

ข้อแนะนำวิธีการใช้งาน การดูแลรักษา และการสอบเทียบ
pH Meter with electrode assemblies ก่อนการใช้งาน

Effective Date: 18 มีนาคม 2564

รายชื่อคณะกรรมการตามคำสั่งสถาบันมาตรวิทยาแห่งชาติ

ที่ปรึกษา

นางปนัดดา ชิลวา

ร.ท. อุทัย นรนันท

ประธานคณะกรรมการ

นางพจมาน ทาจิณ

สำนักบริหารและรับรองห้องปฏิบัติการ กรมวิทยาศาสตร์บริการ

คณะกรรมการ

นายจรัญ ยะผา

สถาบันมาตรวิทยาแห่งชาติ

นายอวิรุทธ์ เขจรนิตย์

สำนักมาตรฐานห้องปฏิบัติการ กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์

นางจันทร์ทิมา แสงอุดม

สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม

นางชญญา สุทธิจินดา

สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม

นายวีรชัย ดีชัยยะ

สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย

นางสาวพรทิพย์พา เตมียกุล

สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย - ญี่ปุ่น)

นางสาวพิชญภา ราชธรรมมา

กองผลิตภัณฑ์อาหารและวัสดุสัมผัสอาหาร กรมวิทยาศาสตร์บริการ

นายณัฐพลกรณ์ รัชชานาพันธ์

บริษัทห้องปฏิบัติการกลาง (ประเทศไทย) จำกัด

นายสมภพ วัฒนมณี

สำนักคุณภาพและความปลอดภัยอาหาร กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์

นายฤทธิชัย ศรีโปฏก

บริษัท เอสจีเอส (ประเทศไทย) จำกัด

คณะกรรมการและเลขานุการ

นางสาวนงลักษณ์ ตั้งไพศาลกุล

สถาบันมาตรวิทยาแห่งชาติ

นายคมสัน ยังจรรยา

สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม

ห้ามคัดลอก ดัดแปลง ทำซ้ำเพื่อจำหน่าย

คำนำ

เอกสารฉบับนี้จัดทำขึ้นตามโครงการพัฒนาโครงสร้างพื้นฐานทางคุณภาพของประเทศ (National Quality Infrastructure: NQI) ซึ่งเป็นความร่วมมือระหว่างสำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมและสถาบันมาตรวิทยาแห่งชาติ มีวัตถุประสงค์เพื่อสร้างความเข้าใจในแนวทางการใช้งาน การดูแลรักษา และการสอบเทียบเครื่อง pH meter with electrode assemblies ก่อนการใช้งาน ให้เป็นไปในแนวทางเดียวกันกับเจ้าหน้าที่ในห้องปฏิบัติการทดสอบ และผู้ตรวจประเมินด้านวิชาการ นอกจากนี้ ทางห้องปฏิบัติการทดสอบสามารถนำไปจัดทำขั้นตอนการดำเนินการด้วยตนเอง

ข้อแนะนำนี้ อ้างอิงจากเอกสาร IUPAC recommendations 2002, Measurement of pH, Definition, Standards and Procedures ซึ่งเป็นเอกสารที่มีการใช้กันอย่างแพร่หลายในระดับสากล ซึ่งจัดทำโดยบุคลากรจำนวน 12 ท่านที่มีความรู้ ประสบการณ์ ทำงานด้านการวัดค่า pH ในสถาบันมาตรวิทยาแห่งชาติ และมหาวิทยาลัยจากยุโรป และสหรัฐอเมริกา ซึ่งได้อธิบายถึงนิยาม หลักการ การสอบกลับได้ของการวัด และการประเมินค่าความไม่แน่นอนทั้ง 3 ระดับคือ ระดับปฐมภูมิ (Primary method) ระดับทุติยภูมิ (Secondary method) และ ระดับตติยภูมิหรือระดับทำงาน (Tertiary or working method) นอกจากนี้ทางคณะกรรมการได้นำเอาวิธีมาตรฐานที่ใช้ในประเทศมาเป็นเอกสารอ้างอิงด้วยเช่นกัน

สารบัญ

1. บทนำ.....	1
2. ขอบข่าย.....	1
3. มาตรฐานอ้างอิง.....	1
4. วิธีการสอบเทียบ.....	2
5. ความไม่แน่นอนของการวัด.....	10
6. การสอบกลับได้ของการวัด.....	17
7. การดูแลรักษาเบื้องต้น.....	17
ภาคผนวก ก.....	19
ภาคผนวก ข.....	20

ข้อแนะนำวิธีการใช้งาน การดูแลรักษา และการสอบเทียบ pH Meter with electrode assemblies ก่อนการใช้งาน

1. บทนำ

ข้อแนะนำฉบับนี้จัดทำขึ้นเพื่อการใช้งาน การดูแลรักษา และ การสอบเทียบเครื่อง pH meter with electrode assemblies ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน (certified reference material, CRM) สำหรับห้องปฏิบัติการทดสอบก่อนการใช้งาน รวมถึงการประเมินค่าความไม่แน่นอนของการวัด เพื่อให้มีการดำเนินการไปในทางเดียวกัน

2. ขอบข่าย

ข้อแนะนำฉบับนี้ ครอบคลุมการสอบเทียบเครื่อง pH meter with electrode assemblies สำหรับห้องปฏิบัติการทดสอบก่อนการใช้งาน สำหรับการวัดค่า pH ในกรณีที่ต้องรายงานผลการวัด (Direct measurement) ที่มี

- **ความแม่นยำการวัด**หรือความไม่แน่นอนของการวัดมีผลต่อความใช้ได้ของผลที่รายงาน และ/หรือ
- เพื่อให้ผลที่รายงานสามารถสอบกลับได้ทางมาตรวิทยา

