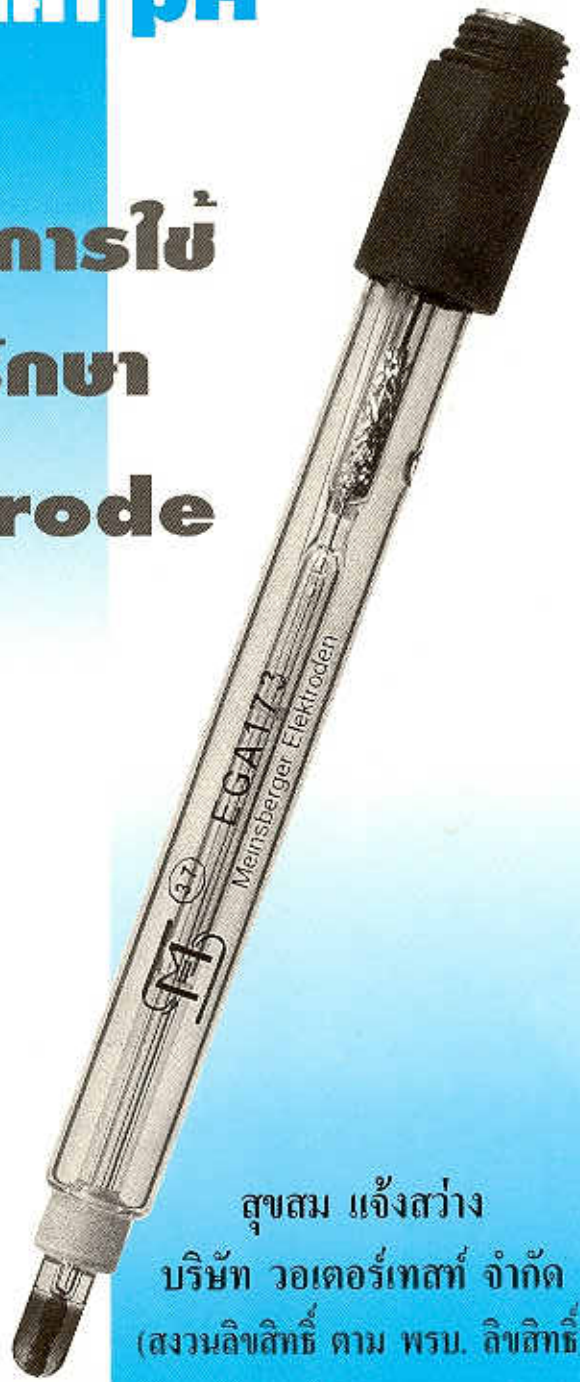
หลักการวัดค่า pH และข้อควรคำนึงถึงในการใช้และบำรุงรักษา pH electrode



สุขสม แจ้งสว่าง
บริษัท วอเตอร์เทสท์ จำกัด
(สงวนลิขสิทธิ์ ตาม พรบ. ลิขสิทธิ์)

บทนำ

รายละเอียดในหนังสือนี้ ผู้เขียนได้เขียนและเรียบเรียงมาจากหนังสือ "Practice and Theory of pH Measurement ของบริษัท Ingold" และรวบรวมจากประสบการณ์นับ 10 ปี ของผู้เขียนเพื่อให้ผู้อ่าน โดยเฉพาะผู้ปฏิบัติงานทั้งในห้องทดลอง และในโรงงานอุตสาหกรรม ที่เกี่ยวกับการวัดค่า pH มีความเข้าใจเบื้องต้นของการวัดค่า pH รวมทั้งการบำรุงรักษาที่ถูกต้อง

การวัดค่า pH ที่ถูกต้องยังมีความเข้าใจที่คลาดเคลื่อนมาก ว่าเพียงแค่ calibrate ด้วยสารละลาย buffer แล้วถือว่าถูกต้อง แท้จริงแล้วยังมีหลายๆ สิ่ง หลายๆ อย่างที่จะต้องนำมาพิจารณาร่วมกัน ในหนังสือนี้ จะอธิบายอย่างง่ายๆ โดยจะเน้นการปฏิบัติมากกว่า ทางทฤษฎี เพื่อให้ผู้อ่านเข้าใจและสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้

จากประสบการณ์ของผู้เขียน นอกจากปัญหาการคลาดเคลื่อนในการวัดค่า pH แล้ว ปรากฏว่า pH electrode ไม่น้อยกว่า 50% ที่ห้องทดลองต่างๆ และในโรงงานอุตสาหกรรม เลิกใช้งานแล้ว เพราะเห็นว่าไม่สามารถทำการ calibrate ได้หากได้รับการบำรุงรักษา หรือการแก้ไขเพียงเล็กน้อยจะสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ โดยมีประสิทธิภาพเทียบเท่า หรือเกือบเทียบเท่าของใหม่เลยทีเดียว

หนังสือเล่มนี้เป็นความตั้งใจของผู้เขียนมานานหลายปี และสามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ ผู้เขียนต้องขอขอบพระคุณ Dr. habil. T. Frevert ผู้เป็นทั้งผู้ร่วมงาน อาจารย์และที่ปรึกษา คอยให้คำแนะนำ และคำอธิบายเพิ่มเติม รายละเอียดของหนังสือเล่มนี้ อาจมองดูคล้ายกับการโฆษณาประชาสัมพันธ์สินค้า pH electrode ของบริษัทใดบริษัทหนึ่ง ทั้งนี้เพราะผู้เขียน ได้รับรายละเอียดจากบริษัทเหล่านั้นมามากพอสมควร แต่ไม่ว่าจะเป็น pH electrode ของบริษัทใดผลิตจากประเทศใด เนื้อหาของหนังสือเล่มนี้จะสามารถนำไปใช้ได้ในทุกกรณี

ผู้เขียนไม่ใช่นักเขียนอาชีพ และไม่ใช่อาจารย์ในมหาวิทยาลัย สำนวนการเขียน และรายละเอียดทางเทคนิคในบางเรื่องอาจไม่สมบูรณ์ ผู้เขียนขอน้อมรับคำติชม ทุกกรณี และหวังเป็นอย่างยิ่ง ผู้อ่านทุกท่านจะได้รับประโยชน์จากหนังสือบ้างไม่มากก็น้อย

สุขสม แจ้งสว่าง
กุมภาพันธ์ 2542

สารบัญ

บทนำ หน้า

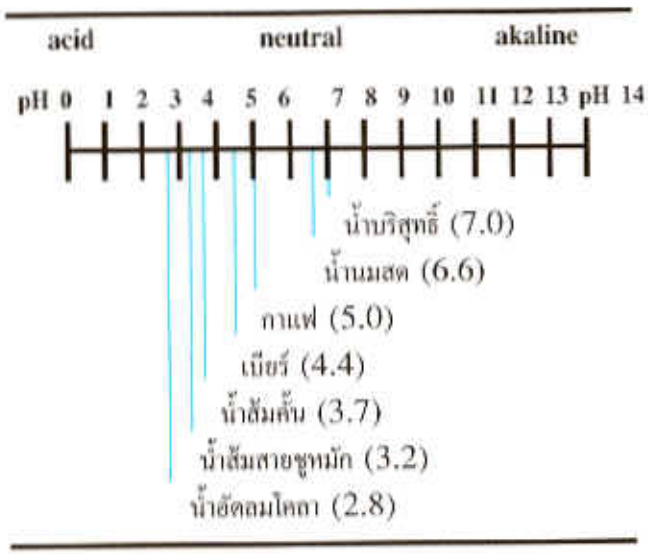
1. ทำไมจึงต้องมีการวัดค่า pH 1
2. วิธีการวัดค่า pH 3
   - 2.1 Glass electrode 4
   - 2.2 Reference electrode 5
   - 2.3 Combination pH electrode 7
3. องค์ประกอบของการวัดค่า pH 8
   - 3.1 การวัดค่า pH ในห้องทดลอง 8
   - 3.2 การวัดค่า pH ในทางอุตสาหกรรม 8
4. ข้อที่ควรคำนึงถึงในการวัดค่า pH ให้ถูกต้อง 9
   - 4. 1 ในกรณีของการวัดค่า pH โดยทั่ว ๆ ไป 9
     - 4.1.1 สภาวะของสารละลายที่วัดค่า pH 11
     - 4.1.2 ระยะเวลาในการตอบสนองการวัดค่า pH (response time) และความถูกต้องของ electrode 12
     - 4.1.3 การใช้ pH electrode และการทำความสะอาด electrode เมื่อเลิกใช้งาน 12
   - 4.2 ในกรณีการวัดค่า pH ในทางอุตสาหกรรม 12
   - 4.3 การส่งสัญญาณในการวัดค่า pH และผลกระทบของสภาวะแวดล้อม ในการวัดค่า pH 16
     - 4.3.1 การทำ calibration 16
     - 4.3.2 การทำ temperature compensation 17
     - 4.3.3 ความถูกต้อง (accuracy) และความน่าเชื่อถือของค่า pH ที่วัดได้ 17
     - 4.3.4 สภาวะแวดล้อมที่มีผลกระทบต่อการวัดค่า pH 18
     - 4.3.5 การส่งสัญญาณค่า pH (cable) 18
   - 4.4 การทำ pH calibration 19
     - 4.4.1 สารละลาย buffer 21
5. การเก็บรักษา electrode 24
   - 5.1 การเก็บรักษา electrode 24
     - 5.1.1 การเก็บรักษา glass electrode 24
     - 5.1.2 การเก็บรักษา reference electrode ชนิดที่สามารถเปลี่ยนถ่าย reference electrolyte ได้ 25
     - 5.1.3 การเก็บรักษา combined pH electrode ชนิดที่สามารถเปลี่ยนถ่าย reference electrolyte ได้ 25
     - 5.1.4 การเก็บรักษา combined pH electrode ชนิดที่เปลี่ยนถ่าย reference electrolyte ไม่ได้ 25
   - 5.2 อายุการใช้งานและการเสื่อมสภาพของ electrode 26
     - 5.2.1 การเสื่อมสภาพของ glass electrode เมื่อใช้งาน 26
     - 5.2.2 การเสื่อมสภาพของ reference electrode 26
     - 5.2.3 การเสื่อมสภาพของ combined pH electrode ที่เป็นแบบ gel-filled 28
   - 5.3 การทดสอบคุณภาพของ pH electrode และการฟื้นฟูประสิทธิภาพของ electrode 28
     - 5.3.1 ในกรณีที่ mV ของ pH 7 buffer มีค่าอยู่ในช่วง 0 ± 10 mV แต่ในกรณีที่ pH 4 buffer มีค่าน้อยกว่า 160 mV หรือเกินกว่า 190 mV 29
     - 5.3.2 ในกรณีที่ mV ของ pH 7 buffer มีค่ามากกว่า +10 mV หรือน้อยกว่า-10 mV แต่ mV ของ pH 7 buffer มีค่าอยู่ในช่วง 174 ± 10 mV 29
     - 5.3.3 ในกรณีที่ mV ของ pH 7 buffer และ mV ของ pH 4 buffer มีค่าอยู่ในเกณฑ์ แต่ปรากฏว่าค่า pH ที่วัดไม่ค่อยนิ่ง 30

6. การพิจารณาเลือกชนิด pH eletrode ที่เหมาะสมสำหรับการใช้ในห้องทดลองในกรณีตัวอย่างมีลักษณะพิเศษ 30
6.1 การวัดค่า pH ในน้ำบริสุทธิ์ หรือน้ำที่มีปริมาณเกลือแร่ต่ำ 30
6.2 การวัดค่า pH ในตัวอย่างกึ่งของเหลวและในตัวอย่างของเหลวที่มีน้ำเจือปน อยู่น้อย 31
6.3 ในตัวอย่างที่มีโปรตีนเจือปน 32
6.4 ในตัวอย่างที่มี sulfide เจือปน 32
6.5 การวัดค่า pH ในตัวอย่างน้ำที่มีกรดกัดแก้ว (hydrofluoric acid) เจือปน 32
7. การวัดค่า pH อย่างต่อเนื่องในอุตสาหกรรม 33
7.1 ในขบวนการผลิตทางอุตสาหกรรม 33
7.2 การวัด pH ในระบบน้ำในอุตสาหกรรม 35
7.2.1 ในระบบน้ำดี 35
7.2.2 การวัด pH ในระบบบำบัดน้ำเสีย 36
8. การทำ temperature compensation 37

---

1. ทำไมจึงต้องมีการวัดค่า pH

ค่า pH มีความสำคัญอย่างยิ่ง ในการตรวจสอบผลิตภัณฑ์อาหาร ในอดีตก่อนที่จะมีการคิดค้นวิธีการวัดค่า pH การคาดคะเนค่า pH ของผลิตภัณฑ์อาหารจะใช้ประสาทสัมผัสของอวัยวะเช่น ลิ้น เป็นต้น ซึ่งสามารถจะบอกได้ว่า เป็นกรดหรือด่าง ด้วยเทคโนโลยีในปัจจุบันสามารถที่จะบอกค่าของ pH ออกมาได้เป็นตัวเลขชัดเจน ดังแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 แสดงค่า pH ต่าง ๆ ของผลิตภัณฑ์อาหาร

ดังที่ทราบกันดีแล้วว่า การที่จะบอกว่า สารละลายนี้เป็นกรดหรือด่างนั้นจะขึ้นอยู่กับปริมาณ ไฮโดรเจนอิออน (H^-) ในสารละลายนั้นๆ

ค่า pH ถูกกำหนดให้มีความหมายเท่ากับ "-log (ของความเข้มข้นของ H^- ในสารละลาย)" ดังแสดงในตารางที่ 1

rang	pH	H^+ concentration (mol/l)	OH^- concentration (mol/l)
	0	1	0,00000000000001
	1	0,1	0,0000000000001
	2	0,01	0,000000000001
acid	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
	8	0,00000001	0,000001
	9	0,000000001	0,00001
	10	0,0000000001	0,0001
alkaline	11	0,00000000001	0,001
	12	0,000000000001	0,01
	13	0,0000000000001	0,1
	14	0,00000000000001	1

ตารางที่ 1 แสดง pH scale

จากตารางที่ 1 จะเห็นได้ว่าปริมาณ H^+ สูงๆ เช่น 1 mol/l pH ของสารละลายนั้นเท่ากับ 0 ซึ่งเป็นกรด และปริมาณ H^+ ต่ำๆ เช่น 10^{-14} mol/l pH จะเท่ากับ 14 ซึ่งเป็นด่าง ดังนั้นที่ pH เท่ากับ 7 จึงมีคุณสมบัติเป็นกลาง

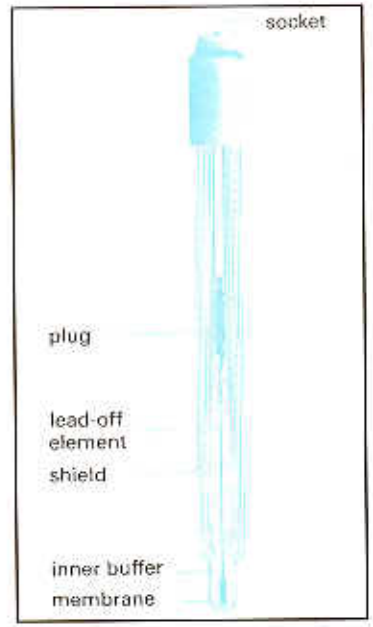
ในปัจจุบันการควบคุมค่า pH ในขบวนการอุตสาหกรรมต่างๆ มีความสำคัญอย่างยิ่ง เพราะจะมีส่วนช่วยให้

- ผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมมีคุณภาพตามที่กำหนด
- ทำให้ขบวนการผลิตที่มีประสิทธิภาพส่งผลให้ราคาของผลิตภัณฑ์ถูกลง
- สามารถตรวจสอบและป้องกันอันตรายที่จะเกิดขึ้นกับมนุษย์ และสภาพแวดล้อมรวมทั้ง เครื่องจักรต่างๆ
- ได้รับข้อมูลเพื่อการค้นคว้าและวิจัยพัฒนาต่อไป

2. วิธีการวัดค่า pH

ในที่นี้จะกล่าวถึงเฉพาะการวัด pH ด้วย pH electrode ซึ่งจะให้ผลการวิเคราะห์ที่น่าเชื่อถือและถูกต้องมากกว่าการใช้ กระดาษวัดค่า pH หรือ pH Indicator โดยเฉพาะการใช้กระดาษวัดค่า pH กับตัวอย่างซึ่งเป็นน้ำอ่อนที่มีค่าความนำไฟฟ้า (conductivity) น้อยกว่า 50 µS/cm การวัดค่า pH ด้วยกระดาษวัดค่า pH จะให้ผลที่คลาดเคลื่อนโดยจะได้ค่า pH ประมาณ 6.0 ทั้งนี้เนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศจะทำให้การวัดค่า pH คลาดเคลื่อน

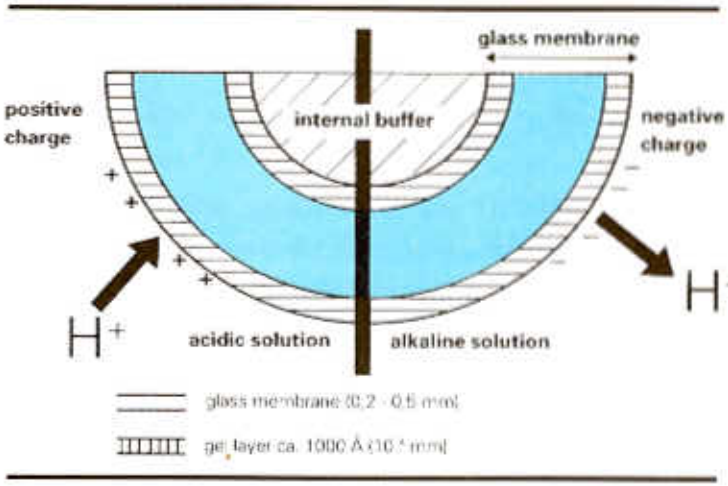
ในการวัดค่า pH ด้วย electrode electrode จะประกอบด้วย glass electrode (ดังแสดงในรูปที่ 2) และ reference electrode (ดังแสดงในรูปที่ 5) โดยส่วนใหญ่ในปัจจุบัน electrode ทั้ง 2 ประเภท จะถูกจับมารวมกันอยู่ภายในเรียกว่า combination electrode (ดังแสดงในรูปที่ 6)



รูปที่ 2 แสดงลักษณะของ glass electrode

2.1 Glass electrode

เมื่อจุ่ม glass electrode ลงในสารละลาย ผิวของ glass electrode ส่วนที่ทำหน้าที่ในการวัดค่า pH ที่เรียกว่า glass membrane จะเกิดเป็นชั้น (gel layer) ซึ่งจะมีขนาดความหนาประมาณ 0.0001 mm. และในทำนองเดียวกันภายใน glass electrode ส่วนที่สัมผัสกับสารละลาย buffer ภายใน electrode ก็จะเกิด gel layer เช่นกัน (ดังแสดงในรูปที่ 3)



รูปที่ 3 แสดงภาพตัดขวางและแสดงการทำงานของ glass membrane

H' ions จะแพร่เข้าไปใน gel layer หรือออกจาก gel layer ก็จะขึ้นอยู่กับค่า pH ของสารละลายที่วัด ในกรณีที่สารละลายเป็นด่าง H' จะแพร่ออก จะทำให้เกิดสภาวะเป็นประจุลบ (negative charge) ที่ผิวภายนอกของ gel layer ในขณะที่ผิวภายใน glass electrode จะสัมผัสกับสารละลาย buffer ที่มีค่า pH คงที่ ดังนั้นค่าความต่างศักย์ที่ผิวภายในของ glass membrane ก็จะมีค่าคงที่ และค่าความต่างศักย์รวมของ glass membrane ที่เกิดขึ้นมาจากผลต่างศักย์ที่เกิดขึ้นที่ผิวภายใน และภายนอก ดังสมการที่ 1

$$E_{el} = E_0 - S\,(pH_s - pH_i) \qquad \text{สมการที่ 1}$$

E_{el} = ค่าความต่างศักย์ของ electrode ซึ่งสามารถวัดค่าได้

E_0 = standard potential

S = $\frac{2.3\,RT}{F}$ เรียกว่า Nernst potential

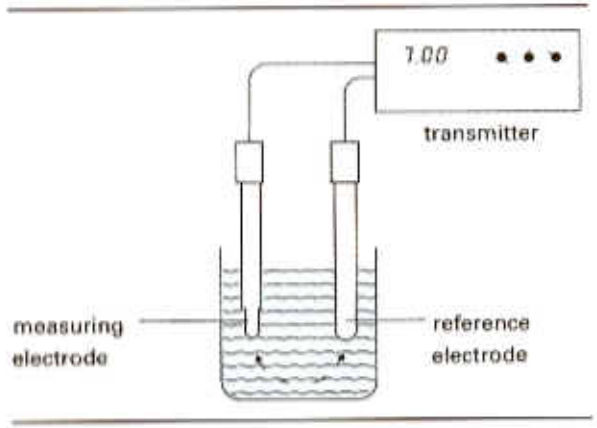
ที่ 25° C S = 59.2 mV/pH

pH_i = ค่า pH ของสารละลายภายใน glass electrode ซึ่งมีค่าคงที่

pH_s = ค่า pH ของสารละลายที่วัด

2.2 Reference eletrode

วงจรของการวัดค่า pH ดังแสดงในรูปที่ 4 ซึ่งจะประกอบด้วย glass electrode และ reference electrode จุ่มอยู่ในสารละลายเดียวกันเพื่อที่จะให้การวัดค่า pH ถูกต้อง reference electrode จะต้องมีค่าความต่างศักย์คงที่ค่าหนึ่ง และค่าความต่างศักย์นี้จะไม่เปลี่ยนแปลงไปตามสารละลายที่ทำการวัด

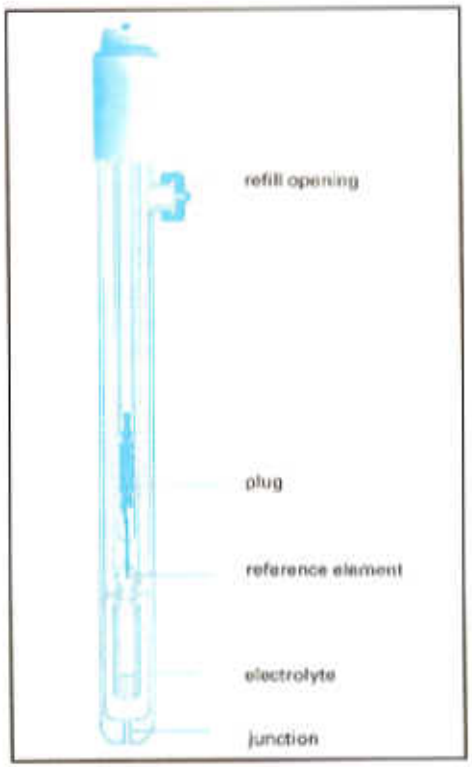


รูปที่ 4 แสดงวงจรการวัดค่า pH

reference electrode ทุกประเภทจะประกอบด้วย แท่งโลหะที่เป็น reference และจุ่มลงในสารละลายอิเล็คโตรไลต์ (electrolyte) ซึ่งสารละลาย electrolyte นี้จะต้องสัมผัสหรือถ่ายเทได้กับสารละลายที่ทำการวัด โดยทั่ว ๆ ไปจุดสัมผัสจะมีแท่งเซรามิคขนาดเล็ก ๆ

ซึ่งมีรูพรุนอุดรูอยู่เพื่อให้สารละลาย electrolyte นี้ค่อยๆ ไหลปริมาณน้อยๆ ในอดีต reference electrode จะมีการใช้ปรอทร่วมด้วยซึ่งปัจจุบันแทบจะไม่มีการใช้อีกแล้ว เพราะเป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม โดยส่วนใหญ่จะใช้แท่งโลหะเงินที่มีสารประกอบเงินคลอไรด์เคลือบอยู่ (silver/silver chloride system, Ag/AgCl) และโดยที่ค่าความต่างศักย์ของ reference electrode จะถูกกำหนดโดยประเภทของโลหะที่ใช้ทำ reference เช่น Ag/AgCl และสารละลาย electrolyte ดังนั้นสารละลาย electrolyte จะต้องมีปริมาณความเข้มข้นของอิออน หรือเกลือในน้ำสูงๆ เพื่อให้ค่าความต้านทานทางไฟฟ้าต่ำ

และที่สำคัญยิ่ง สารละลาย electrolyte จะต้องไม่ทำปฏิกริยากับสารละลายที่ต้องการวัดค่า pH โดยทั่วๆ ไป สารละลายของโปตัสเซียมคลอไรด์ (KCl) ความเข้มข้น 3.0 mol/l จะเป็นสารละลาย electrolyte ที่ได้รับการยอมรับเพราะมีความเหมาะสมด้วยเหตุผลที่กล่าวมาแล้ว

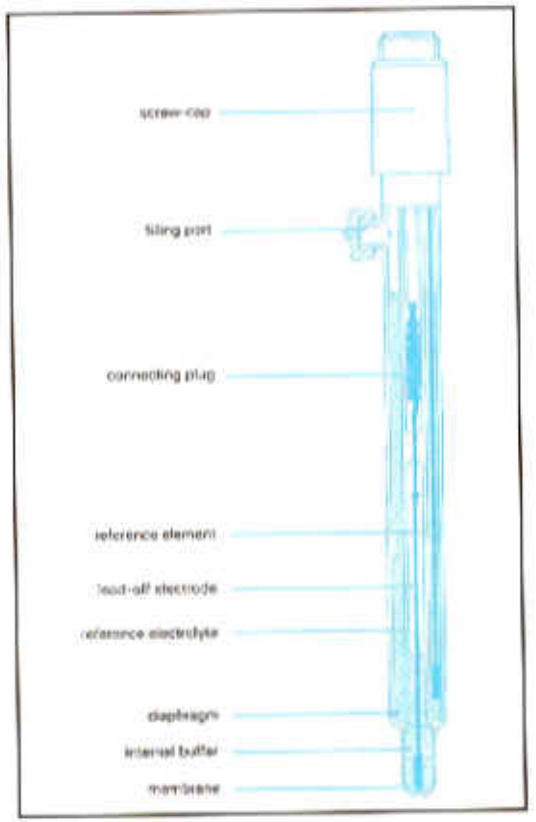


รูปที่ 5 แสดงลักษณะของ reference electrode

2.3 Combination pH electrode

ดังแสดงในรูปที่ 6 combination pH electrode จะสะดวกกว่าในการใช้งานเพราะใช้เพียง electrode เดียวแทนที่จะเป็น 2 electrode โดยที่ reference electrode จะถูกออกแบบให้อยู่รอบๆ glass electrode ซึ่งการใช้ combination pH electrode จะมีข้อด้อยบางประการคือ อายุการใช้งานของ electrode จะสั้นกว่าการใช้ pH electrode ที่มี glass electrode และ reference electrode แยกจากกัน

ดังนั้นในการวัดค่า pH ในสารละลายบางประเภทจึงได้มีการแนะนำให้ใช้ glass electrode และ reference electrode แยกจากกันจะเหมาะสมกว่าการใช้ combination pH electrode



รูปที่ 5 แสดงลักษณะ combination pH electrode

3. องค์ประกอบของการวัดค่า pH

การที่จะวัดค่า pH ให้ถูกต้องจะต้องมีองค์ประกอบที่สมบูรณ์ ดังต่อไปนี้

3.1 การวัดค่า pH ในห้องทดลอง

การวัดค่า pH ในห้องทดลอง	วัตถุประสงค์
• มี pH electrode ที่เหมาะสมต่อการใช้งาน	pH electrode มีหลายชนิดในการใช้งานในห้องทดลอง ต้องพิจารณาเลือกที่เหมาะสมต่อการใช้งานนั้นๆ
• ที่ยึดจับ electrode (electrode holder)	เพื่อไม่ให้ electrode เกิดการชำรุดเสียหายได้ง่าย
• หัววัดอุณหภูมิ (temperature sensor) หรือ เทอร์โมมิเตอร์ (thermometer)	เพื่อวัดค่าอุณหภูมิและทำการเทียบค่าอุณหภูมิเพื่อการวัด pH ที่ถูกต้อง (temperature compensation)
• เครื่องวัดค่า pH (laboratory pH meter)	เพื่อใช้ในการแสดงผลค่า pH และเพื่อทำการ calibrate pH electrode
• สารละลายบัฟเฟอร์ (buffer solution)	เพื่อทำการ pH calibation
• สารละลายอิเล็ค โตรไลต์ (electrolyte solution)	เพื่อการบำรุงรักษา electrode
• น้ำกลั่น	เพื่อทำความสะอาด electrode
• เครื่องกวน (stirrer)	เพื่อทำการกวนให้สารละลายที่ต้องการวัดเป็นเนื้อเดียวกัน ก่อนการวัดค่า pH
• ภาชนะเครื่องแก้วและอุปกรณ์อื่น	เพื่อใช้ในการประกอบการวัดค่าการ calibrate และการทำความสะอาด electrode

3.2 การวัดค่า pH ในทางอุตสาหกรรม

การวัดค่า pH ในห้องทดลอง	วัตถุประสงค์
• มี pH electrode ที่เหมาะสมต่อการใช้งาน	เพื่อทำให้อายุการใช้งานของ electrode ยาวนานที่สุดและสะดวกต่อการใช้งาน
• ที่ยึดจับ electrode (electrode housing)	เพื่อให้ pH electrode อยู่ในตำแหน่งที่เหมาะสมในการวัดค่าและต้องสามารถนำ electrode ออกมาดูแลและบำรุงรักษาได้สะดวก
• หัววัดอุณหภูมิ (temperature sensor)	เพื่อใช้ในการทำ temperature compensation
• เครื่องแสดงค่า pH อย่างต่อเนื่อง (pH transmitter)	เพื่อแสดงผลการวัดค่า pH อย่างต่อเนื่องและสามารถส่งสัญญาณแสดงผลหรือสั่งงานการควบคุมค่า ไปยังห้องควบคุมได้รวมทั้งเพื่อใช้ในการทำ pH calibration
• สารละลาย บัฟเฟอร์ (buffer solution)	เพื่อการทำ pH calibration
• สารละลาย electrolyte (electrolyte solution)	เพื่อการดูแลบำรุงรักษา pH electrode
• น้ำกลั่น	เพื่อใช้ในการทำความสะอาด electrode

