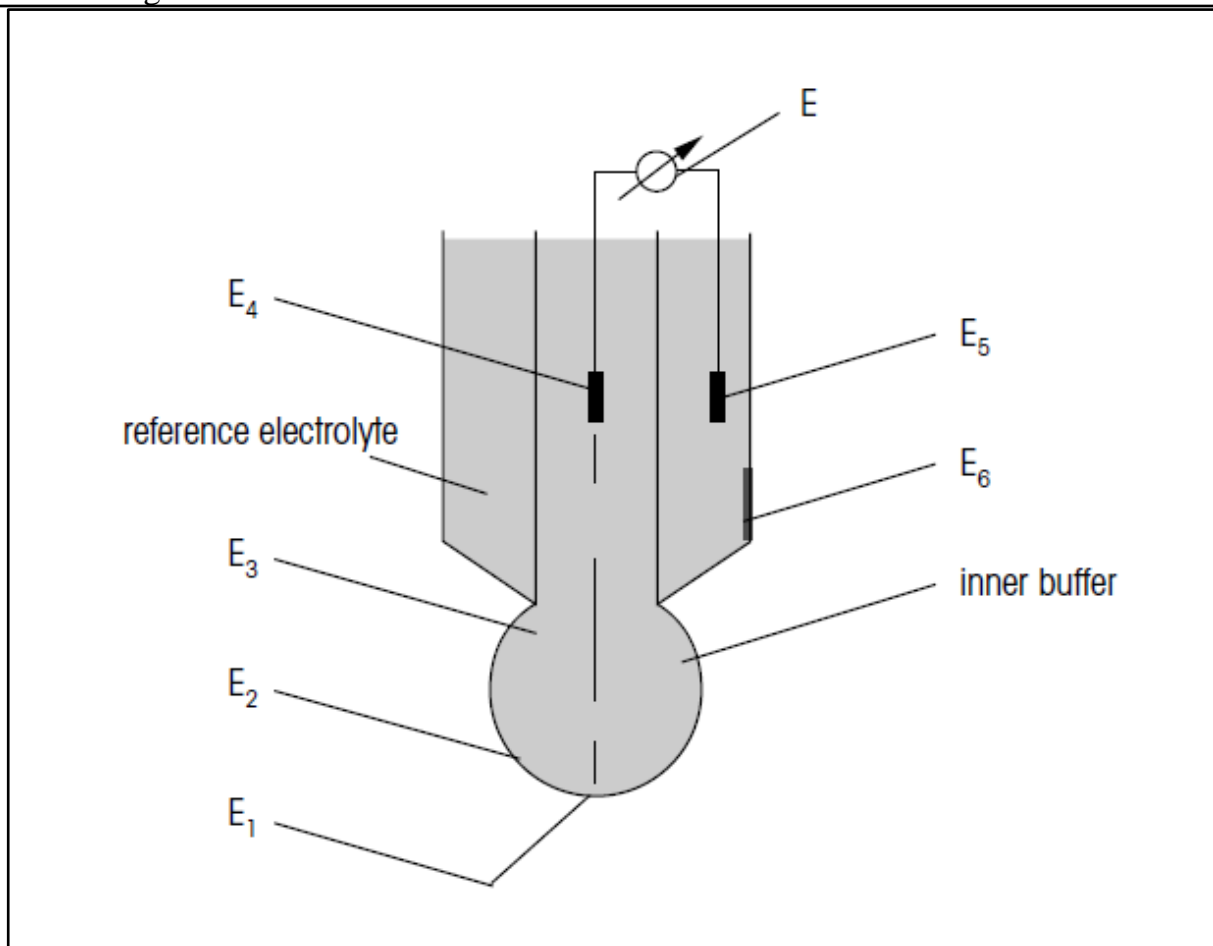
Như đã thảo luận ở trên, điện thế giữa điện cực thủy tinh pH và điện cực tham chiếu được xác định bằng phương trình Nernst, như sau cho phép đo pH:

$$E = E^0 + \frac{2.3 RT}{F} \cdot \log a_{H^+}$$

E^0 là điện thế chuẩn tại $a_{H^+} = 1 \text{ mol / L}$. Hệ số $2,3 RT / F$ được tóm tắt là điện thế Nernst (E_N) và giống với sự thay đổi về điện thế trên mỗi đơn vị pH. Giá trị của E_N phụ thuộc vào nhiệt độ tuyệt đối T Kelvin. (E_N thường được gọi là hệ số độ dốc)

Temperature	E_N Value (mV)
0 °C	$E_N = 54.2 \text{ mV}$
25 °C	$E_N = 59.2 \text{ mV}$
50 °C	$E_N = 64.1 \text{ mV}$

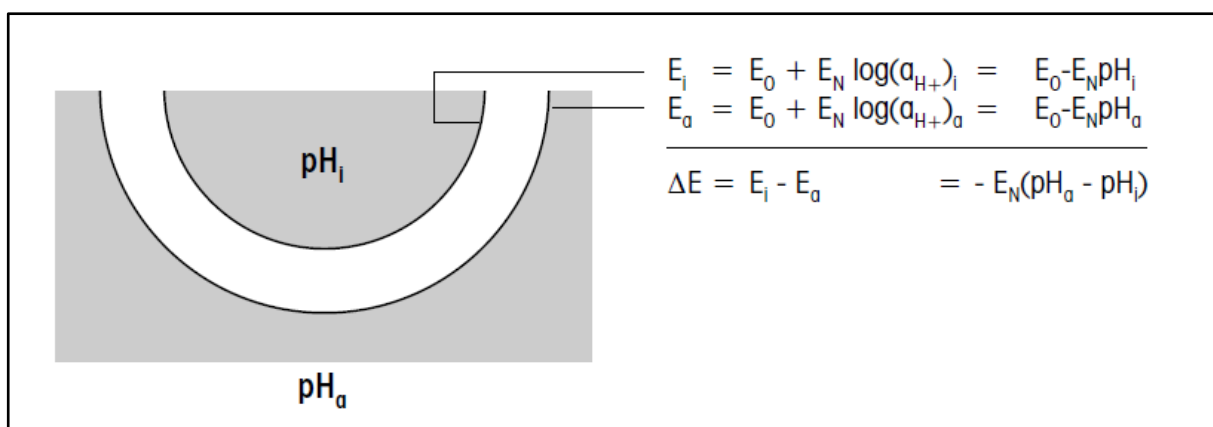
Điện áp chuỗi đo được E bao gồm một số điện thế được thể hiện trong hình 18