โดยเครื่อง pH meter ประกอบด้วยมิเตอร์และอิเล็กโทรด (pH meter with electrode assemblies) เชื่อมต่อกัน ที่มี

- ความละเอียด (resolution) ของค่า pH เท่ากับ 0.01 หรือดีกว่า
- อิเล็กโทรดเป็นแบบ combination electrode ที่มีหัววัดอุณหภูมิ หรือเป็นอิเล็กโทรดแยกกันระหว่างระหว่างอิเล็กโทรดแก้ว และหัววัดอุณหภูมิ
- มีระบบชดเชยอุณหภูมิอัตโนมัติ (Automatic Temperature Compensation, ATC)
- สามารถอ่านค่าในโหมดมิลลิโวลต์ (mV) ได้

3. มาตรฐานอ้างอิง

เอกสารอ้างอิงที่ใช้ควรเป็นฉบับล่าสุด

- NATA General Accreditation Guidance - General Equipment - Calibration and Checks, General Equipment Table
- ASTM E 70 Standard test method for pH of aqueous solution with glass electrode
- ASTM D 1293 Standard test method for pH in water
- APHA 4500-H⁺ pH value: Standard Methods for Examination of Water and Wastewater

- ISO 7218 Microbiology of food and animal feeding stuffs – general requirements and guidance for microbiological examination
- PA/PH/OMCL (13) 86 3R Qualification of Equipment Annex 9: Calibration/Qualification of pH Meters
- IUPAC recommendations 2002, Measurement of pH, Definition, Standards and Procedures, Pure Appl. Chem. Vol 74(11), 2169-2200
- ISO/IEC 17025 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories
- ILAC P10 ILAC Policy on the Traceability of Measurement Results
- JCGM 100 Guide to the expression of uncertainty in measurement

4. วิธีการสอบเทียบ

4.1. เครื่องมือและอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้อง

- เทอร์โมมิเตอร์ ที่มีความละเอียด (resolution) 0.1 °C และมีความแม่นยำ 0.2 °C หรือดีกว่า สำหรับวัดอุณหภูมิของสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน (ได้รับการสอบเทียบจากห้องปฏิบัติการที่ได้รับการรับรอง ISO/IEC 17025)
- อ่างควบคุมอุณหภูมิที่สามารถควบคุมได้ที่ $(25 \pm 0.5) ^\circ\text{C}$ (option ในกรณีที่ต้องการให้สารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานและตัวอย่างอยู่ในสภาวะแวดล้อมเดียวกัน)
- ภาชนะสำหรับใส่สารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน
- ขวดฉีดน้ำกลั่น
- กระดาษทิชชูไร้ฝุ่น (Lint-Free)

4.2. การสอบเทียบอิเล็กทรอนิกส์ (calibration and standardization)

4.2.1. การสอบเทียบด้วยสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน 1 จุด (one point calibration)

เป็นวิธีที่ไม่สามารถหาค่าความชัน (slope) ได้ เนื่องจากมีข้อมูลไม่เพียงพอ เป็นการหาค่าความชันจากทฤษฎี ซึ่งจะมีค่าที่ไม่แน่นอน เนื่องจากค่าความชัน จะเปลี่ยนไปเมื่ออายุของอิเล็กโทรดเปลี่ยนไป ดังนั้นวิธีนี้จึงมีความน่าเชื่อถือน้อย ใช้ในกรณีที่ต้องการวัดค่า pH ที่จุดเดียวที่ค่า pH ของตัวอย่างมีค่าใกล้เคียงกับค่าของสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน

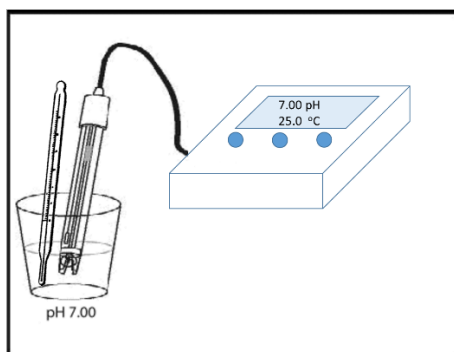
เช่น $\Delta\text{pH} = |\text{pH}(x) - \text{pH}(S)| = 5$ จะได้ ค่าความไม่แน่นอนขยายเท่ากับ 0.5 โดยมีค่าความชัน (k')
 $= 0.95k$

- เมื่อ pH(x) คือ ค่า pH ของตัวอย่าง
 pH(S) คือ ค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน
 k คือ ค่าความชันทางทฤษฎี (Theoretical slope) มีค่าเท่ากับ 59.16 mV/pH
 k' คือ ค่า practical slope

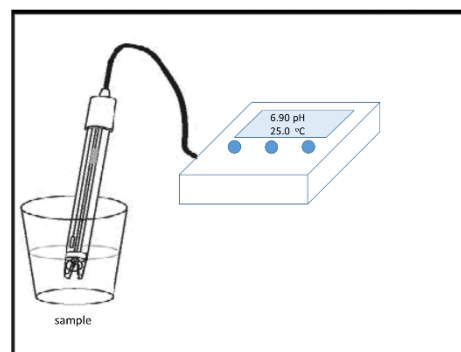
ค่าความไม่แน่นอนสามารถลดได้จากการลดค่า Δ pH และจะสามารถลดค่าความไม่แน่นอนได้ ถ้ารู้ค่าความชันจากการสอบเทียบครั้งก่อนหน้า