จะเห็นได้ว่าการวัดค่า pH ทั้งในห้องทดลองและในอุตสาหกรรมควรมีองค์ประกอบดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น จึงจะมั่นใจได้ว่าการวัดค่า pH จะมีความถูกต้องแม่นยำ

4. ข้อที่ควรคำนึงถึงในการวัดค่า pH ให้ถูกต้อง

4.1 ในกรณีของการวัด pH โดยทั่ว ๆ ไป

ในกรณีของการวัด pH โดยทั่วไปข้อที่ควรคำนึงถึงในการวัดค่า pH ให้ถูกต้องในลำดับแรกคือ การเลือก pH electrode ให้เหมาะสมกับการใช้งานแต่ละประเภท โดยการเลือก pH electrode ให้เหมาะสมจะพิจารณาตามหลักเกณฑ์ ดังนี้

- องค์ประกอบทางเคมีของสารละลายที่ต้องการวัดค่า pH (chemical composition)
- อุณหภูมิของสารละลายที่วัด (temperature)
- ช่วงของการวัดค่า pH ที่ต้องการ (pH measuring range)
- แรงดันของสารละลาย (pressure)

• ขนาดและปริมาตรของภาชนะที่บรรจุสารละลายนั้นๆ (vessel size)

ในบางกรณีไม่เพียงแต่ต้องใช้ pH electrode เฉพาะกรณีนั้นๆ แต่ยังคงต้องใช้สารละลาย electrolyte ชนิดพิเศษเฉพาะกรณีนั้นๆ ด้วย เช่น ในกรณีของการวัด pH ซึ่งมีสารละลายโปรตีนผสมอยู่จำนวนมาก หรือในกรณีการวัด pH ในสี ในกาว ซึ่งมีน้ำละลายอยู่เพียงเล็กน้อยหรือไม่มีน้ำอยู่เลย ดังแสดงในรูปที่ 7 ซึ่งจะแสดงถึง pH electrode ในห้องทดลองสำหรับการใช้งานในแต่ละกรณี

Combined EQUITHAL -pH electrode with shock-proof cylindrical membrane.

For accurate pH values and quick response, even when there is a large temperature difference between the sample solution and the electrode. Electrolyte : 3 mol/l KCl.

Standard combined pH electrode with shock-proof cylindrical membrane and ARGENTHAL high-temperature reference system.

Electrolyte: 3 mol/ l KCl.

Standard combined pH electrode with shock-proof cylindrical membrane and high-temperature ARGENTHAL reference system with special electrolyte for media containing proteins.

Electrolyte: FRISCOLYT-B.

Combined pH electrode with a specially HF resistant glass membrane for HF concentrations up to 1 g/l (pH 3, 20°C)

High temperature ARGENTHAL reference system.
Electrolyte: 3 mol/l KCl.

Combined pH electrode with Teflon ground joint (sleeve) diaphragm.

Specially qualified for poorly ionised media (distilled water), emulsions, suspensions.
Electrolyte: 3 mol/l KCl.

รูปที่ 7 ตัวอย่างของ pH electrode ในการใช้งานในลักษณะต่าง ๆ
(จาก catalogue ของบริษัท Ingold)

ในกรณีของการวัดค่า pH ที่ต้องการทำ temperature compensation หากสารละลายที่นำมาทำการวัด pH มีอุณหภูมิคงที่อยู่เสมอๆ การทำ automatic temperature compensation ก็ไม่ค่อยจำเป็น สามารถที่จะทำ manual temperature compensation ได้ ในการวัดค่า pH หากเป็นไปได้ควรจะมีเครื่องบันทึกค่า pH (recorder) ด้วยเพื่อป้องกันการผิดพลาดในการบันทึกตัวเลข

นอกจากข้อที่ควรคำนึงถึงดังกล่าวข้างต้นแล้ว หากต้องการความน่าเชื่อถือและความถูกต้องของการวัดค่า pH อย่างสูงสุดควรจะต้องมีการพิจารณาเงื่อนไขดังต่อไปนี้ร่วมด้วยคือ

4.1.1 สภาวะของสารละลายที่วัดค่า pH

ซึ่งมี 2 ประการที่ควรจะพิจารณา คือ

• อุณหภูมิของสารละลายนั้นๆ หากจำเป็นต้องเปรียบเทียบผลของ pH ในการวัดค่าแต่ละครั้ง หากเป็นไปได้ควรจะวัดค่า pH ของสารละลายนั้นที่อุณหภูมิเดียวกัน เพราะถึงแม้จะมีการทำ temperature compensation แต่การพิจารณา หรือการเลือกค่าสัมประสิทธิ์ของค่าอุณหภูมิที่มีผลต่อค่า pH (temperature coefficient) มักไม่ถูกต้องซึ่งจะได้อธิบายต่อไปในหัวข้อ temperature compensation ดังนั้นการวัดค่า pH รวมทั้งการทำ pH calibration ที่อุณหภูมิเดียวกันจะทำให้ค่า pH ที่วัดได้มีความถูกต้องและสามารถนำมาเปรียบเทียบค่าเพื่อพิจารณาหรือการศึกษาความแปลี่ยนแปลงต่างๆ ได้อย่างถูกต้องสูงสุด

• ความเป็นเนื้อเดียวกันของสารละลายที่ต้องการวัดค่า (homogeneity) ในการวัด pH ของสารละลายซึ่งมี สารแขวนลอย หรือมีตะกอน จำเป็นต้องมีการกวนเบาๆ เพื่อให้สารละลายกวนเป็นเนื้อเดียวกัน เพราะสารแขวนลอย และตะกอนเหล่านั้นจะมีผลต่อค่า pH ด้วยและในขณะเดียวกันระยะเวลาในการกวน จะมีผลอย่างยิ่งสำหรับสารละลายที่มีเสถียรภาพของน้ำต่ำ (low buffer capacity) เช่นในกรณีที่สารละลายมีค่าความนำไฟฟ้า (conductivity) หรือปริมาณเกลือในน้ำต่ำ การกวนสารละลายนี้จะมีผลทำให้คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ในบรรยากาศจะละลายลงในน้ำมากขึ้น มีผลทำ pH ลดลงไปเรื่อยๆ ในระหว่างการกวน

ดังนั้นการวัดค่า pH ในสารละลายที่มีเสถียรภาพของน้ำต่ำ เช่นน้ำกลั่นหรือน้ำบริสุทธิ์จึงควรทำการวนในภาชนะที่ปิดสนิท และอยู่ในสภาวะที่ควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ ตลอดระยะเวลาที่วัดค่า pH

4.1.2 ระยะเวลาในการตอบสนองการวัดค่า pH (response time) และความถูกต้องของ electrode

เพื่อที่จะทำให้ผลการวัดค่า pH มีความถูกต้องมากที่สุด ก่อนการวัด pH จึงควรทำการ calibrate pH electrode ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ สำหรับ pH electrode ใหม่จะสามารถอ่านค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ได้นิ่ง (ค่าเปลี่ยนแปลงเพียง $\pm$ 0.01 pH) ภายในเวลาน้อยกว่า 5 วินาที ในกรณีการวัด pH ที่เป็นกรดหรือด่างมาก เวลาในการตอบสนองอาจจะนานกว่าค่า pH ที่วัดได้จะมีค่านิ่ง แต่ไม่ควรใช้เวลานานเกิน 1-2 นาที หากใช้เวลานานกว่านั้นแสดงว่า electrode เริ่มสกปรกหรือมีปัญหาต้องมีการบำรุงรักษาที่เหมาะสม

สิ่งที่มักจะมองข้ามกันอยู่เสมอ ๆ คือ สารละลายบัฟเฟอร์ควรมีการตรวจสอบว่าสารละลายบัฟเฟอร์มีความสกปรกหรือสามารถนำมาใช้งานได้ หรือไม่หากไม่แน่ใจควรหาสารละลายบัฟเฟอร์ใหม่มาทำการ calibrate pH electrode จะดีกว่า

4.1.3 การใช้ pH electrode และการทำความสะอาด electrode เมื่อเลิกใช้งาน

pH electrode เป็นอุปกรณ์ที่สำคัญไม่ควรนำ pH electrode ไปกวนสารละลายแทนแท่งแก้วกวนสารละลาย หรือวาง electrode กระแทกกันกับภาชนะที่วัดค่า เพราะจะทำให้ electrode ชำรุดได้ง่าย

การทำความสะอาด electrode ควรใช้เพียงแค่ใช้น้ำกลั่นฉีดล้าง electrode เท่านั้น และใช้กระดาษทิชชูซับน้ำที่ปลาย electrode อย่างเบาๆ ไม่ควรใช้กระดาษทิชชูเช็ด electrode โดยเฉพาะบริเวณ glass membrane เพราะจะทำให้เกิดไฟฟ้าสถิตขึ้นที่ glass membrane หรือทำให้ glass membrane มีรอยขีดข่วนไม่เรียบและจะมีผลทำให้การตอบสนองของ electrode ผิดปกติ หรือ pH electrode ชำรุดได้

4.2 ในกรณีการวัด pH ในอุตสาหกรรม

การวัด pH ในอุตสาหกรรมจะแตกต่างจากการวัด pH ในห้องทดลอง

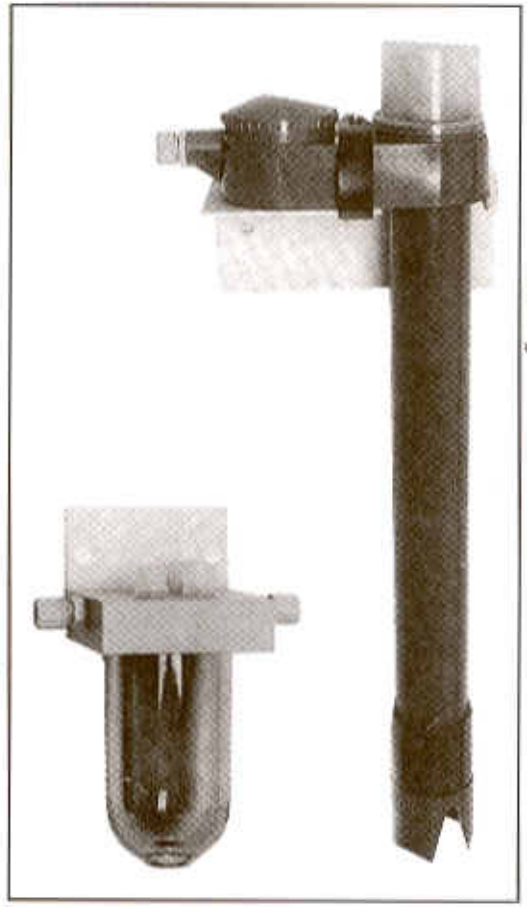
เพราะส่วนใหญ่การวัด pH ในอุตสาหกรรมมักจะเป็นการวัดค่า pH ต่อเนื่อง (on-line) โดยอาจจะทำการวัดในสภาวะที่มีการปิดเปิดอย่างมิดชิดและมีการกวนด้วยมอร์เตอร์กวนอยู่ตลอดเวลาเช่น ในขบวนการปฏิกริยาเคมีอุตสาหกรรมหรือในชีวเคมีอุตสาหกรรม เช่นขบวนการผลิตยาปฏิชีวนะ นอกจากนี้อาจจะวัดในเส้นท่อ ในถังเปิด หรือในรางน้ำไหล เช่นในระบบบำบัดน้ำเสียเป็นต้น

สภาวะของขบวนการในอุตสาหกรรมขึ้นอยู่กับชนิดอุตสาหกรรมนั้น ๆ โดยอาจแตกต่างกันในเรื่องของอุณหภูมิ และแรงดัน ของสารละลายที่ต้องการวัด pH รวมทั้งกำลังไฟฟ้าที่เหมาะสมกับอุตสาหกรรมนั้น ในการใส่ pH electrode เข้าไปในระบบอุตสาหกรรมนั้น ๆ จะต้องคำนึงถึง ลักษณะของที่ยึดจับ pH electrode (electrode housing) ให้เหมาะสมกับอุตสาหกรรมนั้น ๆ ด้วยว่าควรเป็นลักษณะเช่นใด เช่นเป็นแบบจุ่มลงในถังปฏิกริยา (immersion housing) หรือติดตั้งไปในท่อ (flow through housing) เป็นต้น รวมทั้งวัสดุที่ใช้ทำที่ยึดจับ electrode ด้วยว่าควรเป็นพลาสติกประเภทใดหรือต้องเป็น stainless steel รวมทั้งจะต้องคำนึงถึงการบำรุงรักษาด้วยว่า การติดตั้งแบบใด จะทำให้การบำรุงรักษาง่ายที่สุด

จุดติดตั้ง pH electrode นี้ถือว่าเป็นส่วนสำคัญที่สุดเพราะ pH electrode จะต้องจุ่มวัดในบริเวณที่เป็นตัวแทนของสารละลายทั้งหมด ที่ต้องการวัดค่า pH เพราะหากเลือกจุดติดตั้งผิดค่า pH ที่ได้ไม่ใช้ตัวแทนสารละลายทั้งหมด อาจมีผลทำให้การควบคุมการทำงานหรือขบวนการอุตสาหกรรมนั้นผิดพลาดไปไม่ได้ผลผลิต หรือมาตรฐานที่ต้องการ โดยหลักแล้ว pH electrode อาจติดตั้งเข้าไปที่ผนังด้านข้าง (insertion) ของถังปฏิกริยา โดยที่มุมเอียงของ pH electrode ต้องมากกว่า 15 องศา จากแนวนอนเพื่อให้แน่ใจว่า internal buffer ภายใน glass electrode จะไหลมารวมเต็มที่ และจะต้องแน่ใจว่าแรงดันของ electrolyte ภายใน pH electrode จะสูงกว่าแรงดันของสารละลายที่ต้องการวัดค่าอยู่เล็กน้อยเพื่อให้ electrolyte สามารถไหลออกไปได้

ในกรณีที่สารละลายที่ต้องการวัดค่า pH มีสารแขวนลอยสูงมากซึ่งจะทำการอุดตันที่ diaphram ทำให้ electrolyte ไม่สามารถไหลออกมาได้สะดวก หรือหากไม่สามารถติดตั้ง pH electrode แบบ insertion ได้ การติดตั้ง pH electrode แบบ flow-through จะช่วยแก้ปัญหาดังกล่าวได้ดี

