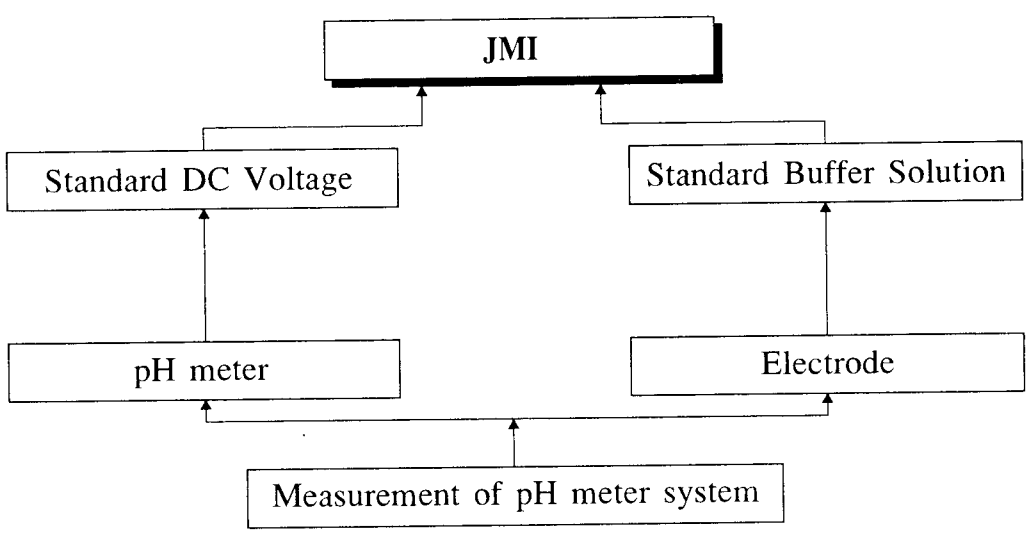
การสอบเทียบเครื่องวัดความเป็นกรดด่าง

ประวิทย์ จงนิมิตรสถาพร

เครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง หรือ pH meter คือเครื่องมือที่ใช้วัดสภาพความเป็นกรดหรือด่างของสารละลาย ที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย เป็นเครื่องมือวัดวิเคราะห์ชนิดหนึ่งที่มีความสำคัญและมีการใช้งานกันอยู่อย่างแพร่หลาย ในภาคอุตสาหกรรมปัจจุบัน เช่นใช้ในการวัดวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์นำเข้าและส่งออกเครื่องอุปโภค บริโภค, ใช้ในการวัดวิเคราะห์เพื่อควบคุมสภาวะแวดล้อมหรือใช้ในการวัดวิเคราะห์เชิงวิจัยในสาขาต่างๆ ซึ่งผลจากการวัดวิเคราะห์จะนำไปสู่ระบบการควบคุมคุณภาพที่มีมาตรฐาน

กองฟิสิกส์และวิศวกรรม กรมวิทยาศาสตร์บริการเป็นหน่วยงานหนึ่งที่ให้บริการสอบเทียบเครื่องมือวัดความเป็นกรด-ด่างกับหน่วยงานต่างๆ ที่ให้บริการวิเคราะห์ทดสอบความเป็นกรด-ด่างของตัวอย่างด้วยเครื่อง pH meter & electrode ผู้ใช้งานควรที่จะทราบถึงนัยสำคัญผลของรายงานผลการสอบเทียบเพื่อใช้ในการประเมินผลการวิเคราะห์ตัวอย่าง

มาตรฐานการทวนสอบค่าความถูกต้องระบบเครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง (pH meter & electrode) จะมีการสอบย้อน (traceability) ค่าความถูกต้อง โดยอ้างอิงถึง



จากนิยามของค่า pH จะถูกกำหนดโดยสมการ

$$pH(x) - pH(s) = \frac{E(s) - E(x)}{2.3026RT/F} \quad (1)$$

ซึ่ง pH(x) คือความเป็นกรด-ด่างของสารละลายที่ค่า X

pH(s) คือความเป็นกรด-ด่างของสารละลายที่ค่า S

E(x) คือค่าของแรงเครื่องไฟฟ้าของสารละลายที่ค่า pH(x)

E(s) คือค่าของแรงเครื่องไฟฟ้าของสารละลายที่ค่า pH(s)