Hình 18: Các điện thế khác nhau trong một điện cực kết hợp

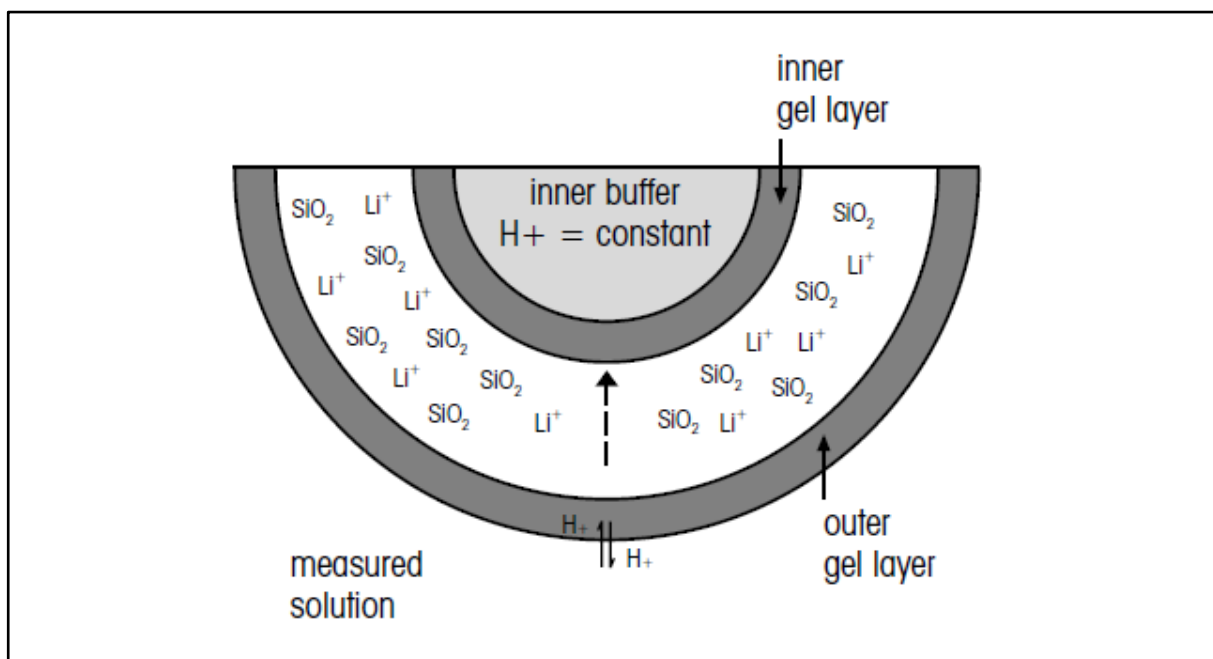
Để đo điện thế E_1 và xác định giá trị pH của dung dịch cần đo thì tất cả các điện thế đơn khác E_2, E_3, E_4, E_5, E_6 phải không đổi.

Hình 19 cho thấy rằng ΔE là 0 khi giá trị pH bên trong bằng với giá trị pH bên ngoài. Điện thế chênh lệch được định nghĩa là điện thế không đối xứng (E_2). Phương trình Nernst cũng cho thấy rằng điểm zero của điện cực thủy tinh được xác định bởi giá trị pH của bộ đệm bên trong.



Hình 19: Một mô hình thể hiện pH ở màng thủy tinh

Để giải thích hiện tượng phát sinh điện thế ở màng thủy tinh của điện cực pH, kiến thức về cấu trúc của “lớp gel” là rất quan trọng. Hiện tượng này có thể được giải thích thông qua mô hình sau đây.



Hình 20: Mặt cắt ngang qua màng kính(membrane)

Một trạng thái cân bằng nhiệt động lực học của ion hydro phát sinh tại ranh giới giữa dung dịch đo và lớp gel bên ngoài. Nếu hoạt động (độ linh động) của các ion hydro khác nhau trong hai pha, ion hydro sẽ di chuyển hay khuếch tán. Điều này dẫn đến một sự tích điện ở lớp pha, ngăn cản bất kỳ sự vận chuyển H^+ nào khác.

Điện thế thu được là nguyên nhân của độ linh động ion hydro khác nhau trong dung dịch và trong lớp gel:

$$E_1 = \frac{2.3 RT}{F} \log \frac{(a_{H^+})_{\text{solution}}}{(a_{H^+})_{\text{outer gel layer}}}$$

Số lượng các ion hydro trong lớp gel được đưa ra bởi axit silicat của màng thủy tinh và có thể được coi là một hằng số và độc lập với dung dịch đo.

Điện thế bên ngoài lớp gel được truyền đến bên trong của màng thủy tinh bằng các ion Li^+ được tìm thấy trong màng thủy tinh, nơi có điện thế ranh giới khác nhau giữa các pha phát.

$$E_3 = \frac{2.3 RT}{F} \cdot \log \frac{(a_{\text{H}^+})_{\text{inner buffer}}}{(a_{\text{H}^+})_{\text{inner gel layer}}}$$

Điện áp màng tổng bằng sự chênh lệch của hai điện thế biên pha E1 và E3:

$$E = \frac{2.3 RT}{F} \log \frac{(a_{\text{H}^+})_{\text{solution}}}{(a_{\text{H}^+})_{\text{outer gel layer}}} \cdot \frac{(a_{\text{H}^+})_{\text{inner gel layer}}}{(a_{\text{H}^+})_{\text{inner buffer}}}$$

Khi độ linh động của ion H^+ giống hệt nhau trong hai lớp gel (trường hợp lý tưởng) và hoạt động H^+ của chất điện phân nội được giữ không đổi, phương trình sau là đúng:

$$E = \text{constant} + \frac{2.3 RT}{F} \log (a_{\text{H}^+})_{\text{solution}}$$

4.2.2. Điện cực tham chiếu

Đối với việc xác định pH thì điện cực tham chiếu cũng đóng vai trò quan trọng trong hệ thống. Để đạt được một điện thế độc lập với dung dịch đo, các yêu cầu được đề cập trong phần một phải được đáp ứng.

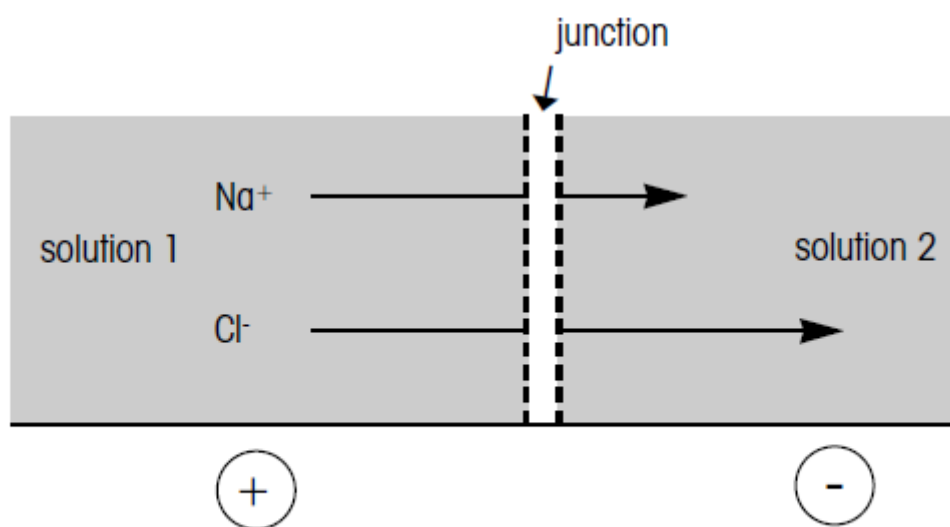
Trong số các điện cực tham chiếu khác nhau, điện cực Ag / AgCl được sử dụng phổ biến nhất. So với điện cực calomel, điện cực Ag / AgCl có thể sử dụng ngay cả ở nhiệt độ cao và cho đáp ứng nhanh hơn. Một ưu điểm nữa là điện cực Ag / AgCl có hệ số nhiệt độ tương đối nhỏ chủ yếu phụ thuộc vào nồng độ clorua của chất điện phân tham chiếu.

Đường giao nhau là một phần quan trọng của chuỗi đo lường vì có điện áp khuếch tán E_{diff} (xem phương trình). E_{diff} là một phần của điện áp trong một chuỗi đo lường. Các giá trị pH của các giải pháp đo khác nhau có thể được so sánh nếu điện áp khuếch tán giống hệt nhau trong tất cả các giải pháp. Trong thực tế, điều này không phải luôn luôn như vậy, tuy nhiên, có thể giữ E_{diff} nhỏ và constant.