ขั้นตอน

1. เปิดเครื่อง pH Meter ที่จะทำการสอบเทียบเพื่อ warm เครื่องให้มีความเสถียรของกระแสไฟฟ้าตามระยะเวลาที่ผู้ผลิตแนะนำ กำหนดเครื่องให้อยู่ในระบบ ATC
2. ปรับอุณหภูมิของสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานให้มีอุณหภูมิใกล้เคียงอุณหภูมิห้อง
3. ถอดฝาปิดอิเล็กโทรด ล้างอิเล็กโทรดด้วยน้ำกลั่น ใช้กระดาษทิชชูไร้ฝุ่นซับน้ำที่อิเล็กโทรดเพื่อกำจัดน้ำส่วนเกิน
4. จุ่มอิเล็กโทรดลงในสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน ให้เครื่อง pH Meter อ่านค่าจนกระทั่งค่านี้คงที่ประมาณ 1 นาที หรือ ตามคู่มือกำหนด และบันทึกค่าความต่างศักย์ อ่านอุณหภูมิของสารละลายบัฟเฟอร์จาก thermometer
5. ล้างอิเล็กโทรดด้วยน้ำกลั่น ใช้กระดาษทิชชูไร้ฝุ่นซับน้ำที่อิเล็กโทรดเพื่อกำจัดน้ำส่วนเกิน
6. นำไปวัดสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานที่เป็น second source* (RM) เพื่อตรวจสอบการอ่านค่าของอิเล็กโทรดเทียบกับค่าที่กำหนดไว้ของสารละลายมาตรฐานบัฟเฟอร์ เทียบกับเกณฑ์การยอมรับของวิธีมาตรฐานที่ใช้ หรือตามเกณฑ์ที่ตั้งไว้
7. ล้างอิเล็กโทรดด้วยน้ำกลั่น ใช้กระดาษทิชชูไร้ฝุ่นซับน้ำที่อิเล็กโทรดเพื่อกำจัดน้ำส่วนเกิน
8. นำไปวัด/ทดสอบตัวอย่างต่อไป



รูปที่ 1 สอบเทียบอิเล็กโทรดด้วยสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน



รูปที่ 2 การวัดตัวอย่าง

ตัวอย่างเช่น การวัดตัวอย่างที่มีค่า pH ประมาณ 6.9 แล้วสอบเทียบเครื่อง pH meter ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน pH 7.00

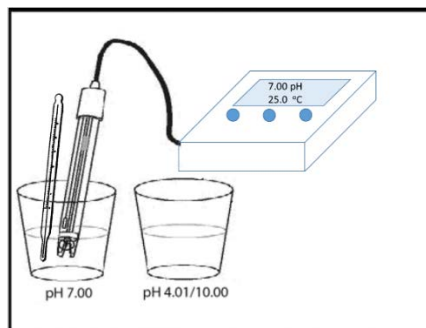
*Second source หรือ verification buffer สามารถเลือกใช้สารละลายบัฟเฟอร์ที่เป็นวัสดุอ้างอิง (reference material) ที่มีใบรับรองแนบมาด้วย หรือเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ที่เตรียมเองภายในห้องปฏิบัติการที่มีวิธีการที่ชัดเจน มีการตั้งเกณฑ์ที่ชัดเจน

4.2.2. การสอบเทียบด้วยสารละลายมาตรฐานบัฟเฟอร์ 2 จุด (two-point calibration, bracketing)

เป็นการสอบเทียบด้วยการใช้สารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน 2 จุดที่ครอบคลุมค่า pH ของตัวอย่างตามหลัก bracketing คือเลือกสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานที่มีค่าต่ำและสูงกว่าค่า pH ของตัวอย่าง ซึ่งต้องเลือกสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานที่มีช่วงไม่กว้างมาก

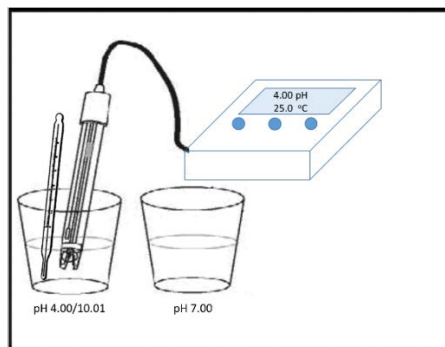
ขั้นตอน

1. เปิดเครื่อง pH Meter ที่จะทำการสอบเทียบเพื่อ warm เครื่องให้มีความเสถียรของกระแสไฟฟ้าตามระยะเวลาที่ผู้ผลิตแนะนำ กำหนดเครื่องให้อยู่ในระบบ ATC ปรับอุณหภูมิของสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานให้มีอุณหภูมิใกล้เคียงอุณหภูมิห้อง
2. ถอดฝาปิดอิเล็กโทรด ล้างอิเล็กโทรดด้วยน้ำกลั่น ใช้กระดาษทิชชูไร้ฝุ่นซับน้ำที่อิเล็กโทรดเพื่อกำจัดน้ำส่วนเกิน
3. ทำการ Set Curve หรือ สร้าง Slope ให้เครื่อง pH Meter โดยเลือกสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน (CRM) 2 ค่าเพื่อให้ครอบคลุมช่วงที่ทำการวัดตัวอย่าง โดยที่สารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน (CRM) และตัวอย่างจะต้องมีอุณหภูมิต่างกันไม่เกิน 2 °C
4. จุ่มอิเล็กโทรดลงในสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน (CRM) จุดที่หนึ่ง ให้เครื่อง pH Meter อ่านค่าจนกระทั่งค่านิ่ง กดปุ่มเพื่อบันทึกค่าในเครื่อง pH Meter บันทึกค่า pH ค่าความต่างศักย์ และค่าอุณหภูมิของสารละลายบัฟเฟอร์จากเทอร์โมมิเตอร์



รูปที่ 3 การสอบเทียบเครื่อง pH meter ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน ค่าที่หนึ่ง