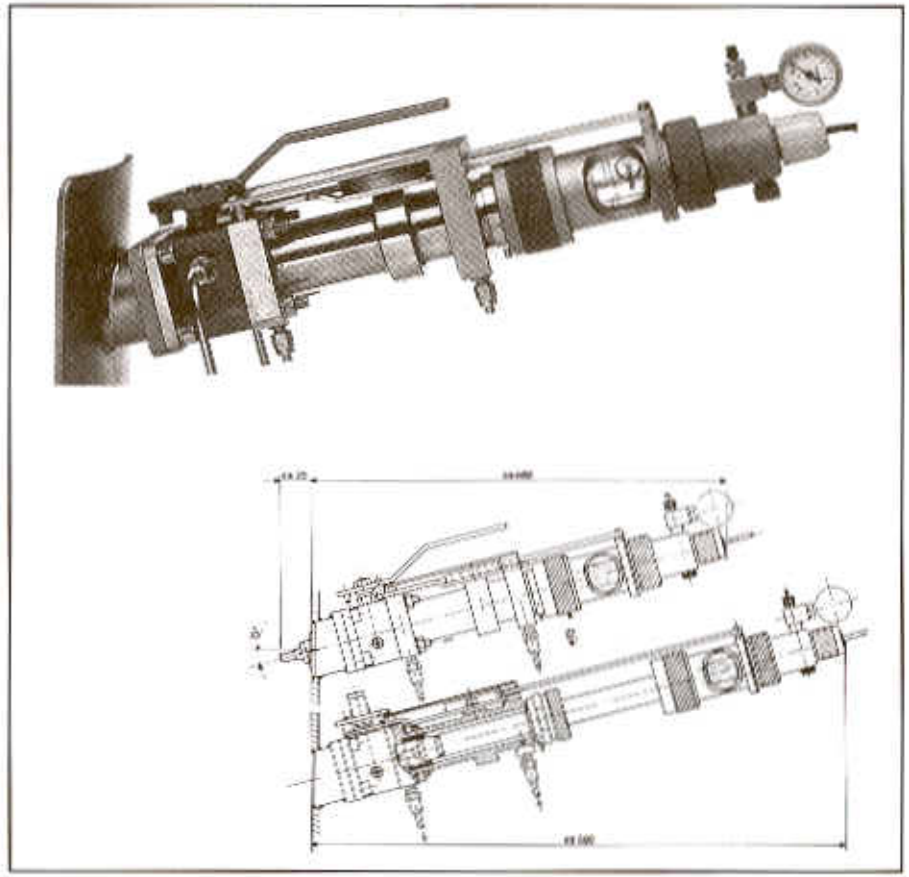
ในกรณีที่ไม่สามารถหยุดขบวนการผลิตหรือระบบการทำงานเพื่อถอด pH electrode ออกมาทำความสะอาดหรือบำรุงรักษาการใช้ retractable housing ซึ่งสามารถดึง pH electrode ออกมาโดยจะมีระบบกันไม่ให้ของเหลวที่มีแรงดันไหลออกมาได้ จะช่วยทำให้การบำรุงรักษา pH electrode สามารถทำงานได้สะดวก รูปที่ 9 จะแสดงถึงลักษณะทำงานของ retractable housing



รูปที่ 8 แสดงลักษณะ pH electrode housing แบบต่าง ๆ

นอกจากจะคำนึงถึงการติดตั้งและประเภทของ pH electrode housing แล้วการเลือกชนิดของ pH electrode ในระบบของสารละลายที่มีแรงดัน การใช้ pH electrode ที่มี electrolyte เป็นลักษณะ gel ซึ่งไม่สามารถเปลี่ยนถ่าย electrolyte ได้จะมีผลทำให้ pH electrode มีอายุการใช้งานสั้นลง ขึ้นอยู่กับแรงดันของสารละลายที่ต้องการวัด เพราะยิ่ง

แรงดันมากจะทำให้ของเหลวภายนอก electrode จะไหลเข้าไปใน electrolyte และทำให้ electrolyte สกปรกหรือหมดสภาพการใช้งาน การเลือกใช้ pH electrode ชนิดที่สามารถเปลี่ยนถ่าย electrolyte ได้และมีระบบเพิ่มแรงดันให้ electrode (pressure compensation) จะช่วยทำให้ pH electrode มีอายุการใช้งานยาวนานขึ้น แต่ pH electrode ชนิดที่มี gel



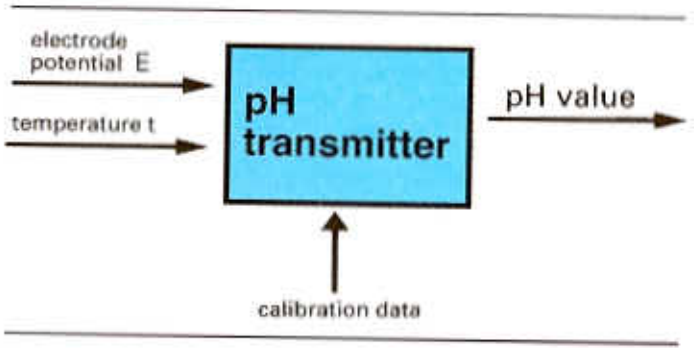
รูปที่ 9 แสดงรายละเอียดของ retractable probe housing

(จาก catalogue ของบริษัท Ingold)

electrolyte หรือ polymer electrolyte ก็มีข้อดีกว่าในแง่การใช้งานสะดวก และไม่ต้องมีระบบแรงดันให้ electrode จึงทำให้มีราคาถูกกว่า

4.3 การส่งสัญญาณในการวัดค่า pH และผลกระทบของสภาวะแวดล้อมในการวัดค่า pH

เนื่องจาก pH electrode จะส่งค่าความต่างศักย์ซึ่งจะสอดคล้องกับค่า pH มายังเครื่องวัดค่า pH โดยที่ค่าความต่างศักย์ที่ส่งออกมานั้นจะมีค่าความต้านทานสูงมาก โดยมีค่า มากกว่า 10^9 โอห์ม ดังนั้นเครื่องวัดค่า pH จึงต้องมีคุณสมบัติที่สามารถรับค่าความต้านทานสูงมากได้นอกจากนี้ ค่าความต่างศักย์ของ pH electrode จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิด้วย ดังนั้นเครื่องวัดค่า pH จึงมีระบบ manual หรือ automatic temperature compensation



รูปที่ 10 แสดงการส่งสัญญาณในการวัดค่า pH

4.3.1 การทำ calibration

โดยทั่ว ๆ ไป pH electrode จะต้องทำการ calibration ด้วยสารละลาย buffer 2 ค่า (2 point calibration) คือจุดที่ค่าความต่างศักย์เป็น ศูนย์ (zero point, mV = 0) ซึ่งเป็นค่า pH ใกล้เคียง 7 หรือเท่ากับ 7 และอีกหนึ่งจุดคือ จุดที่ครอบคลุมช่วง pH ที่ต้องการทำการวัด เพื่อจะได้ตรวจเช็คความถูกต้องของ electrode โดยการหาค่า slope เช่น ทำการ calibrate ด้วยสารละลาย buffer มีค่า pH เท่ากับ 7 และ pH เท่ากับ 9 ในกรณีที่วัดค่า pH อยู่ในช่วงประมาณ 6-10 และการทำ calibrate ด้วย buffer ที่มีค่า pH เท่ากับ 7 และ เท่ากับ 4 ในกรณีที่วัดค่า pH อยู่ในช่วงประมาณ 3-8

การ calibrate pH electrode ในอุตสาหกรรม อาจจะทำการ calibrate เพียงค่าเดียว (one point calibrate) ซึ่งสามารถกระทำได้โดยคาดคะเนว่า pH electrode ยังมีค่า slope คงที่ซึ่งมักจะใช้วิธีนี้ในกรณีที่ pH electrode ยังมีอายุการใช้งานไม่ยาวนานมากนัก โดยทั่วไปจะใช้ค่า pH ของสารละลาย ที่ pH นั้นจุ่มอยู่ตลอดเวลาและรู้ค่า pH ของสารละลายนั้นจากการวัดในห้องทดลอง แล้วทำการ calibrate ตามค่า pH ที่รู้ค่า ซึ่งวิธีนี้ไม่ต้องเอา pH electrode ออกจากระบบหรือขบวนการผลิต

ในบางกรณีเราอาจนำ pH electrode นั้นไปหาค่า zero point และค่า slope จาก pH meter ในห้องทดลองแล้วนำค่ามาป้อนลงในเครื่องวัดอีกเครื่องหนึ่งในอุตสาหกรรมได้โดยไม่ต้องทำการ calibrate ก็ได้ซึ่งวิธีนี้จะใช้ได้เฉพาะเครื่องวัดในอุตสาหกรรมที่เป็นชนิด microprocessor และเหมาะสำหรับอุตสาหกรรมที่มี pH electrode สำรอง โดยที่ไม่ต้องใช้บุคคลากรไปทำการ calibrate ณ จุดที่ติดตั้ง pH electrode เพียงทำการเปลี่ยน pH electrode แล้วเปลี่ยนค่า zero point และ slope เท่านั้น

4.3.2 การ temperature compensation

โดยทั่วไปการทำ automatic temperature compensation นิยมใช้ในการวัดในขบวนการอุตสาหกรรม ยกเว้นในกรณีที่การทำ pH calibration และการวัดค่า pH ทำอยู่ที่อุณหภูมิเดียวกันซึ่งการทำ temperature compensation จะไม่มีความจำเป็น ในบางกรณีเช่น การวัด pH ในระบบน้ำเสียหรือระบบน้ำประปา ซึ่งอุณหภูมิมักไม่ค่อยแตกต่างกันเกิน 10 องศาเซลเซียส ในตอนกลางวันและตอนกลางคืนผลกระทบของค่า pH ที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิมีค่าน้อยกว่า 0.15 pH หน่วย ซึ่งแทบจะไม่มีความสำคัญในการวัด pH ในระบบดังกล่าวแต่ในบางกรณี เช่นในระบบผลิตน้ำบริสุทธิ์หรือการวัด pH ของไอน้ำเพื่อควบแน่น การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิจะมีผลต่อค่า pH สูงมากดังนั้น temperature compensation จึงมีความจำเป็น

4.3.3 ความถูกต้อง (accuracy) และความน่าเชื่อถือของค่า pH ที่วัดได้

การวัด pH ในห้องทดลองและในอุตสาหกรรม สิ่งที่แตกต่างกันคือความถี่ในการทำ calibration และองค์ประกอบที่ใช้ในการวัดค่า pH โดยหลักการแล้วยิ่งมีการ

calibration และการบำรุงรักษา electrode บ่อยครั้งมากเท่าใดค่าที่วัดได้ย่อมมีความถูกต้องมากขึ้นเท่านั้น ในอุตสาหกรรมการทำ calibration และการบำรุงรักษาไม่สามารถกระทำได้โดยง่ายดังเช่นในห้องทดลอง ดังนั้นความถูกต้องในการวัดค่า pH ในห้องทดลองมีความละเอียดเท่ากับ $\pm$ 0.02 pH ค่าความถูกต้องในการวัดค่า pH อุตสาหกรรมมีความละเอียด เท่ากับ $\pm$ 0.1 pH

ในกรณีการเก็บตัวอย่างของสารละลายเข้าห้องทดลองอาจมีผลทำให้ค่าที่วัดได้เกิดความคลาดเคลื่อนเนื่องจากค่าของ pH ของสารละลายเปลี่ยนแปลงได้ง่าย เมื่อกระทบกับสภาวะแวดล้อมภายนอกขบวนการผลิต การวัดค่า pH อย่างต่อเนื่องในอุตสาหกรรมจะให้ผลที่น่าเชื่อถือมากกว่า การเก็บตัวอย่างเข้าห้องทดลอง แต่อาจแก้ไขโดยการนำอุปกรณ์เครื่องวัด pH จากห้องทดลองไปทำการวัด ณ จุดเก็บตัวอย่างจะให้ผลที่ถูกต้องมากขึ้น

4.3.4 สภาวะแวดล้อมที่มีผลกระทบต่อการวัดค่า pH

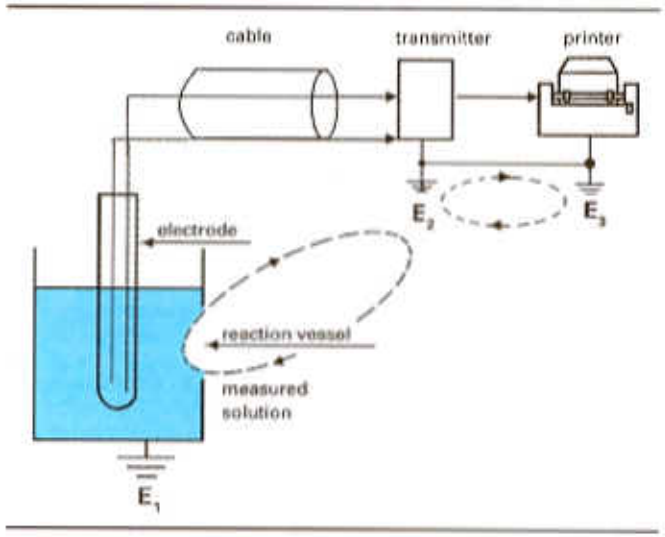
โดยทั่วไปสภาวะแวดล้อมจะมีผลกระทบต่อสายส่งสัญญาณค่า pH จาก pH electrode ไปยังค่าตัวเครื่องวัดค่า pH อีกทั้งมีผลกระทบต่อตัวเครื่องวัดด้วย ได้แก่ความชื้นในบรรยากาศ อุณหภูมิ รวมทั้งสนามแม่เหล็กไฟฟ้า ถ้าสภาวะแวดล้อมมีสภาพไม่ค่อยเอื้ออำนวยควรใช้เครื่องวัดชนิดที่มีวัสดุห่อหุ้มป้องกันตั้งแต่ ชั้น IP 65 ขึ้นไป จะช่วยแก้ปัญหาได้ ถ้าจำเป็นต้องใช้เครื่องวัดค่า pH ในพื้นที่มีอันตรายจากสารเคมีและสภาวะพิเศษอื่น ๆ ก็จะต้องมีการพิจารณาเลือกประเภทของเครื่องวัดให้เหมาะสมต่อไป

4.3.5 สายส่งสัญญาณค่า pH (cable)

เนื่องจากสัญญาณของค่า pH ที่ออกจาก pH electrode จะมีความต้านทานสูงมาก (high impedance) การใช้สายสัญญาณยิ่งยาว จะยิ่งมีผลกระทบ โดยทั่วไปถ้าส่งสัญญาณเกินกว่า 10 เมตร ควรจะใช้ preamplifier เพื่อทำให้สัญญาณของ pH เปลี่ยนจาก high impedance เป็น low impedance ซึ่งจะทำให้สัญญาณเดินทางไปได้ไกลมากขึ้นโดยไม่มีการสูญเสีย ถ้าสายสัญญาณยาวมากกว่า 20 เมตร และไม่มีการใช้ preampifier สัญญาณของ pH electrode จะส่งไปไม่ถึงเครื่องวัด และจะมีผลทำให้ pH electrode เกิดการชำรุด เพราะ pH electrode จะทำการกัลวาไนซ์ (galvanization) ตัวเอง โดยทั่วไป reference electrode จะถูกทำลายโดยจะเปลี่ยนจากที่มีสีน้ำตาลเข้มของ silver chloride