R คือค่าคงที่ของแก๊ส (gas constant) = 8.3144 $J.k^{-1}.mol^{-1}$

T คือค่าอุณหภูมิ kelvin ($T^{\circ}C+273.15$)

F คือค่าของฟาราเดย์ = 96487 $C.mol^{-1}$

และจากสมการ (1) ค่า 2.3026 RT/F คือค่าคงที่ ที่มีหน่วยจากความสัมพันธ์ของแรงดันไฟฟ้า (mV) ต่อค่าหนึ่งหน่วยของ pH ที่อุณหภูมิต่างๆ ซึ่งมีค่าที่ถูกกำหนดตามตาราง

ตารางที่ 1

Temperature °C	2.3026 RT/F slope, (mV/pH)
10	56.18
20	58.16
25	59.15
30	60.15
35	61.14
40	62.13
45	63.12
50	64.11

และจากปริมาณความสัมพันธ์ของค่า pH และค่าแรงดันไฟฟ้า (mV) สามารถนำมาเขียนเป็นตารางความสัมพันธ์ ได้ดังนี้

ตารางที่ 2 แสดงความสัมพันธ์ค่า pH และค่าแรงดันไฟฟ้า (mV) ที่ 25 °C

pH	7	6(8)	5(9)	4(10)	3(11)	2(12)	1(13)	0(14)
mV	± 0	± 59.16	± 118.32	± 177.48	± 236.64	± 295.80	± 354.96	± 414.12

ตามมาตรฐานการทวนสอบ (verification) เครื่อง pH meter & electrode จะต้องทำการตรวจสอบช่วงของการวัดไม่น้อยกว่า 6 pH โดยผู้ที่ทำการวิเคราะห์ตรวจสอบและรายงานผลจะเป็นผู้กำหนดตามค่า pH ของ standard buffer solution ที่ใช้และการควบคุมอุณหภูมิในขณะทำการวิเคราะห์จะต้องไม่เกิน 25.0 ± 0.1 °C

ตัวอย่าง การวิเคราะห์ตรวจสอบเครื่อง pH meter & electrode
ทำการตรวจสอบที่ 25.0 ± 0.1 °C

การตรวจสอบ pH meter (Testo) Type 0560-2305

pH tester	ค่าที่อ่านจากเครื่อง	Error
0	-0.99	0.01
2	1.99	0.01
4	4.00	-
6	6.00	-
7	7.00	-
8	8.00	-
10	10.00	-
12	12.00	-
14	14.00	-

จากข้อมูลในตาราง เป็นการตรวจสอบโดยการป้อนแรงดันไฟฟ้าตามตารางที่ 2 และผลการตรวจสอบตามมาตรฐานอ้างอิง ค่าความเบี่ยงเบน (scale error) จากการวัดจะต้องไม่เกิน 0.1 pH การตรวจสอบ Electrode

Standard Buffer solution at 25 °C			
ครั้งที่	pH 4.01 (mV)	pH 7.00 (mV)	pH 10.01 (mV)
1	186.5	7.7	-162.6
2	186.4	8.3	-163.6
3	186.4	8.0	-163.0
ค่าเฉลี่ย	186.4	8.0	-163.0
ค่าแตกต่าง	0.1	0.6	1.0
	2.3026RT/F =	58.23	mV/pH

จากตารางการตรวจสอบ electrode โดยการใช้ standard buffer solution ทำการวิเคราะห์ในช่วง 6 pH เมื่อนำค่าเฉลี่ยของการวัดแรงดันไฟฟ้ามาคำนวณ ตามสมการที่ 1

pH(10) - pH(4) = 186.4 - (-163.0)/ 2.3026RT/F

2.3026RT/F = 349.4/6 = 58.23 mV/ pH

และเมื่อเปรียบเทียบค่าที่ได้กับตารางที่ 1 ที่ 25° C ซึ่งค่ามาตรฐานเท่ากับ 59.15 mV/pH ผลจากค่าความเบี่ยงเบนเนื่องจากการสอบเทียบด้วย standard buffer solution โดยผู้ปฏิบัติการสามารถวิเคราะห์ความถูกต้องของระบบ ดังนี้