5. ล้างอิเล็กโทรดด้วยน้ำกลั่น ใช้กระดาษทิชชูไร้ฝุ่นซับน้ำที่อิเล็กโทรดเพื่อกำจัดน้ำส่วนเกิน
6. จุ่มอิเล็กโทรดลงในสารละลายมาตรฐาน (CRM) จุดที่สอง ให้เครื่อง pH Meter อ่านค่าจนกระทั่งค่านิ่ง กดปุ่มเพื่อบันทึกค่าในเครื่อง pH Meter บันทึกค่า pH ค่าความต่างศักย์ และค่าอุณหภูมิของสารละลายบัฟเฟอร์จากเทอร์โมมิเตอร์ สำหรับเครื่องที่สามารถคำนวณค่าความชัน (Slope) ได้ เครื่องจะแสดงค่าความชันออกมาให้ หรือ รายงานผลออกมาเป็น %efficiency (ค่าที่ได้ต้องอยู่ในเกณฑ์ที่กำหนด ให้อ้างอิงมาตรฐานหรือคู่มือการใช้งานเครื่อง ถ้าไม่ผ่านเกณฑ์ ดูในส่วนขอเกณฑ์การยอมรับผลการสอบเทียบ)



รูปที่ 4 การสอบเทียบเครื่อง pH meter ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน ค่าที่สอง

7. ล้างอิเล็กโทรดด้วยน้ำกลั่น ใช้กระดาษทิชชูไร้ฝุ่นซับน้ำที่อิเล็กโทรดเพื่อกำจัดน้ำส่วนเกิน
8. นำไปวัดสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานที่เป็น second source* (RM) เพื่อตรวจสอบการอ่านค่าของอิเล็กโทรดเทียบกับค่าที่กำหนดไว้ของสารละลายมาตรฐานบัฟเฟอร์เทียบกับเกณฑ์การยอมรับของวิธีมาตรฐานที่ใช้ หรือตามเกณฑ์ที่ตั้งไว้
9. ล้างอิเล็กโทรดด้วยน้ำกลั่น ใช้กระดาษทิชชูไร้ฝุ่นซับน้ำที่อิเล็กโทรดเพื่อกำจัดน้ำส่วนเกิน
10. นำไปวัด/ทดสอบตัวอย่างต่อไป

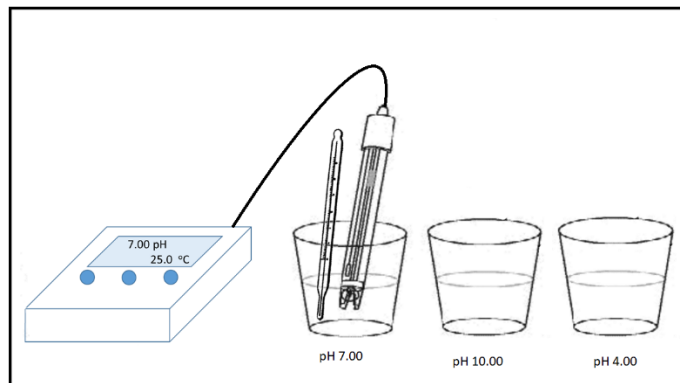
*Second source หรือ verification buffer สามารถเลือกใช้สารละลายบัฟเฟอร์ที่เป็นวัสดุอ้างอิง (reference material) ที่มีใบรับรองแนบมาด้วย หรือเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ที่เตรียมเองภายในห้องปฏิบัติการที่มีวิธีการที่ชัดเจน มีการตั้งเกณฑ์ที่ชัดเจน

4.2.3. การสอบเทียบด้วยสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน 3 จุด (Three-point calibration)

การสอบเทียบที่มีการเลือกใช้สารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน 3 จุด ให้ครอบคลุมการวัดค่า pH ของตัวอย่างทั้งช่วงกรด และ เบส

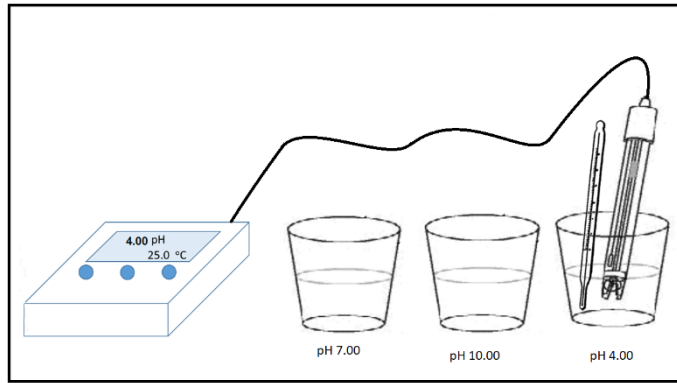
ขั้นตอน

1. เปิดเครื่อง pH Meter ที่จะทำการสอบเทียบเพื่อ warm เครื่องให้มีความเสถียรของกระแสไฟฟ้าตามระยะเวลาที่ผู้ผลิตแนะนำ กำหนดเครื่องให้อยู่ในระบบ ATC ปรับอุณหภูมิของสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานให้มีอุณหภูมิใกล้เคียงอุณหภูมิห้อง
2. ถอดฝาปิดอิเล็กโทรด ล้างอิเล็กโทรดด้วยน้ำกลั่น ใช้กระดาษทิชชูไร้ฝุ่นซับน้ำที่อิเล็กโทรดเพื่อกำจัดน้ำส่วนเกิน
3. ทำการ Set Curve หรือ สร้าง Slope ให้เครื่อง pH Meter โดยเลือกสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน (CRM) 3 จุดเพื่อให้ครอบคลุมช่วงที่ทำการวัดตัวอย่างทั้งกรดและเบส โดยที่สารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน (CRM) และตัวอย่างจะต้องมีอุณหภูมิต่างกันไม่เกิน 2 °C
4. จุ่มอิเล็กโทรดลงในสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน (CRM) จุดที่หนึ่ง ให้เครื่อง pH Meter อ่านค่าจนกระทั่งค่านิ่ง กดปุ่มเพื่อบันทึกค่าในเครื่อง pH Meter บันทึกค่า pH ค่าความต่างศักย์ และค่าอุณหภูมิของสารละลายบัฟเฟอร์จากเทอร์โมมิเตอร์ อ่านค่าอุณหภูมิของสารละลายบัฟเฟอร์จากเทอร์โมมิเตอร์