เคลือบอยู่กลายเป็นสีขาวหรือเทา

สำหรับในสภาวะที่มีสนามแม่เหล็กไฟฟ้ารบกวนมาก (เช่นในกรณีติดตั้ง pH electrode อยู่ใกล้มอเตอร์ หรือหม้อแปลงไฟฟ้า) ควรใช้สายสัญญาณที่มีสาย shield หุ้มอยู่ด้วย (triaxial cable) ซึ่งสาย shield นี้จะต้องทำการต่อลง ground ณ จุดเดียวกับเครื่องวัด รูปที่ 11 แสดงปัญหา ground loops ที่เกิดขึ้นเนื่องจากการต่อสาย ground ของระบบไม่ถูกต้อง และจะมีผลทำให้การวัดค่า pH ไม่ถูกต้องและทำให้ pH electrode ชำรุดเร็วขึ้น



รูปที่ 11 แสดงปัญหาของ ground loops ที่มักจะเกิดขึ้นในการวัดค่า pH

4.4 การทำ pH calibration

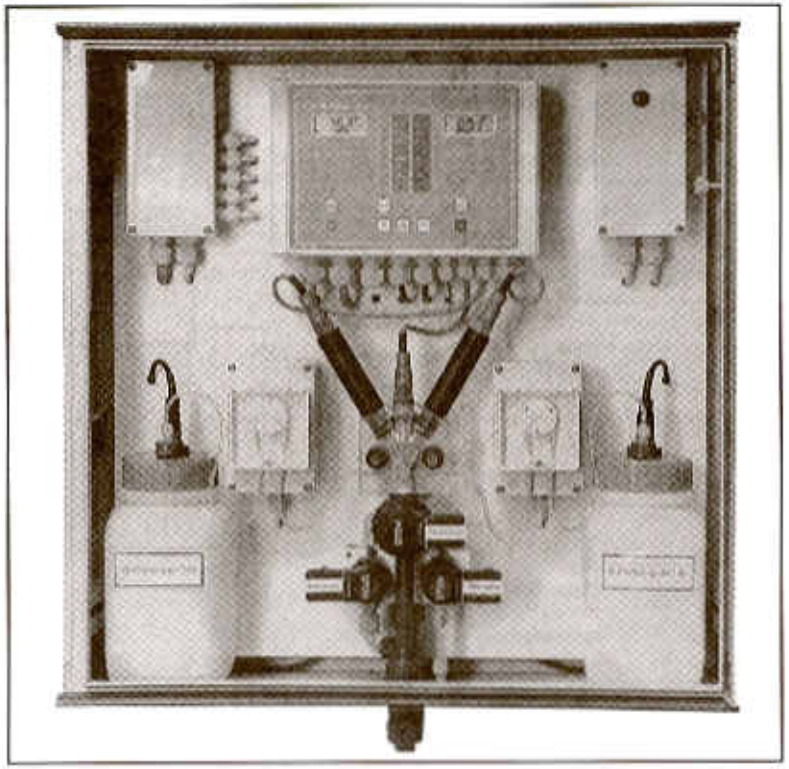
เมื่อ pH electrode ถูกใช้งานไปเรื่อย จะทำให้ zero point (ค่า pH ที่ pH electrode ให้ค่าความต่างศักย์เท่ากับ 0 mV) และ slope ของ electrode จะเปลี่ยนแปลงไปดังนั้น เพื่อให้ได้ค่า pH ที่ถูกต้อง จะต้องมีการนำ pH electrode มา calibrate ด้วยสารละลาย buffer ที่ถูกต้อง

โดยหลักแล้วจะมีการใช้สารละลาย buffer ที่มีค่า pH แตกต่างกันมากกว่า 2 pH หน่วย โดยที่จะต้องให้สารละลาย buffer อันหนึ่งมีค่า pH ใกล้เคียง zero point ซึ่งส่วนใหญ่จะใช้สารละลาย buffer ที่มีค่า pH เท่ากับ 7.0 และเลือกใช้สาร buffer อีกอันหนึ่งครอบคลุมช่วง pH ที่ต้องการรู้ค่าในตัวอย่างนั้น ๆ เช่น สารละลาย buffer pH เท่ากับ 4.0 หรือสารละลาย buffer pH เท่ากับ 10.0 โดยทั่วไปจะนิยมสารละลาย buffer pH = 4.0 เพราะว่าจะมีความเสถียรภาพมากกว่าสารละลาย buffer pH = 10.0 ซึ่งเป็นด่าง เพราะสารละลาย buffer ที่เป็นด่างจะมีเสถียรภาพต่ำเพราะคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศจะทำให้ค่า pH ของสารละลาย buffer ลดลงไป ทำให้ค่า pH ของสารละลาย pH ไม่ใช่ 10.0 แต่อาจจะเป็น 9.8 หรือ 9.9 หรือทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนขึ้น

ในการ calibrate จึงต้องให้อุณหภูมิของ pH electrode และอุณหภูมิของสารละลาย buffer เท่ากันโดยเมื่อจุ่ม pH electrode ลงในสารละลาย buffer จะต้องรอจนกว่าอุณหภูมิคงที่แล้วจึงจะทำการ calibrate

ในการทำ calibration เมื่อทำการ calibrate ที่ zero point และ slope เสร็จแล้วหากต้องการความถูกต้องสูงสุดควรทำการการ calibrate ที่ zero point อีกครั้งสำหรับความถี่ในการทำ calibrate ที่เหมาะสม หากตัวอย่างของสารละลายเหมือนเดิมอยู่เสมอและการ calibrate ทุก ๆ วันพบว่า zero point และ slope ไม่เปลี่ยนแปลง ความถี่ในการ calibrate อาจจะเป็นสัปดาห์ละครั้งที่เพียงพอหากตัวอย่างที่ต้องการวัดค่า pH มีการเปลี่ยนแปลงมาก และอาจทำให้ pH electrode สกปรกได้ง่ายที่เหมาะสมควรทำการ calibrate ทุกๆ ครั้งก่อนทำการวัดค่า pH

ปัจจุบันได้มีการผลิตเครื่องวัดค่า pH ในอุตสาหกรรมที่ทำการ calibrate pH electrode ได้โดยอัตโนมัติโดยตัวเครื่องสามารถดูดสารละลาย buffer ไปทำการ calibrate electrode พร้อมทั้งตรวจสอบ zero point และ slope ของ electrode ว่าอยู่ในเกณฑ์ได้หรือไม่ ทำให้สะดวกต่อการใช้งานและมีความถูกต้องในการวัดค่า pH มากยิ่งขึ้น



รูปที่ 12 Automatic pH Calibration Instrument
(จาก catalogue ของบริษัท Dr.A.Kuntze)

4.4.1 สารละลาย buffer

สารละลาย buffer เป็นสารละลายที่ให้ค่า pH คงที่ค่าหนึ่ง โดยจะเป็นสารละลายผสมระหว่างเกลือของกรดอ่อน และกรดอ่อน เช่น สารละลายระหว่าง potassium hydrogen phosphate (KH_2PO_4) กับ disodium hydrogen phosphate (Na_2HPO_4) ซึ่งจะให้ค่า pH เท่ากับ 6.865 ที่ 25 องศาเซลเซียส หรือ สารละลายผสมระหว่างเกลือของด่างอ่อนกับด่างอ่อน

สารละลาย buffer ที่ถูกต้องตามหลักเกณฑ์จะต้องเป็นไปตาม NBS (National Bureau of Standards) ดังนั้นแสดงในตารางที่ 2

Temp. °C	Standard pH values					
95	1.806	4.24	6.886		8.833	
90	1.792	4.21	6.876		8.850	
80	1.766	4.159	6.859		8.884	
70	1.743	4.116	6.845		8.921	
60	1.723	4.080	6.836		8.962	
55	1.715	4.064	6.834		8.985	
50	1.707	4.050	6.833	7.367	9.011	9.828
45	1.700	4.038	6.834	7.373	9.038	9.856
40	1.694	4.027	6.838	7.380	9.068	9.889
37	1.691	4.022	6.841	7.386	9.088	9.910
35	1.688	4.018	6.844	7.389	9.102	9.926
30	1.683	4.011	6.853	7.400	9.139	9.966
25	**1.679**	**4.005**	**6.865**	**7.413**	**9.180**	**10.012**
20	1.675	4.001	6.881	7.429	9.225	10.062
15	1.672	3.999	6.900	7.448	9.276	10.118
10	1.670	3.997	6.923	7.472	9.332	10.179
5	1.668	3.998	6.951	7.500	9.395	10.245
0	1.666	4.000	6.984	7.534	9.464	10.317

ตารางที่ 2 แสดงค่าของ NBS buffer ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

ปัจจุบันจะใช้ buffer ตาม National Insitute of Standards and Technology (NIST) เนื่องจากทั้ง NBS และ NIST buffer ค่า pH ของ buffer จะไม่เป็นตัวเลขพอดี เช่น 1.679 และ 6.865 บริษัทผู้ผลิตอุปกรณ์เครื่องวัด pH หลาย ๆ บริษัทจึงได้มีการคิดค้นทำสารละลาย buffer ที่มีค่าพอดีออกมาเพื่อให้ ผู้ใช้สะดวกเวลาใช้งาน

ดังแสดงตารางที่ 3 ซึ่งจะเรียก buffer เหล่านี้ว่า technical-grade buffer solutions

Temp. °C	pH values						
95		4.35		7.12	8.77		
90	2.00	4.30		7.09	8.79		
80	2.00	4.22		7.04	8.83		
70	1.99	4.16	4.71	7.00	8.88		
60	1.98	4.10	4.69	6.98	8.93		
55	1.98	4.08	4.67	6.98	8.96		
50	1.98	4.06	4.66	6.97	8.99	9.35	10.10
45	1.98	4.04	4.64	6.97	9.03	9.48	10.28
40	1.98	4.03	4.63	6.97	9.06	9.61	10.46
35	1.99	4.02	4.62	6.98	9.11	9.74	10.64
30	1.99	4.01	4.61	6.99	9.16	9.87	10.82
25	**2.00**	**4.01**	**4.60**	**7.00**	**9.21**	**10.00**	**11.00**
20	2.00	4.00	4.62	7.02	9.26	10.13	11.18
15	2.00	4.00	4.63	7.04	9.32	10.26	11.36
10	2.01	4.00	4.64	7.06	9.38	10.39	11.54
5	2.02	4.01		7.09	9.45	10.52	11.72
0	2.03	4.01		7.12	9.52	10.65	11.90

ตารางที่ 3 แสดงค่า pH ของ technical-grade buffer solution ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

โดยหลักแล้วสารละลาย buffer เหล่านี้ผู้ผลิตจะเตรียมขึ้นมาในห้องปฏิบัติการอย่างดี โดยมีความถูกต้อง ± 0.02 pH สารละลาย buffer ที่มีขายโดยทั่ว ๆ ไป จะใส่สี (indicator) เพื่อง่ายต่อการสังเกต และหาก buffer เสื่อมสภาพ สีก็จะเปลี่ยนไปจากเดิม โดย ทั่ว ๆ ไปสารละลาย buffer จะมีอายุการใช้งานยาวนาน ถ้าเก็บในขวดที่ปิดสนิทในตู้เย็น จะคงสภาพอยู่ได้ประมาณ 1 ปี ดังนั้นก่อนใช้งานควรสังเกตุว่าสารละลาย buffer ยังคงสภาพเดิมหรือไม่ หากมีตะกอนรุ้นอยู่ในขวดสารละลาย buffer หรือสารละลายเริ่มเปลี่ยนสีไป ควรเปลี่ยนสารละลาย buffer จะดีกว่า

5. การเก็บรักษา electrode

อายุการใช้งานและคุณภาพ pH electrode จะขึ้นอยู่กับสภาวะใช้งาน และการดูแลรักษา หากมีการดูแลและบำรุงรักษาที่เหมาะสมจะทำให้อายุการใช้งานของ pH electrode ยาวนานขึ้น

5.1 การเก็บรักษา electrode

5.1.1 การเก็บรักษา glass electrode

ดังแสดงในรูปที่ 3 ในหัวข้อ 3.1 glass electrode ทุกชนิดสำหรับ pH electrode จะทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดเป็นชั้น (gel layer) ซึ่งมีขนาดประมาณ 10^{-4}mm ซึ่งไม่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า ความหนาและองค์ประกอบของ gel layer นี้จะส่งผลถึงความเร็วในการอ่านค่า pH รวมทั้ง slope ของ electrode และความคลาดเคลื่อนในการวัดค่า pH สูง ๆ (alkali error) ดังนั้น gel layer นี้เป็นหลักสำคัญที่สุดที่แสดงถึง คุณลักษณะของ glass electrode โดยปกติการเกิด gel layer นี้จะใช้เวลา 1-2 วันหากนำ glass electrode ที่แห้งมาแช่ในน้ำโดยทั่วไปผู้ขายมักจะส่ง electrode ที่แช่น้ำมาแล้วให้กับผู้ซื้อ ดังนั้น gel layer จึงมีพร้อมใช้งาน

ในช่วง pH 1-10 gel layer จะคงมีแต่เมื่อ pH เกินกว่า 10 gel layer จะค่อย ๆ แตกออกยิ่ง pH สูงมากขึ้น gel layer จะยิ่งแตกออกเร็วขึ้นซึ่งเป็นเหตุผลว่า เมื่อวัดค่า pH เป็นด่างมาก ๆ ค่า pH จะไม่ค่อยนิ่งจะค่อย ๆเปลี่ยนไปเรื่อย ๆ (drift) อีกทั้ง gel layer จะเปลี่ยนคุณลักษณะไปเมื่ออยู่ในสภาวะที่ด่าง ๆ จึงมักทำให้การวัดค่า pH ที่เป็นด่างมาก ๆ ค่าที่ได้จะคลาดเคลื่อน (alkali error) และหากอุณหภูมิของ ตัวอย่างที่วัดค่า pH เปลี่ยนแปลงหรือแตกต่างกันมากจะมีผลทำให้ gel layer มีการเปลี่ยนแปลงคุณลักษณะไปมามีผลทำให้ค่า pH ที่วัดได้ไม่นิ่ง

ในกรณีที่ไม่มีการใช้งาน glass electrode เป็นเวลานาน เช่นเป็นสัปดาห์หรือเป็นเดือน วิธีการเก็บรักษาควรเป็นดังนี้

การเก็บรักษาโดยทั่ว ๆ ไป :-ควรเก็บในสารละลายเป็นกลางหรือเป็นกรดเล็กน้อยที่อุณหภูมิห้อง

การเก็บรักษาเพื่อวัตถุประสงค์บางกรณีเฉพาะ :-ควรเก็บในสารละลายที่มีค่า pH และอุณหภูมิใกล้เคียงกับตัวอย่างที่ต้องการวัดค่า pH