ค่าแรงดันไฟฟ้า 59.15 mV เท่ากับค่า pH ที่เปลี่ยนไป 1 pH

และค่าแตกต่าง (59.15-58.23) mV จะทำให้ค่า pH เปลี่ยนไป 0.92-59.15 pH

= 0.015 pH

ดังนั้นจะสามารถกล่าวได้ว่าผู้ปฏิบัติการวิเคราะห์ทดสอบได้ทำการสอบเทียบเครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง ด้วยค่าความไม่แน่นอนของการวัดของระบบเท่ากับ $\pm$ 0.015 pH

ซึ่งข้อกำหนดตามมาตรฐานการทวนสอบระบบด้วยการใช้ standard buffer solution ค่า slope (2.3026RT/F) ของการสอบเทียบ (2 จุดขึ้นไป) จะต้องอยู่ในช่วง 59.15$\pm$3 mV/ pH ที่ 25 °C หรือกล่าวได้ว่าวิธีการทวนสอบตามมาตรฐาน "Ministry of international Trade & Industry, Japan." (JMI) ให้ค่ายอมรับความถูกต้องของการวัดบนพื้นฐานความเบี่ยงเบนที่ $\pm$ 0.05 pH และค่าของการวัดซ้ำหรือค่าแตกต่างของการวัดในหน่วยของแรงดันไฟฟ้าที่ pH ต่างๆ ต้องไม่เกิน 3 mV

จึงกล่าวได้ว่าผลจากการวิเคราะห์ตรวจสอบตัวอย่าง pH meter & electrode เป็นไปตามมาตรฐานที่กำหนด (JMI)

และจากการใช้งานของผู้ปฏิบัติการ การสอบเทียบ (calibration) เครื่อง pH meter & electrode ด้วย standard buffer solution ปกติจะต้องกระทำก่อนการใช้งานทุกครั้ง และจะทำการสอบเทียบในช่วงที่ครอบคลุมการใช้งานในช่วงไม่เกิน 3 pH (ในกรณีทำการสอบเทียบ 2 จุด) ดังนั้นค่าความผิดพลาด (error) เนื่องจากการสอบเทียบเครื่องมือจะน้อยและเข้าสู่ค่าความถูกต้องมากยิ่งขึ้น โดยผู้ปฏิบัติการสามารถดูค่าที่แสดงได้จากเครื่องหลังจากการสอบเทียบเสร็จสิ้นลง (เครื่องจะแสดงค่า slope ในหน่วย mV/pH) หรือบางยี่ห้อจะแสดงเป็นค่าเปอร์เซ็น ควรจะทำการบันทึกค่าจากการอ่านค่าของแรงดันไฟฟ้าขณะทำการสอบเทียบ (ตามตัวอย่างการตรวจสอบ electrode) แล้วนำมาประเมินผลตามตัวอย่าง

สิ่งที่ควรคำนึงถึงสำหรับผู้ปฏิบัติการอีกอย่างหนึ่งคือ standard buffer solution ที่ใช้และทำการจัดซื้อด้วยผู้ใช้งานเองตามแหล่งจำหน่ายทั่วไป ส่วนมากจะเป็นมาตรฐานชั้นรอง (อ้างอิงการสอบย้อนที่ NIST, NBS) และให้ค่าความถูกต้อง (accuracy) ในช่วง $\pm$ 0.02 pH ดังนั้นการวิเคราะห์ ค่าความถูกต้องของระบบการใช้งานจึงขึ้นอยู่กับความถูกต้องของ standard buffer solution ที่ใช้อีกด้วย ซึ่งค่าความไม่แน่นอนของ standard buffer solution จะซ้อนอยู่ภายใต้ความเบี่ยงเบนและสามารถนำมาคำนวณเพื่อใช้เป็นค่าความไม่แน่นอนรวมของระบบการวัดวิเคราะห์ ซึ่งจากการประมวลผลการวิเคราะห์โดยรวมของระบบจะเป็นแนวทางนำไปสู่ความเชื่อมั่นของผู้ปฏิบัติการ ว่าผลการวิเคราะห์ที่ได้มีค่าความถูกต้องตามมาตรฐานการตรวจสอบ

เอกสารอ้างอิง

Kawasaki, T. "Standard of pH and verification for pH meter" Japan Machinery and Metals Inspection Institute.