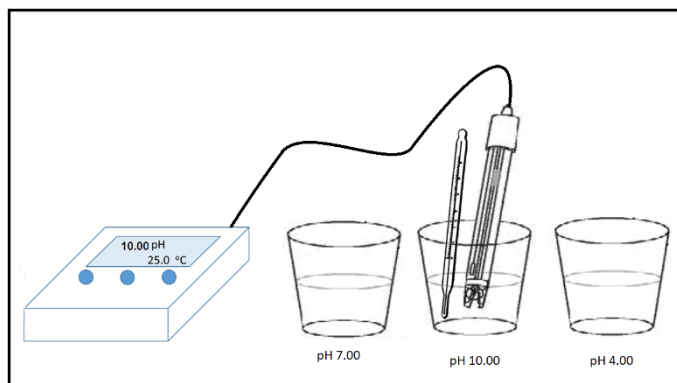
รูปที่ 5 การสอบเทียบเครื่อง pH meter ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน จุดที่หนึ่ง

5. ล้างอิเล็กโทรดด้วยน้ำกลั่น ใช้กระดาษทิชชูไร้ฝุ่นซับน้ำที่อิเล็กโทรดเพื่อกำจัดน้ำส่วนเกิน
6. จุ่มอิเล็กโทรดลงในสารละลายมาตรฐาน (CRM) จุดที่สอง ให้เครื่อง pH Meter อ่านค่าจนกระทั่งค่านิ่ง กดปุ่มเพื่อบันทึกค่าในเครื่อง pH Meter บันทึกค่า pH ค่าความต่างศักย์ และค่าอุณหภูมิของสารละลายบัฟเฟอร์จากเทอร์โมมิเตอร์



รูปที่ 6 การสอบเทียบเครื่อง pH meter ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน จุดที่สอง

7. ล้างอิเล็กโทรดด้วยน้ำกลั่น ใช้กระดาษทิชชูไร้ฝุ่นซับน้ำที่อิเล็กโทรดเพื่อกำจัดน้ำส่วนเกิน
8. จุ่มอิเล็กโทรดลงในสารละลายมาตรฐาน (CRM) จุดที่สาม ซึ่งควรมีค่า pH เป็นเบส ให้เครื่อง pH Meter อ่านค่าจนกระทั่งค่านิ่ง กดปุ่มเพื่อบันทึกค่าในเครื่อง pH Meter บันทึกค่า pH ค่าความต่างศักย์ และค่าอุณหภูมิของสารละลายบัฟเฟอร์จากเทอร์โมมิเตอร์



รูปที่ 7 การสอบเทียบเครื่อง pH meter ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน จุดที่สาม

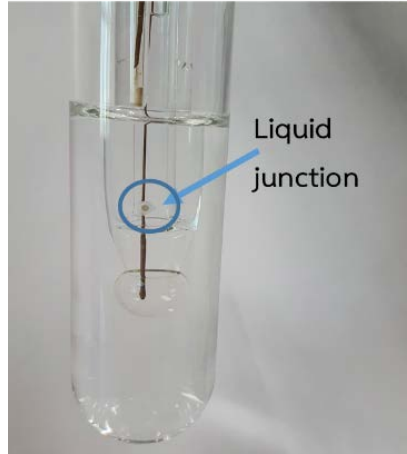
9. ล้างอิเล็กโทรดด้วยน้ำกลั่น ใช้กระดาษทิชชูไร้ฝุ่นซับน้ำที่อิเล็กโทรดเพื่อกำจัดน้ำส่วนเกิน
10. นำไปวัดสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานที่เป็น second source* (RM) อย่างน้อย 1 จุด เพื่อตรวจสอบค่าที่อ่านได้จากอิเล็กโทรดเทียบกับเกณฑ์ที่กำหนดไว้
11. ล้างอิเล็กโทรดด้วยน้ำกลั่น ใช้กระดาษทิชชูไร้ฝุ่นซับน้ำที่อิเล็กโทรดเพื่อกำจัดน้ำส่วนเกิน นำไปวัด/ทดสอบตัวอย่างต่อไป

ข้อแนะนำ ควรทำการสอบเทียบด้วยสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน pH 7.00 เป็นจุดแรก

*Second source หรือ verification buffer สามารถเลือกใช้สารละลายบัฟเฟอร์ที่เป็นวัสดุอ้างอิง (reference material) ที่มีใบรับรองแนบมาด้วย หรือเป็นสารละลายบัฟเฟอร์ที่เตรียมเองภายในห้องปฏิบัติการที่มีวิธีการที่ชัดเจน มีการตั้งเกณฑ์ที่ชัดเจน

เงื่อนไขของการวัด

1. การวัดค่า pH ควรให้อิเล็กโทรดจุ่มให้สารละลายบัฟเฟอร์ท่วม liquid junction ดังรูปที่ 8 เพื่อให้การวัดมีความถูกต้อง และปลายหัววัด ไม่ควรสัมผัสกับภาชนะที่ใส่สารละลายบัฟเฟอร์ หรือตัวอย่าง