การเก็บรักษาเมื่อไม่มีการใช้งานในระยะยาว :- เก็บแห้งโดยมีฝาครอบหุ้มกันกระแทกหรือขีดข่วน หรือเก็บในสารละลายที่เป็นกลางหรือกรดเล็กน้อย

ไม่ควรเก็บรักษา glass electrode ในน้ำกลั่น เพราะจะทำให้ gel layer ละลายออกมาทีละน้อยจะมีผลทำให้ electrode อ่านค่าไม่นิ่ง และมีอายุการใช้งานสั้นลง

5.1.2 การเก็บรักษา reference electrode ชนิดที่ไม่สามารถเปลี่ยนถ่าย electrolyte ได้

โดยหลักแล้ว reference electrode จะให้ค่าความต่างศักย์คงที่ ดังนั้นสภาวะของ reference electrode จะต้องคงที่ ซึ่งได้แก่ ความเข้มข้นของ reference electrode จะต้องคงที่เมื่อเลิกใช้งานควรปิดจุกเพื่อไม่ให้ electrolyte ระเหย ส่วนสำคัญอีกส่วนหนึ่งของ reference electrode คือ diaphragm ซึ่งทำหน้าที่ให้ electrolyte ไหลถ่ายเทออกมานอก electrode จะต้องสะอาดไม่มีอะไรอุดตัน เพราะจะมีผลทำให้ความต่างศักย์ของ electrode เปลี่ยนไปหรือทำให้ค่า pH ที่อ่านได้ไม่นิ่ง

การเก็บรักษาที่เหมาะสมคือ แช่ reference electrode ใน reference electrolyte ที่ใช้เติมลงใน electrode

5.1.3 การเก็บรักษา combined pH electrode ชนิดที่สามารถเปลี่ยนถ่าย reference electrolyte ได้

การเก็บรักษา combined pH electrode ควรเก็บหรือแช่ใน reference electrolyte จะเหมาะสมที่สุดไม่ควรเก็บ combined pH electrode ในสารละลาย buffer หรือน้ำกลั่นเพราะมีผลทำให้ทั้ง glass electrode และ reference electrode เสื่อมประสิทธิภาพลง

5.1.4 การเก็บรักษา combined pH electrode ชนิดที่เปลี่ยนถ่าย reference electrolyte ไม่ได้ (gel-filled combined pH electrode)

ในปัจจุบัน pH electrode นิยมใช้ electrode ชนิด gel-filled เพราะไม่ต้องคอยบำรุงรักษา electrolyte แต่อายุการใช้งานจะมีจำกัดกว่าชนิดที่เปลี่ยนถ่าย electrolyte ได้

การเก็บรักษา electrode ประเภทนี้มีความสำคัญมาก หาก electrode

ถูกปล่อยแห้งอาจจะต้องนำมาแช่ใน สารละลาย potassium chloride (KCl) นานเป็นชั่วโมงกว่าจะใช้งานใหม่ได้วิธีการเก็บรักษาควรเก็บ electrode ในสารละลายอิ่มตัวของ KCl

5.2 อายุการใช้งาน และการเสื่อมสภาพของ electrode (ageing of electrode)

5.2.1 การเสื่อมสภาพของ glass electrode เพื่อใช้งาน

โดยที่ gel layer ของ glass electrode เป็นหลักสำคัญในการพิจารณาเมื่อใช้งานนานมากขึ้น gel layer ก็จะมีความหนามากขึ้น ซึ่งจะมีผลทำให้

- ค่าที่วัดได้ไม่นิ่งต้องใช้เวลาในการวัดค่านานขึ้น
- slope ของ electrode น้อยลง
- zero point เปลี่ยนไปจากเดิม
- ความต้านทานของ glass electrode เพิ่มขึ้น

จากการสังเกตุพบว่า หากใช้งาน electrode ส่วนใหญ่ในสภาวะที่เป็นกรด slope ของ electrode จะเปลี่ยนไปเล็กน้อย ในสภาวะที่เป็นด่างในการใช้งานจะทำให้ electrode เสื่อมสภาพไปมากกว่า โดยเฉพาะอย่างยิ่ง การเสื่อมสภาพของ electrode จะยิ่งเร็วมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการใช้งานสูงขึ้น ดังนั้นอายุการใช้งานของ electrode จะขึ้นอยู่กับสภาวะของการใช้งาน แต่พอที่จะกำหนดเกณฑ์คร่าว ๆ ได้ดังนี้

สภาวะอุณหภูมิ	อายุการใช้งานของ electrode
ที่อุณหภูมิห้อง	1-3 ปี
90° C	ประมาณ 2-3 เดือน
120° C	ประมาณ 2-3 สัปดาห์

5.2.2 การเสื่อมสภาพของ reference electrode

โดยหลักแล้ว reference electrode ไม่มีการเสื่อมสภาพแม้จะมีการใช้งานมายาวนาน ซึ่งการเสื่อมสภาพของ reference electrode มักจะมีสาเหตุมาจากการใช้งานและการบำรุงรักษาที่ไม่ถูกต้อง ทำให้มีการวัดค่า pH เกิดความคลาดเคลื่อน ซึ่งพอที่จะสรุปสาเหตุได้ดังต่อไปนี้

- **การดูแลรักษา reference electrode**

reference electrode จะต้องหยอดเติม electrolyte ให้มีระดับเต็มหรือเกือบเต็มอยู่เสมอใน electrode แต่เนื่องจากมีโอกาสที่ electrolyte จะปนเปื้อนกับสารละลายที่วัดค่า pH ดังนั้นประมาณทุก ๆ 4-5 เดือนควรดูดสารละลาย electrolyte เก่าออกจาก electrode ให้หมดแล้วเติม electrolyte ใหม่เข้าไปจะช่วยทำให้ electrolyte มีคุณภาพที่ดีอยู่เสมอ หากมีการใช้งาน electrode ในสภาวะที่มีความสกปรกสูงมากเช่น ในระบบบำบัดน้ำเสียหรือน้ำเต็มควรจะต้องเปลี่ยนถ่าย electrolyte ในทุก 1-2 เดือน

electrolyte ที่ใช้ส่วนใหญ่จะเป็นสารละลาย KCl ความเข้มข้น 3.0 mole/l อิ่มตัวด้วยสารประกอบ silver chloride (AgCl) เพื่อป้องกันไม่ให้ AgCl ที่เคลือบอยู่ที่โลหะ silver หลุดออกมาซึ่งจะเห็นได้ว่าเมื่อ reference electrode หมดสภาพจากเดิมเส้นลวด silver ซึ่งมี AgCl เคลือบอยู่ที่มีสีเทาน้ำตาลจะกลายเป็นสีขาวปนเทา ปัจจุบัน pH electrode ได้มีการพัฒนา reference electrode จากเดิม AgCl เคลือบบนลวด silver มาเป็นผง silver chloride อัดแน่นหุ้มลวด silver และมีการป้องกันไม่ให้ AgCl สัมผัสกับ electrode โดยตรง ดังนั้นสารละลาย electrolyte ที่สามารถใช้กับ electrode ประเภทนี้คือ 3.0 mol/l KCl โดยไม่ต้องมีการอิ่มตัวด้วยสารประกอบ AgCl

- **ปัญหาที่เกิดขึ้นที่เส้นลวด silver ที่มี AgCl เคลือบอยู่**

นอกจากปัญหาจาก electrolyte ที่จะทำให้เส้นลวด silver ที่มี AgCl เคลือบอยู่หมดสภาพแล้ว ลักษณะการใช้งานที่ไม่ถูกต้อง เช่น มีกระแสไฟฟ้ารั่วผ่าน electrode โดยการต่อ ground ที่ไม่ถูกต้องก็จะทำให้เส้นลวดเปลี่ยนสภาพเช่นกัน โดยหลักแล้ว reference electrode กับ earth จะต้องมีความต่างศักย์แตกต่างกันมากกว่า 10 เมกกะโอหม์

นอกจากนี้การใช้ combined pH electrode ที่มีหัววัดค่าอุณหภูมิอยู่ภายใน (Integrated temperature sensor) จะมีส่วนทำให้ reference electrode เสื่อมสภาพเร็วขึ้นเนื่องจากกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นระหว่างหัววัดอุณหภูมิและเส้นลวด silver ที่มี AgCl เคลือบอยู่แม้เพียงเล็กน้อย ก็จะทำลาย electrode ได้ ที่เหมาะสมควรใช้หัววัดอุณหภูมิแยกต่างหากจาก pH electrode จะเหมาะสมกว่า

- **ความสกปรก diaphragm**

สารละลายภายนอก pH electrode อาจจะไหลผ่าน diaphragm เข้าไปใน electrolyte และทำปฏิกริยากับ silver ion (Ag^+) ใน electrolyte ทำให้เกิดตะกอนอุดตันที่ diaphragm ได้เช่น sulphide ion (S^{2-}) หรือโปรตีนซึ่งตะกอนมักจะมีสีดำ จึงควรหมั่น

ดูแลรักษาไม่ให้มีตะกอนอุดตันที่ diaphragm

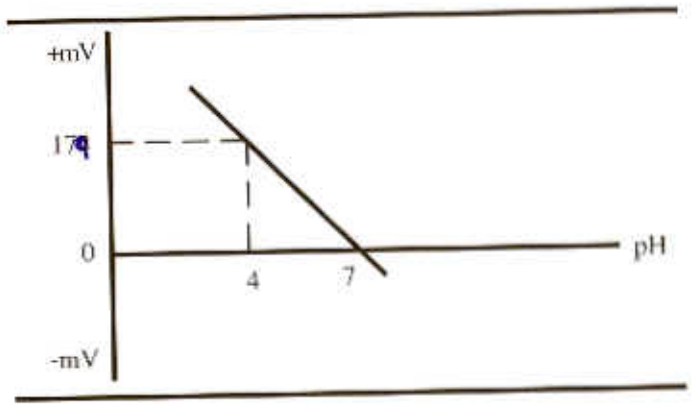
5.2.3 การเสื่อมสภาพของ combined pH electrode ที่เป็นแบบ gel-filled

pH electrode ชนิดนี้มีอายุการใช้งานแน่นอน โดยมีสาเหตุดังนี้

- KCl ที่อยู่ใน gel จะแพร่ออกมาจาก electrode เข้าไปในสารละลายที่ต้องการวัดจนความเข้มข้นต่อย ๆ ลดลงมีผลทำให้ zero point เปลี่ยนแปลงจึงต้องมีการ calibration บ่อยครั้งมากขึ้น
- ถ้าสารละลายที่ต้องการวัดค่ามีปริมาณความเข้มข้นของเกลือหรือมีแรงดันมากกว่าแรงดันภายใน electrode จะทำให้สารละลายภายนอกไหลเข้าไปใน electrode ทำให้ diaphragm และ electrolyte สกปรกส่งผลให้ electrode วัดค่าได้ผิดพลาด
- เราไม่สามารถเปลี่ยนถ่าย electrolyte หรือทำความสะอาด diaphragm ได้จึงทำให้ pH electrode หมดอายุการใช้งาน

5.3 การทดสอบคุณภาพของ pH electrode และการฟื้นฟูประสิทธิภาพของ electrode

จากรูปที่ 13 จะแสดงให้เห็นว่าค่า pH มีความสัมพันธ์กับค่าความต่างศักย์ที่ pH electrode วัดได้ในหน่วย mV ดังนั้นการทดสอบคุณภาพ electrode จึงจำเป็นต้องใช้เครื่องวัดค่า pH ที่สามารถแสดงผลเป็น mV ด้วย



รูปที่ 13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง pH กับ mV

จากรูปกราฟพอที่จะคาดคะเนเพื่อความสะดวกในการพิจารณา ดังนี้

ที่อุณหภูมิประมาณ 25° C ค่าความต่างศักย์ของ pH 4 buffer = 17ๆ mV
ค่าความต่างศักย์ของ pH 7 buffer = 0 mV

ดังนั้นหากนำ pH electrode จุ่มในสารละลาย buffer 4 และ 7 และค่าแตกต่างจากที่แสดงนี้ เกินกว่า หรือน้อยกว่า 10 mV ควรที่จะต้องมีการบำรุงรักษาและฟื้นฟูประสิทธิภาพของ electrode และโดยที่ mV ของ pH 7 buffer จะเป็นตัวแทนของ zero point จะแสดงถึงประสิทธิภาพของ glass electrode และ mV ของ pH 4 buffer จะเป็นตัวแทนของ reference electrode ดังนั้นการแก้ไขฟื้นฟูประสิทธิภาพของ electrode จะต้องพิจารณาค่า mV ของ pH 4 buffer และ pH 7 buffer เพื่อจะได้แก้ไขปัญหาได้ถูกต้อง ดังตัวอย่างต่อไปนี้

5.3.1 ในกรณีที่ mV ของ pH 7 buffer มีค่าอยู่ในช่วง 0 ± 10 mV แต่ mV ของ pH 4 buffer มีค่าน้อยกว่า 160 mV หรือเกินกว่า 190mV

การแก้ไขปัญหาอาจทำ โดยการ เปลี่ยนถ่าย electrolyte ใหม่จากนั้นนำ electrode แช่ลงใน electrolyte ประมาณ 1 ชั่วโมง แล้วเช็คค่า mV ของ pH 4 buffer อีกทีหนึ่ง หาก mV ของ pH 4 buffer ดีขึ้น อาจทิ้งไว้ค้างคืนก่อนนำมาใช้งาน

ในกรณีที่ mV ของ pH 4 buffer ยังไม่ดีขึ้น ให้สังเกตดูที่ diaphragm หาก diaphragm มีสีดำหรืออุดตันให้ทำการแช่ electrode ในสารละลาย thiourea หรือแช่ลงในสารละลาย pepsin หากอุดตันด้วยสารประกอบโปรตีน จากนั้นเปลี่ยนถ่าย electrolyte อีกครั้งและนำมาตรวจสอบด้วย pH 4 buffer อีกครั้งหากยังไม่ดีขึ้น ต้องเปลี่ยน electrode ใหม่

5.3.2 ในกรณีที่ mV ของ pH 7 buffer มีค่ามากกว่า + 10 mV หรือน้อยกว่า -10 mV แต่ mV ของ pH 4 buffer มีค่าอยู่ในช่วง 17ๆ + 10 mV ในกรณีจะแสดงให้เห็นว่า มีปัญหาที่ glass electrode

วิธีแก้ไขคือให้แช่ electrode ลงในสารละลายกรด hydrofluoric acid (HF) ซึ่ง HF^- นี้จะทำให้ gel layer ที่ glass electrode หลุดออกและเกิด gel layer ใหม่แทนจากนั้นให้เปลี่ยนถ่าย electrolyte แล้วจุ่มลงใน pH 7 buffer อีกครั้งเพื่อ

วัดค่า mV หาค่าไม่ดีขึ้นต้องเปลี่ยน electrode ใหม่ การแช่ลงในสารละลายกรด HF นี้ ต้องมีความระมัดระวังอย่างมากเพราะอาจจะทำลาย glass membrane ทั้งหมดได้