Vận tốc di chuyển của các ion được xác định bởi điện tích và kích thước của chúng. Kích thước của một ion được xác định bởi lớp hydrat hóa của nó. Tất cả các ion trong dung dịch nước đều được bao quanh bởi lớp phủ như vậy. Do đó, ion lithium nhỏ nhưng có lớp hydrat hóa cao nên di chuyển chậm hơn ion kali lớn hơn nhiều. Chỉ có các ion hydro và hydroxit di chuyển theo một cơ chế hoàn toàn khác. Điều này giải thích tính di động ion cao hơn nhiều của H^+ và OH^- so với tất cả các ion khác.

Ionic mobilities (in $\text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$) at 25°C

H^+	36.25×10^{-4}	OH^-	20.64×10^{-4}
Li^+	4.01	F^-	5.74
Na^+	5.19	Cl^-	7.91
K^+	7.62	NO_3^-	7.41
NH_4^+	7.62	Acetate	4.24



Hình 21: Xây dựng điện áp khuếch tán như là kết quả của sự khác biệt trong tính di động (linh động) ion của ion Cl^- và Na^+ (Cl^- ion di chuyển nhanh hơn hay linh động hơn ion Na^+).

Ví dụ, nếu ion natri và clorua khuếch tán thông qua một đường giao nhau từ dung dịch 1 vào dung dịch 2, thì sự tách điện tích xảy ra vì Cl^- di chuyển nhanh hơn nhiều so với Na^+ .

Sự phân tách điện tích này gây ra một điện thế khuếch tán chống lại sự di chuyển của các điện tích. Điều này dẫn đến một trạng thái cân bằng động trong một khoảng thời gian. Đây là lý do tại sao đường giao nhau cũng chịu trách nhiệm về thời gian đáp ứng của điện cực. Vì vậy, thời gian đáp ứng ngắn khi tiếp giáp có độ xấp cao và dòng điện phân mạnh.

Về nguyên tắc, có thể tính được điện thế khuếch tán chính xác nếu biết được độ linh động ion trong lớp chuyển tiếp giữa chất điện phân tham chiếu và dung dịch đo. Vì đây không phải là trường hợp đó, người ta phải sử dụng một công thức xấp xỉ như phương trình Henderson.

$$E_{\text{diff}} = - \frac{(E_1 - V_1) - (E_2 - V_2)}{(E'_1 + V'_1) - (E'_2 + V'_2)} \frac{RT}{F} \ln \frac{E'_1 + V'_1}{E'_2 + V'_2}$$

Trong đó:

$$E_1 = \sum (c^+ \cdot v^+)$$

$$V_1 = \sum (c^- \cdot v^-)$$

$$E'_1 = \sum (c^+ \cdot v^+ \cdot z^+)$$

$$V'_1 = \sum (c^- \cdot v^- \cdot z^-)$$

$$c = \text{ion concentration} \quad (\text{Nồng độ ion})$$

$$v = \text{ion mobility} \quad (\text{tính di động của ion})$$

$$z = \text{ion charge} \quad (\text{điện tích ion})$$

Các chỉ số 1 và 2 đề cập đến dung dịch đo và chất điện phân tham chiếu tương ứng. Phương trình cho thấy điện thế khuếch tán tăng lên khi tính di động của cation và anion rất khác nhau. Điều này đặc biệt đúng với các dung dịch có tính axit mạnh.

Nếu một trong hai dung dịch rất loãng, thì khả năng khuếch tán cũng tăng lên. Tuy nhiên, khả năng khuếch tán giảm nếu chất điện phân tham chiếu là một dung dịch đặc và đẳng tính (tính di động ngang bằng của anion và cation). Đây là trường hợp sử dụng dung dịch điện phân tham chiếu phổ biến nhất là KCl và KNO₃. Ở các giá trị pH cao, điện thế khuếch tán là đáng kể ngay cả với các chất điện phân tham chiếu lý tưởng.

Example:

$$\text{KCl sat./1 mol/l HCl} \quad (25^\circ\text{C}) \quad E_{\text{diff}} = + 14.1 \text{ mV} \\ (0.238 \text{ pH units})$$

$$\text{KCl sat./1 mol/l NaOH} \quad (25^\circ\text{C}) \quad E_{\text{diff}} = - 8.6 \text{ mV} \\ (0.145 \text{ pH units})$$

Trong các dung dịch có tính axit mạnh với độ lệch pH nhỏ, nên sử dụng chất điện phân tham chiếu có giá trị pH thấp. Với điện thế khuếch tán cao, điện thế tổng phụ thuộc vào tốc độ khuấy của dung dịch. Các lớp tiếp giáp bị bắn, hỏng cũng có thể dẫn đến điện áp khuếch tán cao.

4.2.3. Định nghĩa của giá trị pH (Definition of the pH value)

Theo Sørensen độ pH được định nghĩa là logarit âm (cơ số 10) của nồng độ ion H^+ , tức là:

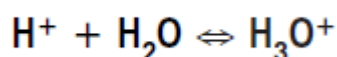
$$pH = -\log [H^+]$$

Nếu nồng độ ion H^+ thay đổi theo hệ số mười, giá trị pH thay đổi một đơn vị. Điều này minh họa tầm quan trọng của việc đo lường giá trị pH đến một phần mười của một đơn vị (hoặc thậm chí là một phần trăm của một đơn vị trong các trường hợp quan trọng).

Định nghĩa về giá trị pH này chỉ đủ chính xác cho các dung dịch pha loãng, vì chỉ sau đó là nồng độ và hoạt tính của dung dịch bằng nhau.

Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp, hệ số hoạt động rất nhỏ (hệ số hoạt động của ion Hydro hay độ linh động của ion Hydro không thể đo được trong thực tế). Để khắc phục những khó khăn này, giá trị pH của một số dung dịch đệm là sự trợ giúp đặc biệt về mặt lý thuyết để có mối liên hệ, xác định chính xác các chỉ số. Công việc này chủ yếu được thực hiện bởi Bates tại National Bureau of Standards ở Hoa Kỳ, đó là lý do tại sao các bộ đệm này còn được gọi là bộ đệm NBS.

Người ta thường nói đến ion H^+ liên quan đến giá trị pH, mặc dù thuật ngữ chính xác là ion hydronium (oxonium) (H_3O^+):



Ion hiđrô thường tồn tại ở dạng liên kết đó:

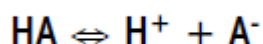
$$\frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}} = \text{constant}$$

$$a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_w = 10^{-14} \text{ (mol/L)}$$

Buffer solutions

4.3. Dung dịch đệm

Hiệu quả của dung dịch đệm phụ thuộc vào thực tế là các axit yếu chỉ phân tách một phần, gây ra phản ứng cân bằng sau:



Các anion A^- hoạt động như một bazơ, vì nó có thể rút proton ra khỏi hệ thống.

Tuy nhiên, acid HA cung cấp hệ thống với các proton H^+ .

Một dung dịch đệm trong trạng thái cân bằng của nó có một mặt đủ anion (A^-) để lấy proton được thêm vào hệ thống và mặt khác đủ axit phân tách có sẵn để thay thế bất kỳ proton nào rút khỏi hệ thống.