รูปที่ 8 ลักษณะการจุ่มอิเล็กโทรดที่ถูกต้อง

2. ค่าอุณหภูมิของสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานและตัวอย่างจะต้องต่างกันไม่เกิน 2°C โดยทำการวัดด้วยเทอร์โมมิเตอร์ภายนอก (หมายเหตุ: ควรทำการเปรียบเทียบระหว่าง อุณหภูมิของเทอร์โมมิเตอร์ภายในชั้ว และเทอร์โมมิเตอร์ภายนอก)
3. ค่า pH ของตัวอย่าง ที่อ่านได้ 2 ครั้งต่อเนื่องต้องต่างกันไม่เกิน 0.02 pH unit หรือตามประเภทของตัวอย่าง หรือตามวิธีที่ใช้
4. ในกรณีที่เป็นกรวัดตัวอย่างอย่างต่อเนื่อง จะต้องมีการตรวจสอบอิเล็กโทรดระหว่างทำการวัด ตัวอย่างจากวิธีมาตรฐาน ได้กำหนดให้ทำการตรวจสอบอิเล็กโทรดทุกๆ 30 นาที หรือตามที่ห้องปฏิบัติการกำหนด ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานที่เป็น second source
5. สารละลายบัฟเฟอร์ที่ใช้ในการสอบเทียบต้องสามารถสอบกลับได้ (traceability) ผ่านสถาบันมาตรวิทยาแห่งชาติที่ได้รับการประกาศความสามารถ Appendix C (www.bipm.org) หรือผู้ผลิตวัสดุอ้างอิงรับรอง (Reference material producer) ที่เป็นไปตามมาตรฐาน ISO 17034 ซึ่งเป็นไปตามเอกสารอ้างอิง ILAC P10
6. สารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานที่ใช้ในการสอบเทียบ ต้องใช้สารละลายใหม่ทุกครั้ง ไม่ควรใช้ซ้ำ
7. ต้องมีการควบคุมอุณหภูมิห้องและอุณหภูมิสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานในขณะที่ทำการสอบเทียบ
8. ผู้สอบเทียบต้องมีความรู้ ทักษะและความสามารถตามหลักวิชาการ

เกณฑ์การยอมรับผลการสอบเทียบ

ทางห้องปฏิบัติการจะต้องมีการกำหนดเกณฑ์ให้เหมาะสมกับเครื่อง pH meter และวิธีการทดสอบ ดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 เกณฑ์การยอมรับสำหรับเครื่อง pH meter

	เกณฑ์การยอมรับ* (หรือตามข้อกำหนดของผู้ผลิต)
Offset at pH 7	±30 mV
ความชื้น (%efficiency)	95% to 105%
ค่า pH ของ reference buffer solution (secondary source)	±0.05 pH

*PA/PH/OMCL (13) 86 3R QUALIFICATION OF EQUIPMENT ANNEX 9: CALIBRATION/QUALIFICATION OF pH-METERS

ในกรณีการสอบเทียบอิเล็กโทรดก่อนการใช้งานแล้ว %efficiency ไม่ผ่านเกณฑ์ ต้องพิจารณา ดังนี้

- 1) ตรวจสอบอิเล็กโทรดว่า เสื่อมแล้วหรือไม่ โดยการเปลี่ยนอิเล็กโทรดใหม่ แล้วทำการสอบเทียบใหม่
- 2) หากผลยังไม่ผ่าน ให้ดำเนินการสอบเทียบทางไฟฟ้าให้กับมิเตอร์

ตัวอย่างของสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน

1. pH ~1.67 at 25 °C: Tetraoxalate buffer solution
2. pH ~ 3.776 at 25 °C: Citrate buffer solution
3. pH ~ 4.00 at 25 °C: Phthalate buffer solution
4. pH ~ 6.86 at 25 °C: Equimolal Phosphate buffer solution
5. pH ~ 7.00 at 25 °C: Phosphate buffer solution
6. pH ~ 9.18 at 25 °C: Borax buffer solution
7. pH ~ 10.01 at 25 °C: Sodium carbonate-sodium bicarbonate buffer solution
8. pH ~ 12.45 at 25 °C: Calcium hydroxide buffer solution

คำแนะนำการเลือกใช้สารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน

1. การเลือกชนิดของสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานเริ่มจาก pH 7.00 หรือใกล้เคียงเพื่อกำหนดจุด isopotential (0 mV) และสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานจุดที่ 2 ควรมีค่าต่างจากค่าเริ่มต้นไม่น้อยกว่า 2 pH unit และต้องครอบคลุมค่า pH ของตัวอย่าง (ในกรณีใช้สารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน 2 จุด)

ข้อแนะนำ ในกรณีที่ต้องการความแม่นยำมากขึ้น ตัวอย่างมีค่า pH ประมาณ 3.8 ให้ใช้สารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน phthalate (pH 4.00) เป็นค่าเริ่มต้นคู่กับสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน citrate (pH 3.778)

2. ค่าความไม่แน่นอนของสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานควรมีค่า ไม่เกิน 1/3 ของเกณฑ์การยอมรับของผลการวัดตามวิธีทดสอบ

- ควรใช้สารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานที่มีค่าสอดคล้องกับค่าความละเอียดของเครื่อง pH meter เช่น เครื่อง pH meter มีความละเอียด 0.01 pH ควรเลือกใช้สารละลายบัฟเฟอร์ ที่มีค่าความไม่แน่นอนน้อยกว่า 0.01 pH

ตารางที่ 2 แสดงค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ ที่อุณหภูมิต่างๆ