5.3.3 ในกรณี mV ของ pH 7 buffer และ mV ของ pH 4 buffer มีค่าอยู่ในเกณฑ์ แต่ปรากฏว่ามีค่า pH ที่วัดไม่ค่อยนิ่ง ต้องใช้เวลานานกว่า 4-5 นาที จึงจะค่อนข้างนิ่ง

สาเหตุเกิดจาก ความสกปรกที่ diaphragm หรือมีความสกปรกเคลือบที่ glass electrode ให้ทำความสะอาด diaphragm ตามในข้อ 5.3.1 สำหรับการทำความสะอาด glass electrode อาจทำความสะอาดด้วยน้ำยาล้างจานหาก electrode มีน้ำมันหรือไขมันเคลือบอยู่ หากหลังจากล้างแล้วยังไม่ดีขึ้น อาจจะต้องใช้การฟื้นฟูประสิทธิภาพของ glass electrode ดังในข้อ 5.3.2

ในการบำรุงรักษา pH electrode ต้องไม่มีการเช็ดถูที่ glass electrode บริเวณ glass membrane เพราะจะทำให้เป็นรอยขีดข่วนและเกิดไฟฟ้าสถิตทำให้ gel layer เปลี่ยนคุณลักษณะไปทำให้ค่าที่วัดได้ไม่ค่อยนิ่ง

6. การพิจารณาเลือกชนิด pH electrode ที่เหมาะสมสำหรับการใช้ในห้องทดลองในกรณีตัวอย่างมีลักษณะพิเศษ

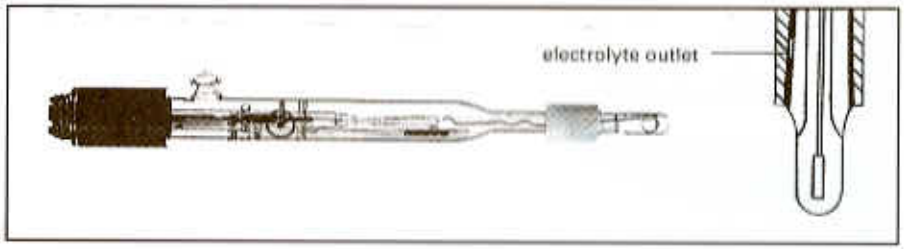
โดยทั่วไปในห้องทดลองมักจะเป็น pH electrode ลักษณะทั่วไปซึ่งจะเหมาะสมที่จะใช้ในการวัด pH ในช่วง 2-12 อุณหภูมิปริมาณ 10-50° C และมีความเข้มข้นของเกลืออยู่ในช่วง 0.5 ถึง 4 mole/l และมักจะเป็นสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน แต่ในกรณีมีความจำเป็นต้องวัดค่า pH ให้ถูกต้องในการทำงานบางประเภท เช่น

6.1 การวัดค่า pH ในน้ำบริสุทธิ์ หรือน้ำที่มีปริมาณเกลือแร่ต่ำ

ในกรณีที่ตัวอย่างน้ำมีค่าความนำไฟฟ้าต่ำกว่า 50 ไมโครซิเมนต์/ซม. (µS/cm) ซึ่งแสดงถึงว่ามีปริมาณเกลืออยู่ในตัวอย่างเพียงเล็กน้อย การใช้ pH electrode แบบธรรมดาการวัดค่าจะไม่ค่อยนิ่ง เนื่องจากความต้านทาน (resistance) ที่เพิ่มขึ้นที่ diaphragm จะมีผลต่อค่าความต่างศักย์ของสัญญาณ pH วัดได้ เมื่อ electrolyte ค่อย ๆ ไหลลงใน

ตัวอย่างน้ำผ่าน diaphragm ค่า pH จะค่อย ๆ คงที่แต่อาจจะต้องใช้เวลานาน ในขณะเดียวกันการกวนตัวอย่างน้ำ จะมีผลต่อค่า pH ของน้ำ เพราะอาจจะเพิ่มหรือลดการละลายของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

วิธีแก้ไขควรใช้ pH electrode ชนิดที่มี diaphragm ขนาดใหญ่ขึ้น เรียกว่า sleeve diaphragm เพื่อเพิ่มอัตราการไหลของ electrolyte ทำให้การวิเคราะห์ค่ารวดเร็วและมีความถูกต้องมากขึ้น



รูปที่ 14 รูปแสดง pH electrode ชนิดที่มี sleeve diaphragm

6.2 การวัดค่า pH ในตัวอย่างกึ่งของเหลวและในตัวอย่างของเหลวที่มีน้ำเจือปน อยู่น้อย

ในกรณีที่ตัวอย่างมีน้ำจือปนน้อยกว่า 5% ค่า pH ที่วัดได้จะไม่ใช่ค่า pH ตามคำนิยามแต่จะเป็นค่า pH เปรียบเทียบ เช่น methanol มีค่า pH มากกว่า ethanol แสดงว่า methanol มีลักษณะเป็นด่างมากกว่า ethanol แต่ไม่สามารถนำค่า pH ที่วัดได้มาเทียบกับค่า pH ของตัวอย่างน้ำได้ สำหรับตัวอย่างกึ่งของเหลว เช่น ยาสีฟันเหลว, สีน้ำ จะมีลักษณะคล้าย ๆ ตัวอย่างน้ำที่มีเกลือแร่ต่ำการวัด pH ในตัวอย่างเหล่านี้จะได้ค่าไม่ค่อยนิ่ง

วิธีการแก้ไขสำหรับการวัด pH ในตัวอย่างกึ่งของเหลวสามารถใช้ pH electrode ที่มี sleeve diaphragm ได้แต่ในกรณีตัวอย่างของเหลวที่ไม่มีน้ำเจือปนควรใช้ pH electrode ที่มี electrolyte เป็นสารละลายชนิดอื่นแทน KCl ซึ่งจะไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกันหรือตกตะกอนกับตัวอย่างของเหลว ที่ต้องการวัดค่า pH เช่นอาจจะใช้สารละลาย lithium chloride (LiCl) ใน ethanol หรือ LiCl ใน acetic acid จะทำให้ การวัดค่า pH นิ่งเร็วมากขึ้น

6.3 ในตัวอย่างที่มีโปรตีนเจือปน

ในอุตสาหกรรมอาหาร เช่น นม, แป้ง, การวัดค่า pH มักจะพบว่า pH electrode เสื่อมสภาพเร็วต้องทำความสะอาดบ่อยเนื่องจากโปรตีนที่เจือปนในตัวอย่างจะทำปฏิกริยากับ silver ในสารละลาย electrolyte อุดตัน diaphragm

วิธีแก้ไข อาจจะใช้ electrode ชนิดที่มี glycerin เจือปนใน electrolyte จะช่วยแก้ไขปัญหา หรือหมั่นทำความสะอาด diaphragm ด้วยสารละลาย pepsin ซึ่งจะละลายเอาโปรตีนที่อุดตันอยู่ออกไป

6.4 ในตัวอย่างที่มี sulfide เจือปน

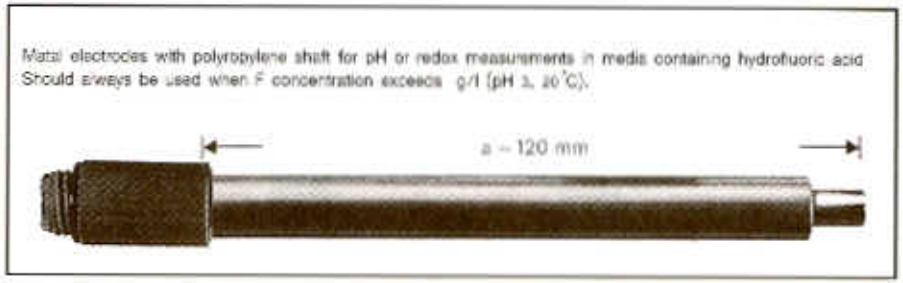
ในระบบบำบัดน้ำเสีย หรืออุตสาหกรรมบางประเภทที่มีการใช้ sulfide หรือมี sulfide เจือปนในการวัดค่า pH จะพบว่า จะเกิดตะกอนสีดำอุดตันที่ diaphragm เนื่องจาก sulfide ทำปฏิกริยากับ silver ion ใน electrolyte

วิธีการแก้ไข อาจใช้ pH electrode ชนิดที่มี electrolyte เป็นแบบปราศจาก silver ion หรือ หมั่นทำความสะอาด diaphragm ด้วยสารละลาย thiourea ซึ่งจะละลาย ตะกอนที่อุดตัน diaphragm ออกไป

6.5 การวัดค่า pH ในตัวอย่างน้ำที่มีกรดกัดแก้ว (hydrofluoric acid) เจือปน

ในตัวอย่างน้ำหรือสารที่มี ฟลูออไรด์เจือปน ถ้ามีค่า pH ต่ำกว่า 5 จะกลายเป็นกรดกัดแก้ว (hydrofluric acid, HF) ซึ่งสามารถทำลาย pH electrode โดยเฉพาะ glass membrane ได้อย่างรวดเร็ว ทำให้ gel layer ถูกทำลาย ค่าที่วัดได้จะไม่ค่อยนิ่ง

วิธีการแก้ไข อาจเลือกใช้ pH electrode ชนิดที่ทนต่อกรดกัดแก้วได้ในระดับหนึ่งถ้ามี pH ความเข้มข้นเกินกว่า 1 กรัม/ลิตร ควรใช้การวัด pH ด้วย antimony electrode (Sb) ซึ่งจะทดแทน การวัด pH แบบใช้ glass electrode ปกติ แต่ antimony electrode จะเกิดออกไซด์เคลือบที่ผิวได้ง่าย จึงต้องทำความสะอาดทุกครั้งก่อนทำการวัดค่า pH



รูปที่ 15 antimony electrode ชนิดที่ใช้ในการวัดค่า pH ในห้องทดลอง (จาก catalogue ของบริษัท Ingold)

7. การวัด pH อย่างต่อเนื่องในอุตสาหกรรม

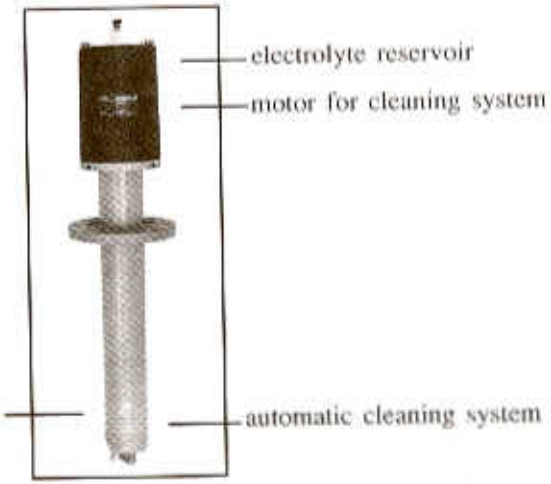
7.1 ในขบวนการผลิตทางอุตสาหกรรม

ขบวนการผลิตในอุตสาหกรรมต้องการวัดและควบคุมค่า pH อย่างมาก โดยจะพิจารณารวมถึงความเป็นไปได้ในการใช้งาน การดูแลและบำรุงรักษาต้องไม่ยุ่งยาก นอกจากนี้เนื่องจากในขบวนการยังมีทั้งแรงดันและอุณหภูมิสูงการพิจารณาเลือกใช้วัสดุที่เหมาะสม เช่น stainless steel, titanium หรือ hastelloy housing จะมีความสำคัญอย่างยิ่งด้วย

ควรมีการพิจารณาว่าควรใช้ single pH electrode หรือ combined pH electrode ตามความเหมาะสมของขบวนการอุตสาหกรรม นอกจากนี้ระบบการทำความสะอาด electrode โดยอัตโนมัติเป็นสิ่งจำเป็นอย่างยิ่ง ในบางประเภทของอุตสาหกรรม อาจจะต้องมีการนำระบบ automatic pH calibration มาใช้เพื่อความสะดวก ในการใช้งานหากการดูแลรักษากระทำได้ค่อนข้างยาก

ในอุตสาหกรรมบางประเภท เช่น อุตสาหกรรมน้ำตาล ซึ่งต้องมีการควบคุมค่า pH ในการตกผลึกน้ำตาล การใช้ pH electrode ชนิดมี glass electrode อาจเกิดปัญหาการอุดตัน หรือ เคลือบผิวของ electrode ทำให้ต้องบำรุงรักษา และทำความสะอาดบ่อยครั้ง การใช้ antimony electrode ซึ่งมีระบบ automatic cleaning จะช่วยทำให้การวัดค่า pH สะดวกและมีความถูกต้องมากยิ่งขึ้น

รูปที่ 16 แสดงลักษณะของ pH electrode และ housing ที่ใช้ในขบวนการผลิตทางอุตสาหกรรม (จาก catalogue ของบริษัท Ingold)



รูปที่ 17 แสดงลักษณะของ antimony electrode พร้อม housing ชนิดที่ใช้ในอุตสาหกรรม (จาก catalogue ของบริษัท Polymetron)

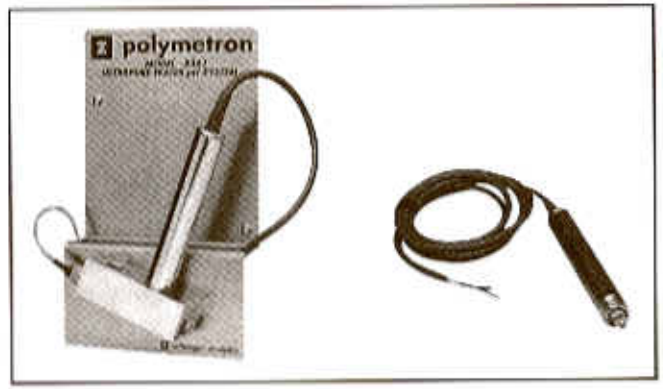
7.2 การวัด pH ในระบบน้ำในอุตสาหกรรม

7.2.1 ในระบบน้ำดี

การวัด pH ในน้ำดี ส่วนใหญ่จะเป็นการวัด pH ของน้ำบริสุทธิ์หรือมีเกลือแร่ต่ำ เช่น ระบบ demineralization (DI) การวัด pH ของน้ำก่อนป้อนเข้า boiler และการวัด pH ของไอน้ำ ASTM standard D 5128 ได้กำหนดหลักเกณฑ์ ในการวัดค่า pH อย่างต่อเนื่อง สำหรับน้ำที่มีปริมาณเกลือต่ำ ซึ่งจะต้องมีการวัดในระบบปิด ที่มีน้ำไหลผ่านอย่างต่อเนื่อง โดยที่ควรมีการควบคุมแรงดัน และอัตราการไหลก่อนข้างคงที่ รวมทั้ง วัสดุที่ใช้ควรเป็น stainless อย่างดี (SS 316 L) และต้องมีการทำ grounding ให้ถูกต้องเพื่อป้องกันไฟฟ้าสถิต ซึ่งมักจะเกิดขึ้น และทำให้ค่า pH ที่อ่านคลาดเคลื่อน และ pH electrode ที่เหมาะสม ที่ควรนำมาใช้วัดสำหรับน้ำบริสุทธิ์ โดยส่วนใหญ่ มักจะเป็นลักษณะที่มี sleeve diaphragm หรืออัตราการไหลของ electrolyte มากกว่าปกติ เพราะค่าที่วัดได้จะนิ่ง และถูกต้องมากขึ้น