Nói cách khác, HA đóng vai trò như một chất cho H^+ và A^- cũng đồng thời là chất nhận H^+ . Một dung dịch đệm là tốt nhất khi nó chứa nhiều H^+ để cho cũng như H^+ nhận.

Hằng số cân bằng cho một axit phân ly như sau:

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

$$\frac{1}{H^+} = \frac{1}{K_s} \cdot \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Trong đó K_s biểu diễn hằng số phân ly của axit.

Trong trường hợp của một axit không hòa tan hoàn toàn, K_s không bằng 1.

Lấy log của cả hai bên:

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

Mà:

$$\log \frac{1}{[H^+]} = -\log [H^+] = \text{pH}$$

Từ phương trình Sørensen:

$$\log \frac{1}{K_s} = -\log K_s = \text{p}K_s$$

Vì thế:

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Dung lượng đệm mạnh nhất khi giá trị pH tương ứng với log âm của hằng số phân ly, tức là khi:

$$\text{pH} = \text{p}K_s$$

Example:

What pH value does a solution containing 0.1 mol acetic acid and 0.2 mol acetate have? pK_s value of acetic acid is 4.8

$$pH = 4.8 + \log \frac{0.2}{0.1} = 4.8 + \log 2$$

$$pH = 4.8 + 0.3 = 5.1$$

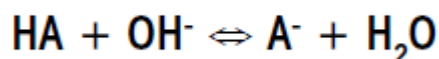
Dung dịch phù hợp như một dung dịch đệm phụ thuộc vào một số yếu tố như khả năng đệm và ảnh hưởng của nhiệt độ, cũng như thay đổi giá trị pH do pha loãng.

4.3.1. Buffer capacity

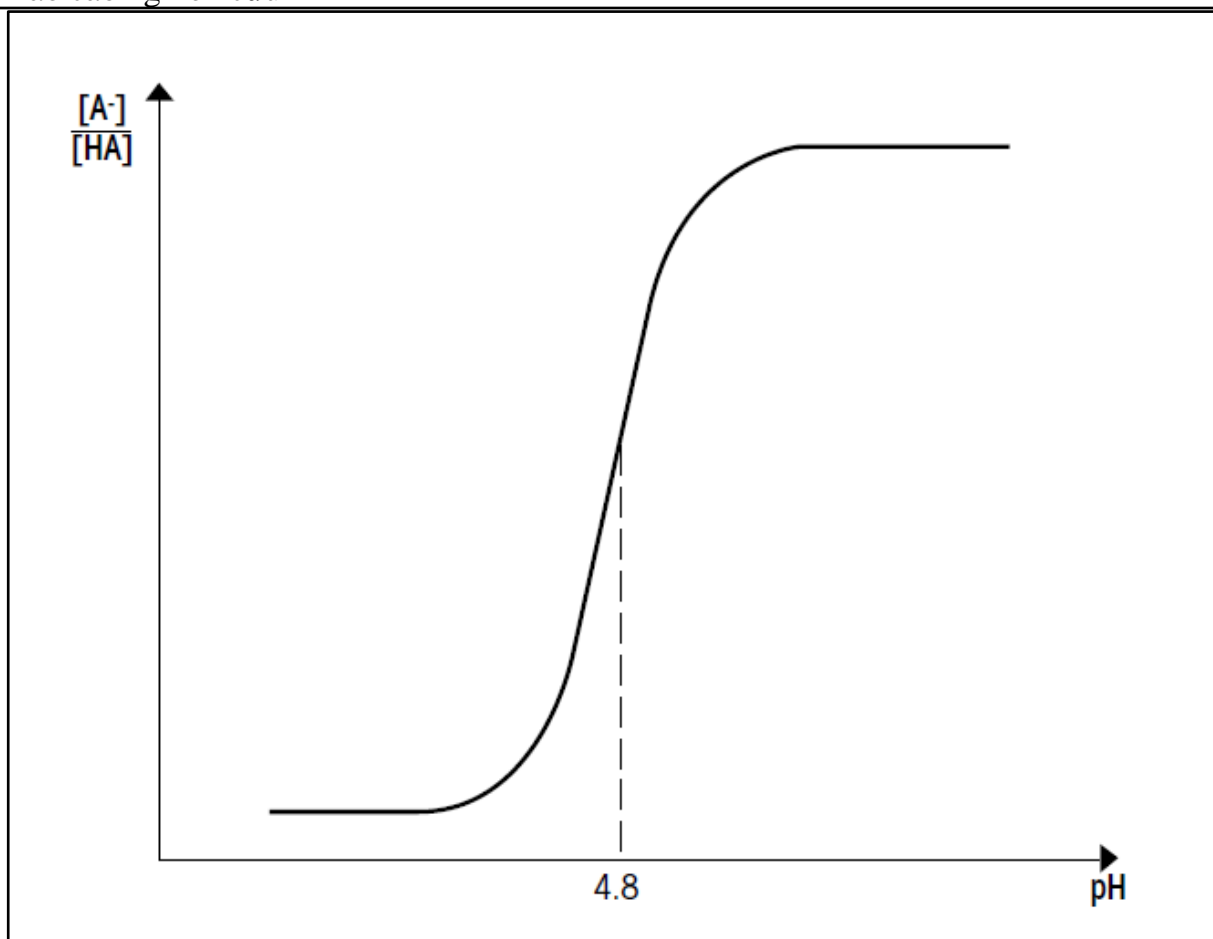
Dung lượng đệm(The buffer capacity) là khả năng của dung dịch để duy trì giá trị pH của nó ngay cả sau khi thêm axit hoặc bazơ mạnh.

Dung lượng đệm của axit hoặc bazơ yếu được giới hạn ở $pH = pK_s \pm 1$, nhờ đó dung tích đệm lớn nhất là khi $pH = pK_s$.

Ví dụ, nếu các ion OH^- được thêm vào dung dịch axit axetic (HA), thì trạng thái cân bằng sau sẽ xuất hiện:



Giá trị pH phụ thuộc vào các ion OH^- được thêm vào như hình 22 đại diện cho một đường chuẩn độ.



Hình 22: đường chuẩn độ

Đường cong này cho thấy rõ ràng một điểm uốn ở pH 4,8, tương ứng với giá trị pK_S của axit axetic. Tại giá trị pH này, một lượng axit hoặc bazơ đậm đặc cần thiết để thay đổi giá trị đó.

4.3.2. Pha loãng(Dilution value) ΔpH

Giá trị pha loãng cho biết giá trị pH thay đổi khi dung dịch đậm được pha loãng với một lượng nước cất.

Giá trị pha loãng dương có nghĩa là độ pH sẽ tăng lên, giá trị pha loãng âm sẽ giảm khi tăng dung dịch nước.

4.3.3. Dung dịch đậm chuẩn (Standard buffer solution)

Các dung dịch đậm của National Bureau of Standards (NBS) là cơ sở của thang đo pH thực tế và được chấp nhận bởi DIN 19266. Chúng nên được sử dụng làm tiêu chuẩn cho các phép đo chính xác và trong sản xuất các dung dịch đậm kỹ thuật.

4.3.4. ảnh hưởng nhiệt độ (Temperature effect) $\Delta\text{pH}/\Delta T$

Do hoạt động của ion H^+ phụ thuộc vào nhiệt độ nên nhiệt độ cũng ảnh hưởng đến giá trị pH.

Hệ số nhiệt độ biểu thị những thay đổi của giá trị pH trên $^{\circ}\text{C}$. Như thể hiện trong bảng 4, dung dịch đệm canxi hydroxit $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ có hệ số nhiệt độ cao là 0,033 đơn vị pH trên $^{\circ}\text{C}$, tức là khi nhiệt độ tăng 1°C , giá trị pH giảm 0,033 đơn vị pH.