สารละลายบัฟเฟอร์	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)								
	5	10	15	20	25	30	35	37	40
Tetraoxalate	1.668	1.670	1.672	1.675	1.679	1.683	1.688	1.694	1.700
Citrate					3.776				
Phthalate	3.998	3.996	3.996	3.999	4.004	4.011	4.020	4.024	4.030
Equimolal Phosphate	6.949	6.921	6.898	6.878	6.863	6.851	6.842	6.839	6.836
Phosphate	7.09	7.06	7.04	7.02	7.00	6.99	6.98		6.97
Borax	9.392	9.331	9.276	9.227	9.183	9.143	9.107	9.093	9.074
Carbonate	10.248	10.181	10.120	10.064	10.014	9.968	9.928		9.891
Calcium hydroxide					12.454				

5. ความไม่แน่นอนของการวัด

จากเอกสารอ้างอิง IUPAC recommendation 2002 ได้มีการแนะนำค่าความไม่แน่นอนของการวัดไว้ดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ค่าความไม่แน่นอนของการวัดค่า pH จากการสอบเทียบด้วยวิธีต่างๆ

Electrode calibration	U(pH), coverage factor = 2
One-point calibration	
$\Delta\text{pH} = 3$ and assumed slope	0.3
$\Delta\text{pH} = 5$ and assumed slope	0.5
Two-point calibration by bracketing	0.03
Multi-point calibration (5 points)	0.02
Multi-point calibration (3 points)	0.03

จากการเก็บข้อมูลการทดลองของห้องปฏิบัติการสามารถรายงานค่าความไม่แน่นอนของการวัดค่า pH ในตัวอย่างชนิดต่างๆ โดยใช้ค่าที่แสดงดังตารางที่ 4

ตารางที่ 4 สรุปค่าความไม่แน่นอนของค่า pH(X) เมื่อทำการสอบเทียบ 2 จุด

ค่าความไม่แน่นอนของสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน ($k=2$)	ค่าความละเอียดของเครื่อง pH meter	ค่าความไม่แน่นอนขยายของค่า pH(X) ($k=2$)
0.006 หรือ ต่ำกว่า	0.01, 0.001	0.02
0.01	0.01	0.03

ปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับการประเมินค่าความไม่แน่นอน

1. ค่าความไม่แน่นอนของสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน
2. ค่าความไม่แน่นอนที่เป็นผลจากค่าความชัน
3. ผลกระทบจากอุณหภูมิของสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน
4. ผลจากค่า liquid junction โดยทฤษฎีจะมีค่าความไม่แน่นอน 0.6 mV (นิยามของ liquid junction ดูภาคผนวก)
5. การรายงานค่าความไม่แน่นอนของห้องปฏิบัติการทดสอบสามารถใช้ค่าจากตารางที่ 6

ขั้นตอนของการประเมินค่าความไม่แน่นอน ทำตามคู่มือการประเมินค่าความไม่แน่นอน ฉบับภาษาไทย ตามเอกสาร JCGM 100 : 2008 (Guidelines to the expression of uncertainty in measurement) โดยแบ่งเป็น 6 ขั้นตอนดังนี้

1. กำหนดแบบจำลองการวัด
2. กำหนดแหล่งความไม่แน่นอนและประเมินค่าความไม่แน่นอน จากปริมาณนำเข้าของแต่ละปริมาณ
3. ประเมินความแปรปรวนร่วมของปริมาณเข้าในแบบจำลองการวัด
4. คำนวณค่าความไม่แน่นอนมาตรฐานรวม
5. คำนวณค่าความไม่แน่นอนขยาย
6. รายงานผลการวัด และค่าความไม่แน่นอนของการวัดขยาย พร้อมกับตัวประกอบครอบคลุมและระดับความเชื่อมั่น

การประเมินค่าความไม่แน่นอนของการวัดค่า pH

1. การสอบเทียบด้วยวิธี bracketing (2-point calibration)
จะต้องการประเมินค่าความไม่แน่นอนของการวัดค่า pH ดังนี้
 - 1) ประเมินค่าความไม่แน่นอนค่า practical slope
 - 2) ประเมินค่าความไม่แน่นอนค่า pH(X)

สูตรการคำนวณแสดงดังต่อไปนี้

1) การคำนวณค่า practical slope (k')

$$k' = \frac{[E(S_2) - E(S_1)]}{[pH(S_2) - pH(S_1)]} = \frac{RT}{nF} \ln(10)$$

เมื่อ k'	คือ ค่าความชัน practical slope
$E(S_1)$	คือ ค่าความต่างศักย์ที่วัดได้ของสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานค่าที่ 1
$E(S_2)$	คือ ค่าความต่างศักย์ที่วัดได้ของสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานค่าที่ 2
$pH(S_1)$	คือ ค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานค่าที่ 1
$pH(S_2)$	คือ ค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานค่าที่ 2
R	คือ ค่าคงที่ของก๊าซ มีค่าเท่ากับ 8.314 J/mol/K
n	คือ จำนวนประจุของเซลล์ครึ่งปฏิกิริยา
F	คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ มีค่าเท่ากับ 95485 C/mol
T	คือ อุณหภูมิ หน่วย เคลวิน (K)

2) การวัดค่า pH ของตัวอย่าง

$$pH(x) = pH(S_1) - \frac{[E(x) - E(S_1)]}{k'} - \frac{(E_{j2} - E_{j1})}{k'}$$

เมื่อ $pH(X)$	คือ ค่า pH ของสารละลายตัวอย่าง
$(E_{j2} - E_{j1})$	คือ ค่าความต่างศักย์ของ liquid junction มีค่า 0.6 mV

ตัวอย่าง

การประเมินค่าความไม่แน่นอนของการวัดค่า pH จากการสอบเทียบด้วยวิธี bracketing (2-point calibration)