การวัดค่า pH ของน้ำบริสุทธิ์จะต้องมีการคำนึงถึงอุณหภูมิของตัวอย่างน้ำ และ สัมประสิทธิ์ของการเปลี่ยนแปลงค่า pH เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป (temperature coefficient) และค่าสัมประสิทธิ์นี้จะมีความสัมพันธ์แบบไม่เป็นเส้นตรง (non-liner) ตารางที่ 4 จะแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงค่า pH ของน้ำบริสุทธิ์ซึ่งมีสารเจือปนในน้ำต่าง ๆ กัน ณ อุณหภูมิต่าง ๆ กัน

ปัจจุบันผู้ผลิตเครื่องวัดค่า pH อย่างต่อเนื่องได้มีการผลิตเครื่องวัด pH พร้อมชุด pH electrode สำหรับวัด pH ของน้ำบริสุทธิ์ โดยเฉพาะ



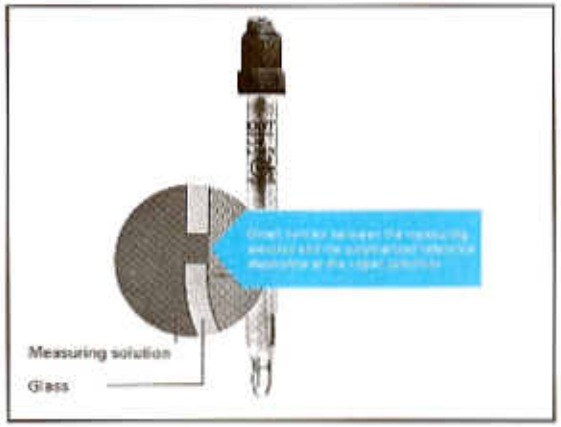
รูปที่ 18 ชุด pH electrode สำหรับวัดค่า pH ของน้ำบริสุทธิ์โดยเฉพาะ (จาก catalogue ของบริษัท Polymetron)

อุณหภูมิ (°C)	น้ำบริสุทธิ์	น้ำบริสุทธิ์ที่มี ammonia และ hydrazine เจือปน	น้ำบริสุทธิ์ที่มี ammonia และ phosphate เจือปน
5	-0.369	-0.717	-0.727
10	-0.269	-0.524	-0.530
15	-0.174	-0.340	-0.343
20	-0.085	-0.167	-0.168
25	0	0	0
30	+0.078	+0.154	+0.155
35	+0.153	+0.303	+0.304
40	+0.224	+0.445	+0.444

ตารางที่ 4 การเปลี่ยนแปลงค่า pH ของน้ำซึ่งมีสารเจือปนในน้ำต่าง ๆ กัน ณ อุณหภูมิต่าง ๆ กัน

7.2.2 การวัด pH ในระบบบำบัดน้ำเสีย

สำหรับการวัด pH ในระบบบำบัดน้ำเสียทางชีววิทยา โดยส่วนใหญ่จะเกิดปัญหาเนื่องจาก sulfide จะทำปฏิกิริยาอุดตันที่ diaphragm บริษัทผู้ผลิต electrode จึงผลิต electrode ชนิดที่มี electrolyte เป็นชนิด polymer และไม่มี silver ion เจือปนหรือมีเพียงเล็กน้อยหรือไม่มีการใช้ diaphragm ทำให้แก้ปัญหาดังกล่าวต่อไปได้แต่ pH electrode จะมีอายุการใช้งานจำกัด และมีราคาแพง



รูปที่ 19 pH electrode ชนิดที่มี polymer electrolyte (จาก catalogue ของบริษัท Inglod)

สำหรับการวัด pH ในระบบบำบัดน้ำเสียทางเคมี อาจเลือกใช้ pH electrode ที่มี electrolyte เป็นแบบ gel ธรรมดา หรือ ชนิดที่เปลี่ยนถ่าย electrolyte ได้จะทำให้ราคาของ electrode ถูกกว่าการใช้ชนิดที่เป็น polymer electrolyte สำหรับในกรณีที่มีการวัดค่า pH ในสภาวะที่เป็นกรด หรือเป็นด่างอยู่ตลอดเวลา ควรใช้ electrode ชนิด single electrode มากกว่า combined pH electrode เพราะ glass electrode และ reference electrode จะเสื่อมสภาพไม่พร้อมกัน และการใช้ single electrode จะทำให้อายุการใช้งานโดยเฉพาะของ reference electrode ยาวนานกว่าการใช้เป็นแบบ combined pH electrode

สำหรับในกรณีน้ำเสียที่มี hydrofluoric acid เจือปน การใช้ antimony electrode ร่วมด้วยระบบ automatic cleaning จะเหมาะสมที่สุด

8. การทำ temperature compensation

ปัจจุบันมีการพิจารณาถึงการทำ temperature compensation สำหรับการวัดค่า pH โดยที่เครื่องวัด pH ควรมี function ในการทำ temperature compensation รวมอยู่ในเครื่องด้วย เพื่อจะทำให้การวัดค่า pH มีความถูกต้อง

ในหัวข้อนี้จะได้กล่าวในรายละเอียดว่าการทำ temperature compensation ที่แท้จริงแล้วควรเป็นเช่นไร

จากสมการที่ (1) แสดงถึงค่าความต่างศักย์ของ pH electrode ที่วัดได้มีความสัมพันธ์กับค่า pH ของสารละลายที่วัดได้

$$E_{cl} = E_o - S\,(pH_s - pH_i) \quad \text{.....สมการที่ 2}$$

โดยที่

$$S(\text{slope}) = \frac{2.3\,RT}{F}$$ เรียกว่า Nernst potential

โดยที่

$0\,^{\circ}C$, S = 54.2 mV/pH

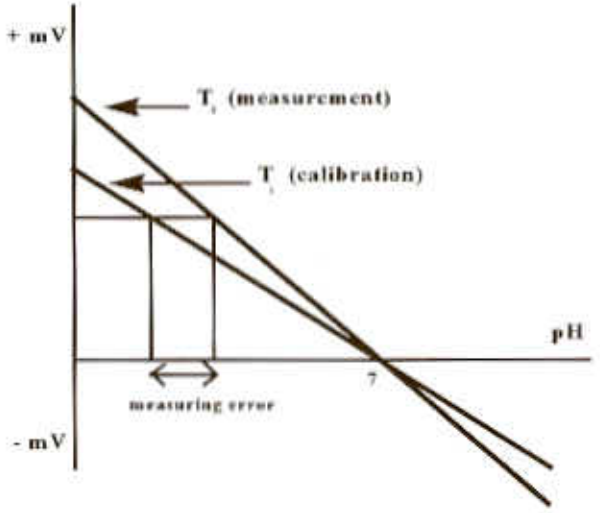
$25\,^{\circ}C$, S = 59.2 mV/pH

$50\,^{\circ}C$, S = 64.1 mV/pH

ค่า S ขึ้นกับอุณหภูมิ ดังนั้นผู้ผลิตเครื่องวัด pH จึงนำความสัมพันธ์นี้มาใส่ลงใน function การทำงานของเครื่อง จากรูปที่ 20 จะอธิบายได้ว่า ระหว่างการทำ calbration ที่อุณหภูมิ T_1 จะได้ กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง pH และ mV โดยเครื่องจะคำนวณ slope (S)

ณ อุณหภูมิ T_1 เพื่อใช้สำหรับการคำนวณหา pH ในตัวอย่างต่อไป แต่เมื่อนำตัวอย่างน้ำมาวัดค่าตัวอย่างน้ำ มีอุณหภูมิ T_2 ซึ่งสูงกว่าสารละลาย buffer ที่ใช้ในการ calibration หากตัว เครื่องวัด pH ไม่มี function การเปลี่ยนค่า S ตามอุณหภูมิ เครื่องวัด pHจะยังคงใช้ค่า S เท่าเดิมก็จะทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนได้

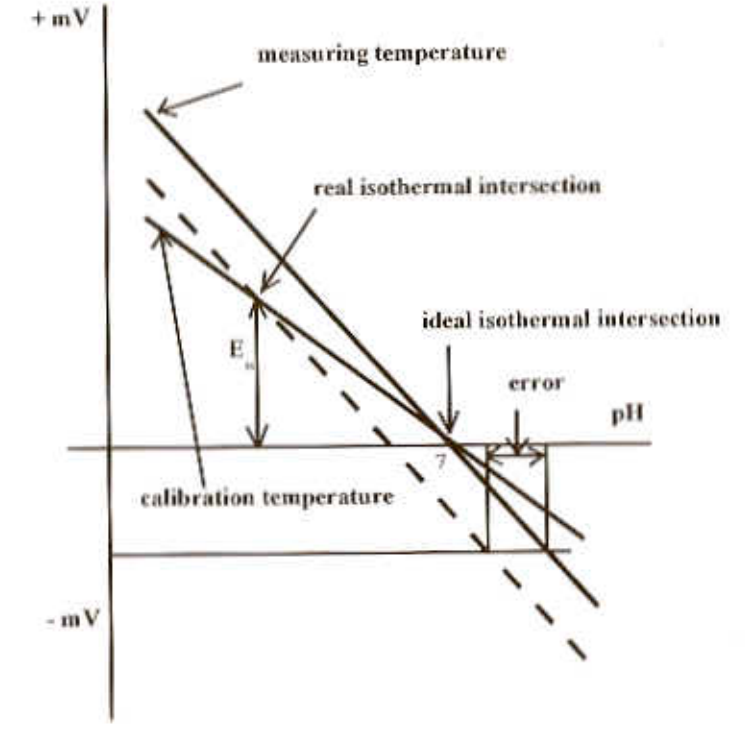
ถ้าเครื่องวัด pH มีระบบ temperature compensation แบบที่เป็น manual หรือ automatic ตัวเครื่องวัดค่า pH ก็จะคำนวณ และเปลี่ยนค่า S โดยอัตโนมัติ ทำให้การวัดค่า pH มีความถูกต้องมากขึ้น



รูปที่ 20 แสดงความสัมพันธ์ของค่า pH และ mV เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป โดยที่ $T_2 > T_1$

จากสมการที่ 2 และรูปที่ 20 จะเห็นได้ว่ามีการพิจารณาถึงเฉพาะ Nernst potential ซึ่งเป็นค่าคงที่เปลี่ยนตามอุณหภูมิ และจุดตัดของเส้นกราฟระหว่าง pH และ mV ที่อุณหภูมิต่าง ๆ (isothermal intersection, E_{is}) จะตัดกันที่ mV = 0 คือ pH = 7 ซึ่งในความเป็นจริง pH electrode ที่ผลิตออกมามักจะไม่เป็นตามทฤษฎี เช่น zero point ไม่เท่ากับ 0 mV มักจะมีความเบี่ยงเบนไป ดังนั้นผู้ผลิตเครื่องวัด pH จึงไม่สามารถนำปัญหาของ pH electrode ดังกล่าวมาทำเป็น function ได้เพราะไม่มีความแน่นอน รวมทั้งผู้ผลิต pH electrode

แต่ละรายก็มีการผลิต glass membrane ของตัวเองซึ่ง ความต้านทานของ glass membrane แต่ละรายก็ไม่เท่ากัน จากรูปที่ 21 จะเห็นได้ว่า E_{is} ที่แท้จริงจะแตกต่างจาก E_{is} ในทางทฤษฎีและยิ่งค่า E_{is} ที่แท้จริง แตกต่างจาก E_{is} ในทางทฤษฎีมากเท่าไร จะมีผลทำให้ค่าที่วัดได้มีคลาดเคลื่อนมากขึ้น โดยจะมากหรือน้อยจะขึ้นอยู่กับค่า pH ของสารละลายที่วัดค่านั้น ๆ ปัจจุบันผู้ผลิต pH electrode พยายามผลิต electrode ให้ออกมาเป็นไปตามทฤษฎีมากที่สุดเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าว



รูปที่ 21 แสดงถึงค่า isothermal intersection, E_{is} ที่มีความสัมพันธ์กับค่า pH กับ mV

นอกจากปัญหาของ E_{is} ซึ่งเครื่อง pH meter ไม่สามารถทำ compensation ได้แล้วเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป คุณสมบัติของสารละลายโดยเฉพาะ pH จะมีการเปลี่ยนแปลงไปด้วย จะเปลี่ยนแปลง เช่นไร มากน้อยเพียงใด จะขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของสาร

แต่ละชนิด โดยจะมีค่า สัมประสิทธิ์ของการเปลี่ยนแปลง (temperature coefficient) ของสารแต่ละชนิด ดังนั้นเครื่องวัดค่า pH ชนิดที่เป็น microprocessor ในปัจจุบันสามารถตั้งค่า tenperature coeffient (t_c) ตามชนิดของสารที่วัดได้ด้วยเหตุผลดังกล่าวก่อนการวัดค่า pH จึงควรมีการพิจารณาว่า t_c ของสารที่ต้องการวัดค่านั้นๆ เป็นเท่าไรและต้องป้อนค่า t_c ในเครื่องวัดให้ถูกต้องด้วย

ปัญหาของอุณหภูมิไม่มีต่อสารละลาย ที่ต้องการวัดค่าเท่านั้นแต่ยังมีผลต่อตัว pH electrode เองอีกด้วย เพราะเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป glass membrane อาจจะหดตัวหรือขยายตัวตามอุณหภูมิที่ลดลงหรือเพิ่มขึ้นก็จะมีผลทำให้ความต้านทานของ glass membrane เปลี่ยนแปลงไปด้วยและทำให้ความต่างศักย์ที่วัดค่าได้เปลี่ยนไปจากที่คาดคะเนไว้ เนื่องจากปัญหานี้ขึ้นอยู่กับผู้ผลิต pH electrode แต่ละรายจึงทำให้เกิดความยุ่งยากไม่สามารถนำมาหาความสัมพันธ์ที่ชัดเจนได้ จึงได้มีการกล่าวไว้เสมอว่าการวัดค่า **pH ที่ถูกต้องที่สุดคือการวัดค่า pH ที่อุณหภูมิเดียวกันกับการทำ calibration** เพราะสารละลาย buffer สามารถรู้ค่าว่าเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป ค่า pH จะเป็นเท่าใดดังนั้นเมื่อทำการ calibrate pH electrode อย่างถูกต้องที่อุณหภูมินั้น ค่า pH ที่อ่านได้ของสารละลาย ณ อุณหภูมินั้น จึงมีความถูกต้องมากที่สุด โดยที่ไม่ต้องทำ temperature compensation และปรับค่า t_c ของสารละลายนั้น

เอกสารอ้างอิง

"Pratice and Theory Measurement", Ingold Messtechnik AG, 1989

"ไม่น้อยกว่า 50% ของ pH Electrode
และ ORP Electrode ที่ใช้งานไม่ได้แล้วสามารถนำมา
ซ่อมบำรุง และนำกลับมาใช้งานใหม่ได้"