Composition of the solution (molality)	pH at 25 $^{\circ}\text{C}$	Temperature range ($^{\circ}\text{C}$)	Dilution value ΔpH	Buffer capacity β	Temperature coefficient $\Delta\text{pH}/\Delta t$
primary					
KH Tartrate (sat. at 25 $^{\circ}\text{C}$)	3.557	25 - 95	—	—	—
0.05 M citrate ($\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)	3.776	0 - 50	+0.024	0.034	-0.0022
0.05 M phthalate ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)	4.008	0 - 95	+0.052	0.016	+0.0012
0.025 M KH_2PO_4 + 0.025 M Na_2HPO_4	6.865	0 - 95	+0.080	0.029	-0.0028
0.008695 M KH_2PO_4 + 0.03043 M Na_2HPO_4	7.413	0 - 50	+0.07	0.16	-0.0028
0.01 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	9.180	0 - 95	+0.01	0.020	-0.0082
0.025 M NaHCO_3 + 0.025 M Na_2CO_3	10.012	0 - 50	+0.079	0.029	-0.0096
secondary					
0.05 M $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	1.679	0 - 95	—	—	—
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (sat. at 25 $^{\circ}\text{C}$)	12.454	0 - 60	-0.28	0.09	-0.033

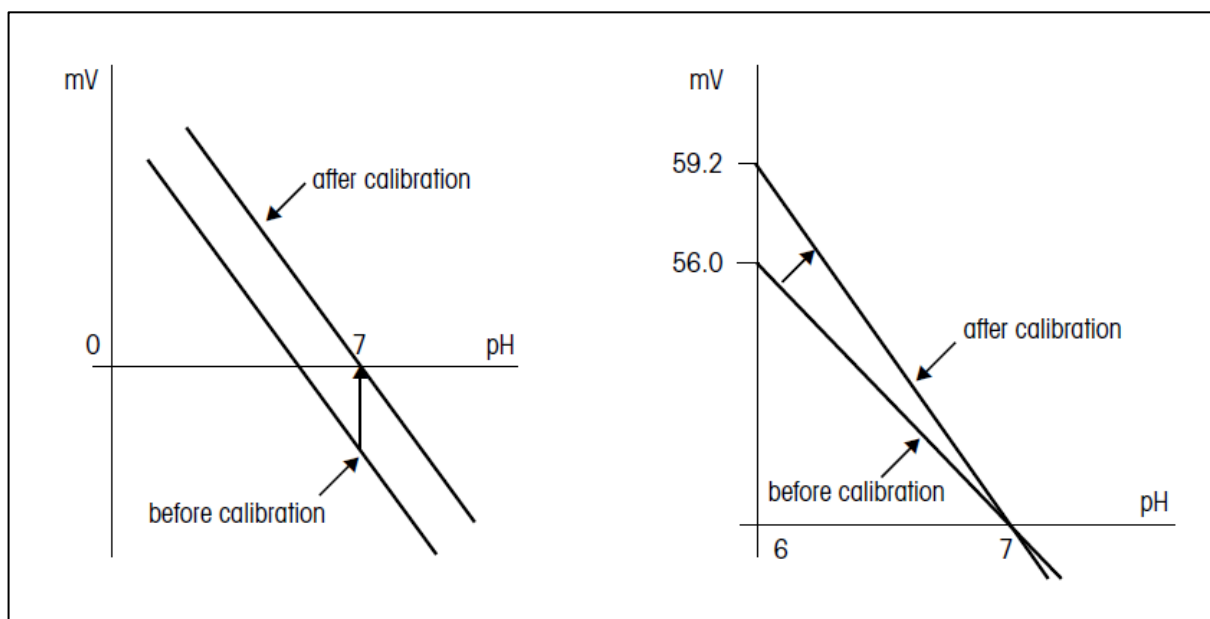
Bảng 4: Bộ đệm

Calibration

4.4. Hiệu chuẩn (Calibration)

Với hiệu chuẩn hai điểm, máy phát pH được kết hợp với cả điểm zero và độ dốc (mV / pH) của điện cực.

Hiệu chuẩn điểm zero và độ dốc phải được thực hiện để bù cho bất kỳ độ lệch nào so với các giá trị lý tưởng. Như đã đề cập trước đây, những sai lệch này có thể xảy ra do trường hợp không lý tưởng của các nguồn điện thế khác nhau. Dung dịch đệm có giá trị pH là 7.0 tương ứng với điểm zero của hầu hết các điện cực thủy tinh và đặc biệt dành cho hiệu chuẩn điểm zero. Trong hầu hết các trường hợp, các dung dịch đệm pH 4 hoặc pH 10 (hoặc 9.2) được khuyến cáo để điều chỉnh độ dốc.



Hình 23: Bù trừ điểm 0 (bên trái) và bù dốc ở $T = 25^{\circ}\text{C}$ (phải)

Relationship between pH value and temperature

4.5. Mối quan hệ giữa giá trị pH và nhiệt độ (Relationship between pH value and temperature)

Nhiệt độ ảnh hưởng đến cả hai điện thế riêng lẻ (E1 đến E6), cũng như hoạt động ion. Điều này dẫn đến hai ảnh hưởng chính trên độ dốc và giao điểm đẳng nhiệt.

Độ dốc phụ thuộc vào nhiệt độ và có thể được bù cho. Giao điểm đẳng nhiệt phụ thuộc vào trạng thái của các điện thế riêng lẻ E1 đến E6 và là đặc trưng cho mọi điện cực (xem hình 25). Một điện cực là lý tưởng nếu các đường hiệu chuẩn của các nhiệt độ khác nhau giao nhau tại điểm zero của điện cực (pH 7/0 mV), và nếu nó có độ dốc theo Nernst thì độ dốc luôn luôn tỷ lệ thuận với nhiệt độ tuyệt đối.

Để giải thích tốt hơn mối liên hệ giữa nhiệt độ và độ dốc, chúng ta có thể bắt đầu với một dạng đơn giản của phương trình Nernst:

$$E = E_0 + S \log a_{H^+}$$

Trong đó:

$$S = \text{dốc} = 2,3 RT / F \text{ (R và F là hằng số)}$$

Tuy nhiên, giá trị pH được xác định bởi Sörensen là $-\log a_{H^+}$, do đó:

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

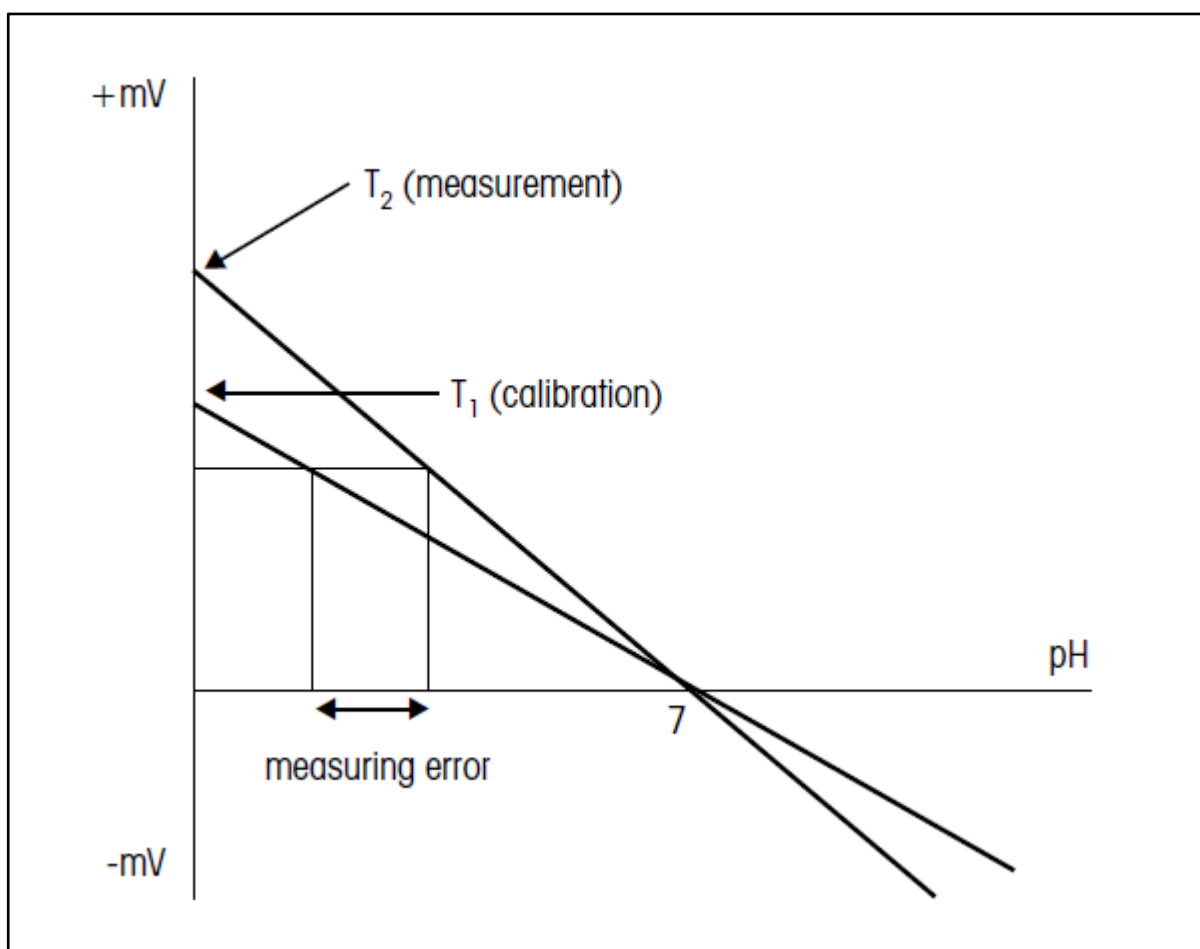
ΔpH = Độ chênh lệch pH giữa dung dịch đệm bên trong và dung dịch đo được

Do đó, độ dốc thay đổi trực tiếp với nhiệt độ (Kelvin). Đây là lý do tại sao điện cực luôn phải ở trạng thái cân bằng nhiệt với dung dịch đo được (hoặc dung dịch đệm) để thu được giá trị pH ổn định.

4.4.1. Sự cân bằng nhiệt độ (Temperature compensation)

Bộ bù nhiệt độ điều chỉnh cho các thay đổi của độ dốc được mô tả ở trên. Đồng hồ đo pH được trang bị bộ bù nhiệt độ bằng tay hoặc tự động.

Nếu bù nhiệt độ không được xem xét, lỗi sẽ xảy ra. Chúng sẽ trở thành một vấn đề nghiêm trọng với sự chênh lệch ngày càng tăng giữa nhiệt độ cố định và nhiệt độ thực. Sai số đo cũng làm tăng thêm giá trị pH của dung dịch đo được là từ pH 7 (xem hình 24).



Example: 0.001 mol/L HCl, pH 3
 Calibration at T_1 = 25 °C (= 298 K)
 Measurement at T_2 = 60 °C (= 333 K)
 $E(25\text{ °C}) = E_0 + E_N(25\text{ °C}) \text{ pH}$
 $E(60\text{ °C}) = E_0 + E_N(60\text{ °C}) \text{ pH}$
 E_N = Nernst potential

Whereby ΔpH is equal to the deviation from pH 7,
 i.e., in this example, 4 pH units.

Hence:

$$\begin{aligned}\text{Error} &= E(60\text{ °C}) - E(25\text{ °C}) \\ &= E_N(60\text{ °C})\Delta\text{pH} - E_N(25\text{ °C}) \Delta\text{pH}\end{aligned}$$

Error in pH units:

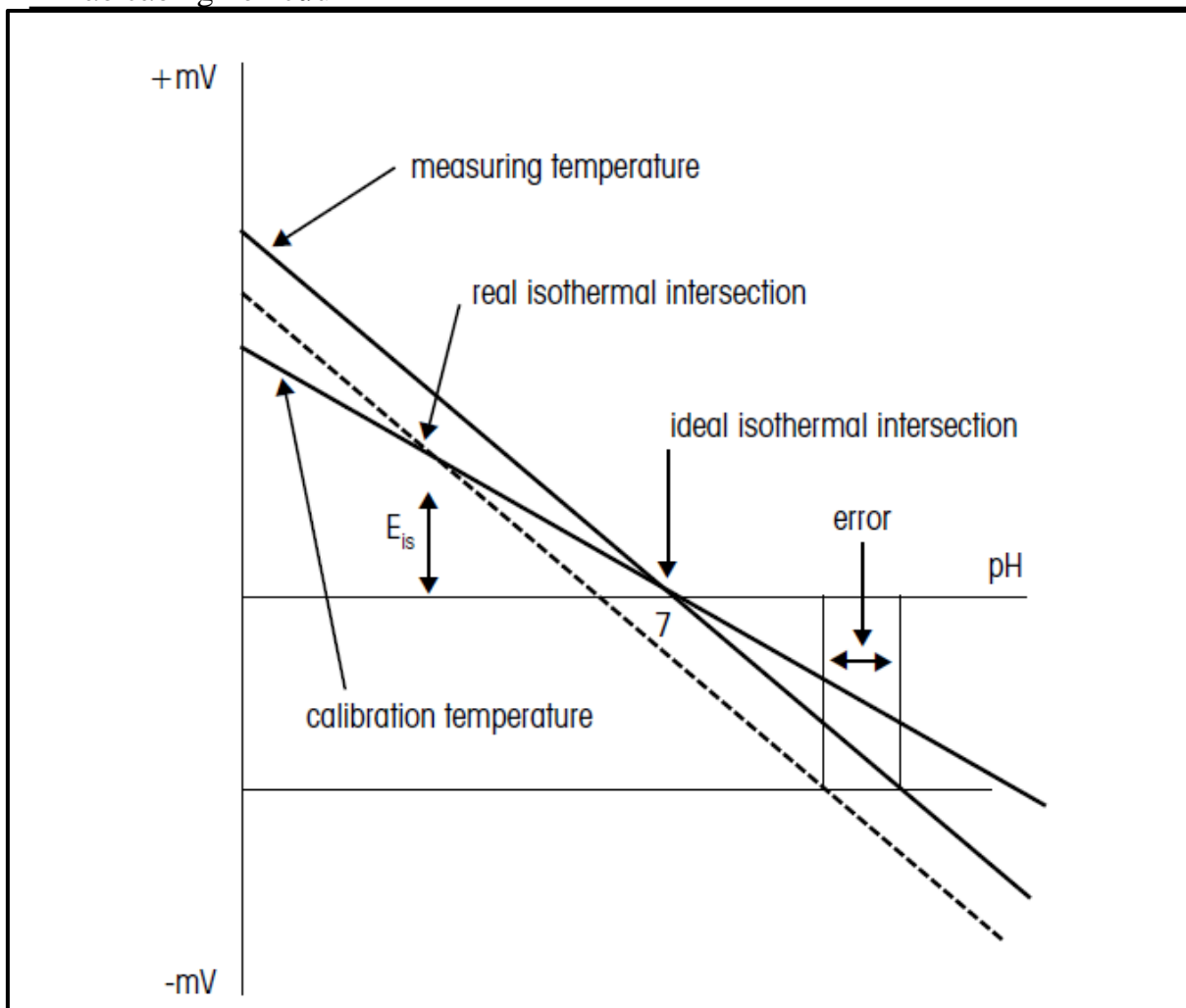
$$\begin{aligned}\frac{E(60\text{ °C}) - E(25\text{ °C})}{E_N(25\text{ °C})} &= \Delta\text{pH} \frac{E_N(60\text{ °C}) - E_N(25\text{ °C})}{E_N(25\text{ °C})} \\ &= 0.47 \text{ pH units (at } 25\text{ °C)}\end{aligned}$$

4.4.2. Hiệu ứng nhiệt độ khi E_{is} không bằng 0 mV

Để có thể thảo luận đầy đủ về lỗi này, chúng ta phải nhìn kỹ hơn tại giao lộ đẳng nhiệt E_{is} .

Giao điểm đẳng nhiệt E_{is} là điểm mà hai đường hiệu chuẩn được ghi lại ở các nhiệt độ khác nhau giao nhau. Trong thực tế, điểm này hiếm khi ở pH 7/0 mV (xem hình 25).

Điều này dẫn đến một lỗi mà nó lên khi tăng E_{is} - điện thế (điện thế tại giao lộ đẳng nhiệt) và nhiệt độ. Lỗi này phụ thuộc vào giá trị pH của dung dịch đo ở nhiệt độ xác định.



Hình 25: Giao lộ đẳng nhiệt

0.001 mol/L HCl, pH 3

Calibration at 25 °C

Measuring at 60 °C

$E_{is} = +50 \text{ mV}$

Slope = 100%

$$\text{Error (in pH units)} = \frac{E_{is}}{E_N(25^\circ\text{C})} - \frac{E_{is}}{E_N(60^\circ\text{C})} = 0.09 \text{ (@ } 25^\circ\text{C)}$$

4.4.3. Hiện tượng nhiệt độ cao hơn (Further temperature phenomena)

Ngoài các ảnh hưởng nhiệt độ được thảo luận ở trên thời gian đáp ứng của điện cực cũng bị ảnh hưởng bởi sự thay đổi nhiệt độ.

4.4.4. Hệ số nhiệt độ của dung dịch được đo (Temperature coefficient of the measured solution)

Hiện tượng này không phải là kết quả của hàm điện cực hoặc sự tương tác giữa điện cực và dung dịch đo được, mà là sự thay đổi pH thực mà không thể bù được dễ dàng.

Như đã thảo luận, hoạt động của ion H^+ phụ thuộc vào nhiệt độ. Trong nước tinh khiết, điểm trung hòa sẽ dịch chuyển 1,34 đơn vị pH từ 0 đến 100 °C do các ion phụ thuộc vào nhiệt độ. Một trường hợp tương tự được thể hiện bằng các axit và bazơ yếu, vì các hằng số phân ly của chúng cũng phụ thuộc vào nhiệt độ.

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

- Activity coefficient (γ) : độ linh động
- Acid constant : hằng số Acid

Kết luận, ta có thể nói rằng sự phụ thuộc nhiệt độ của hằng số hoạt động γ . Điều này đặc biệt là trường hợp trong các dung dịch đặc và khi có mặt các ion có điện tích cao.

Nhìn chung, các hệ thống axit / bazơ hữu cơ cho thấy hệ số nhiệt độ cao hơn các hệ thống vô cơ. Các dung dịch kiềm cũng phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ hơn các dung dịch có tính axit.

Điều này được minh họa bằng các ví dụ sau đây:

Temperature	Phosphate buffer 0.008695mol/l KH_2PO_4 0.03043mol/l Na_2HPO_4	Tris buffer 0.05mol/l Tris HCl 0.01667mol/l Tris
20 °C	pH 7.429	pH 7.840
25 °C	pH 7.413	pH 7.699
30 °C	pH 7.400	pH 7.563
37 °C	pH 7.385	pH 7.382

Tris = Tris-(hydroxymethyl) aminomethane. Các ví dụ trên cho thấy rõ rằng các hệ số nhiệt độ lớn có thể xảy ra ngay cả trong các dung dịch gần như trung tính.

Phenomena in the case of special measuring solutions

4.6. Hiện tượng trong các dung dịch đo đặc biệt (Phenomena in the case of special measuring solutions)

Các vấn đề khác nhau có thể xảy ra thông qua các nhiễu loạn trong hệ thống đo lường. Những vấn đề này có thể là nguồn gốc điện hoặc hóa chất.

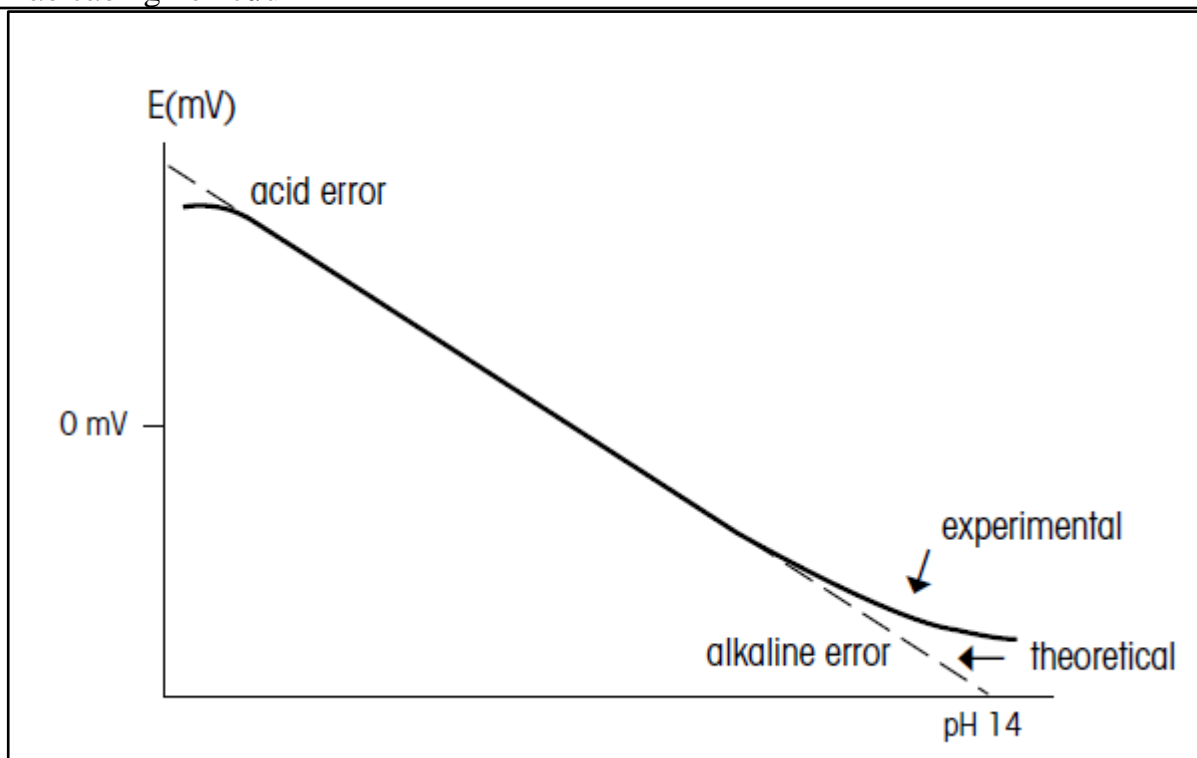
4.6.1. Lỗi kiềm (Alkaline error)

Hiệu ứng được gọi là lỗi kiềm trong chuyên ngành còn được gọi chính xác là lỗi natri hoặc lithium. Trong thực tế chỉ có hai ion này dẫn đến các nhiễu đáng kể. Hiệu ứng này tăng lên khi tăng nhiệt độ và giá trị pH ($\text{pH} > 9$).

Các ion H^+ trong lớp gel được thay thế một phần hoặc hoàn toàn bằng các ion kiềm dẫn đến giá trị pH quá thấp. Trong điều kiện khắc nghiệt, tức là, khi hoạt động ion H^+ có thể bị bỏ qua hoàn toàn, màng thủy tinh chỉ phản ứng với các ion natri. Hiệu ứng này có thể được giảm thiểu bằng cách sử dụng một kính màng pH đặc biệt.

4.6.2. Lỗi acid (Acid error)

Trong môi trường axit mạnh, các phân tử axit được hấp thụ bởi lớp gel dẫn đến giảm hoạt động ion H^+ trong lớp gel. Kết quả là giá trị pH cao hơn bình thường. Lỗi axit ít gây nhiễu hơn so với lỗi kiềm và chỉ có liên quan ở các giá trị pH rất thấp. Hình 26 cho thấy mối quan hệ giữa giá trị tiềm năng và pH, xem xét các axit và kiềm.

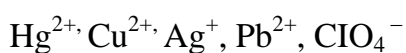


Hình 26: Mối quan hệ giữa giá trị điện thế và pH trong việc xem xét kiềm và lỗi axit tương ứng.

4.6.3. Phản ứng với chất điện phân tham chiếu (Reactions with the reference electrolyte)

Phản ứng hóa học giữa các chất điện phân và dung dịch đo được dẫn đến sai sót. Kết quả kết tủa làm tắc nghẽn lỗ của đường giao nhau và do đó làm tăng điện trở đáng kể.

Các ion sau phản ứng với KCl để tạo thành các hợp chất kết tủa:



Bạc clorua có thể tiếp tục phản ứng với bromua, iodide, xyanua, và đặc biệt là với các hợp chất sulfua và sulfua như cystine và cysteine. Ô nhiễm do bạc sulfua tạo ra màu đen của đường giao nhau. Sự nhiễm bẩn của đường giao nhau có thể là kết quả:

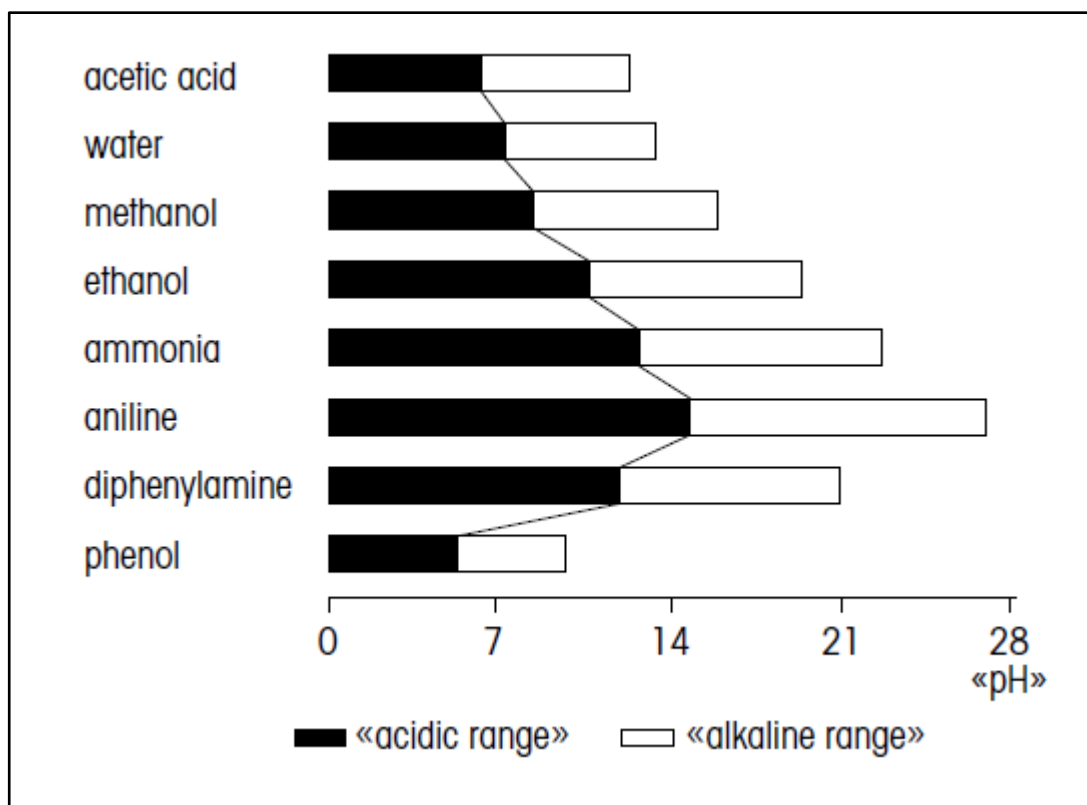
- Thời gian đáp ứng của thiết bị đo tăng lên.
- Điện áp khuếch tán lớn.
- Điện trở tại điểm giao nhau tăng.

Để ngăn chặn các phản ứng như vậy giữa các chất điện phân và dung dịch đo, người ta sử dụng chất điện phân đặc biệt, không phản ứng với các ion trong dung dịch đo hoặc là dư dụng chất điện phân cầu.

4.6.4. Chất hữu cơ (Organic media)

Phạm vi pH thông thường là từ 0 đến pH 14 dựa trên hành vi phân ly của nước. Tuy nhiên, trong một số trường hợp hàm lượng nước của dung dịch có thể ngày càng giảm và / hoặc nước được thay thế bằng dung môi khác. Sau đó, cân bằng phân ly, tức là sản phẩm ion của dung môi, có liên quan và không phải là nước. Điều này dẫn đến các dải nồng độ hoàn toàn khác nhau, miễn phí, tức là các ion H^+ không liên kết hóa học. Hình 27 cho thấy các dải pH kết quả cho các dung môi khác nhau.

Những khó khăn này có thể được giải quyết một phần bằng cách điều chỉnh điện cực trong một khoảng thời gian khá dài (lên đến vài ngày) trong dung môi có liên quan. Sau đó, điện cực phải được hiệu chỉnh bằng cách thêm các tỷ lệ được xác định của axit hoặc bazơ. Một phương pháp khác là hiệu chỉnh điện cực thủy tinh pH với các mẫu khác nhau có thành phần tương ứng với các điều kiện hệ thống khác nhau của quá trình được quan sát. Điều này làm cho nó có thể phân biệt các điều kiện hoạt động này trong quá trình đo.



Hình 27 : pH trong dung môi khác nhau