- เครื่อง pH meter มีค่าความละเอียดของค่าความต่างศักย์ 0.01 mV
- สารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน 1 ($pH(S_1)$) = 6.8642 มีค่าความไม่แน่นอน $u(pH) = 0.006$ ($k=2$)
- สารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน 2 ($pH(S_2)$) = 3.9809 มีค่าความไม่แน่นอน $u(pH) = 0.006$ ($k=2$)
- ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน 1 ($E(S_1)$) = -10.66 mV
- ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน 2 ($E(S_2)$) = 156.16 mV
- การวัดค่าตัวอย่างค่าดังตารางที่ 5

ตารางที่ 5 บันทึกผลการวัดค่า pH ของตัวอย่าง

Measurement No.	pH	mV
1	4.2931	141.19
2	4.3005	141.04
3	4.3050	141.05
Average	4.2995	141.09
SD	0.00601	0.08

ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของสารตัวอย่าง (E(X)) = 141.09 mV

ตารางที่ 6 การประเมินค่าความไม่แน่นอนของการคำนวณค่า practical slope

Quantity (x_i)	Source of Uncertainty	Estimate (x_i)	Value	Probability Distribution	Divisor	c_i	Standard Uncertainty $u_i(y)$	v_i or v_{eff}
ΔE	ค่าความต่างของค่าความต่างศักย์	166.82 mV	0.01 mV	Rectangular	$2\sqrt{3}$	0.294985	0.000852	∞
T	อุณหภูมิที่ควบคุม	298.15 K	0.5 K	Rectangular	$\sqrt{3}$	0.000198	5.71577E-05	∞
($E_{j2}-E_{j1}$)	ค่า residual liquid junction potential	0.6 mV	0.6 mV	Rectangular	$\sqrt{3}$	0.294985	0.10218	∞
ΔpH	ค่าความต่างของค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน	2.88 pH	0.006 pH	Normal	2	17.403260	0.00424	∞
			$u_c(y)$				0.1026	

ตารางที่ 7 การประเมินค่าความไม่แน่นอนของการคำนวณค่า pH ของตัวอย่าง (pH(x))

Quantity (x_i)	Source of Uncertainty	Estimate (x_i)	Value	Probability Distribution	Divisor	c_i	Standard Uncertainty $u_i(y)$	ν_i or ν_{eff}
pH(S1)	ค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน	6.8642 pH	0.006 pH	Normal	2	1	0.005	∞
ΔE	ค่าความต่างของค่าความต่างศักย์ระหว่าง pH(S1) และ pH(x)	151.75 mV	0.08 mV	Normal	$\sqrt{3}$	0.01695	0.000783	2
($E_{j2}-E_{j1}$)	ค่า residual liquid junction potential	0.6 mV	0.6 mV	Rectangular	$\sqrt{3}$	0.01695	0.01017	∞
k'	ค่าความชัน	57.86 mV/pH	0.10262775	Normal	1	0.01	0.00102	∞
			$u_c(y)$	t-distribution			0.0107	24
pH(X)	ค่า pH ของตัวอย่าง	4.3 pH	U	t-distribution ($k = 2.11$)			0.025	24

Note: The estimated error in ΔE comes from replicates. The RLJP is estimated as 0.6 mV.

การประเมินค่าความไม่แน่นอนของการวัดค่า pH จากการสอบเทียบด้วยวิธี multi-point calibration

การประเมินค่าความไม่แน่นอนของการวัดค่า pH จากการสอบเทียบด้วยวิธี multi-point calibration การประเมินค่าความไม่แน่นอนใช้วิธีทางสถิติคือ linear least square หรือ regression จาก Microsoft Excel โดยทำการสอบเทียบด้วยสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานมากกว่าสองจุด และมีสูตรการคำนวณค่า pH ของตัวอย่าง (pH(X)) พร้อมค่าความไม่แน่นอน ดังนี้

$$pH(X) = \frac{E^{0'} - E(X)}{k'}$$

$$u(pH(X)) = \frac{S_R}{k'} \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{N} + \frac{(pH(X) - pH(\bar{S}))^2}{S_{xx}}}, S_{xx} = \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2$$

- เมื่อ E_0' คือ ค่าจุดตัดของความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH และค่าความต่างศักย์
- $E(X)$ คือ ค่าความต่างศักย์ของตัวอย่าง
- S_R คือ รากที่สองของค่าความแปรปรวน (Variance, S_R^2)
- N คือ จำนวนของสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานที่ใช้ในการสอบเทียบ
- $pH(X)$ คือ ค่า pH ของตัวอย่าง
- $pH(\bar{S})$ คือ ค่าเฉลี่ยของค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานที่ใช้ในการสอบเทียบ

ตัวอย่าง

การประเมินค่าความไม่แน่นอนของการวัดค่า pH จากการสอบเทียบด้วยสารละลายมาตรฐานบัฟเฟอร์ 3 ค่า ดังนี้

ตารางที่ 8 ตัวอย่างการบันทึกผลการวัดค่า pH และค่าความต่างศักย์สำหรับการสอบเทียบ

pH(S), pH	E(S), mV
4.005	174.64
6.865	6.56
9.184	-130.57

การประเมินค่าความไม่แน่นอนใช้วิธีทางสถิติคือ linear least square หรือ regression จาก Microsoft excel สามารถคำนวณค่าต่างๆ ได้ดังนี้

- ค่าความชัน เท่ากับ -58.93 mV
- ค่าจุดตัด เท่ากับ 410.78 mV

ค่าความต่างศักย์ของตัวอย่าง $E(X)$ ที่ได้จากการวัด มีค่าเท่ากับ 17.17 mV

การประเมินค่าความไม่แน่นอนของการวัดค่า pH จากการสอบเทียบด้วยวิธี multi-point calibration (3 points) แสดงดังตารางที่ 9

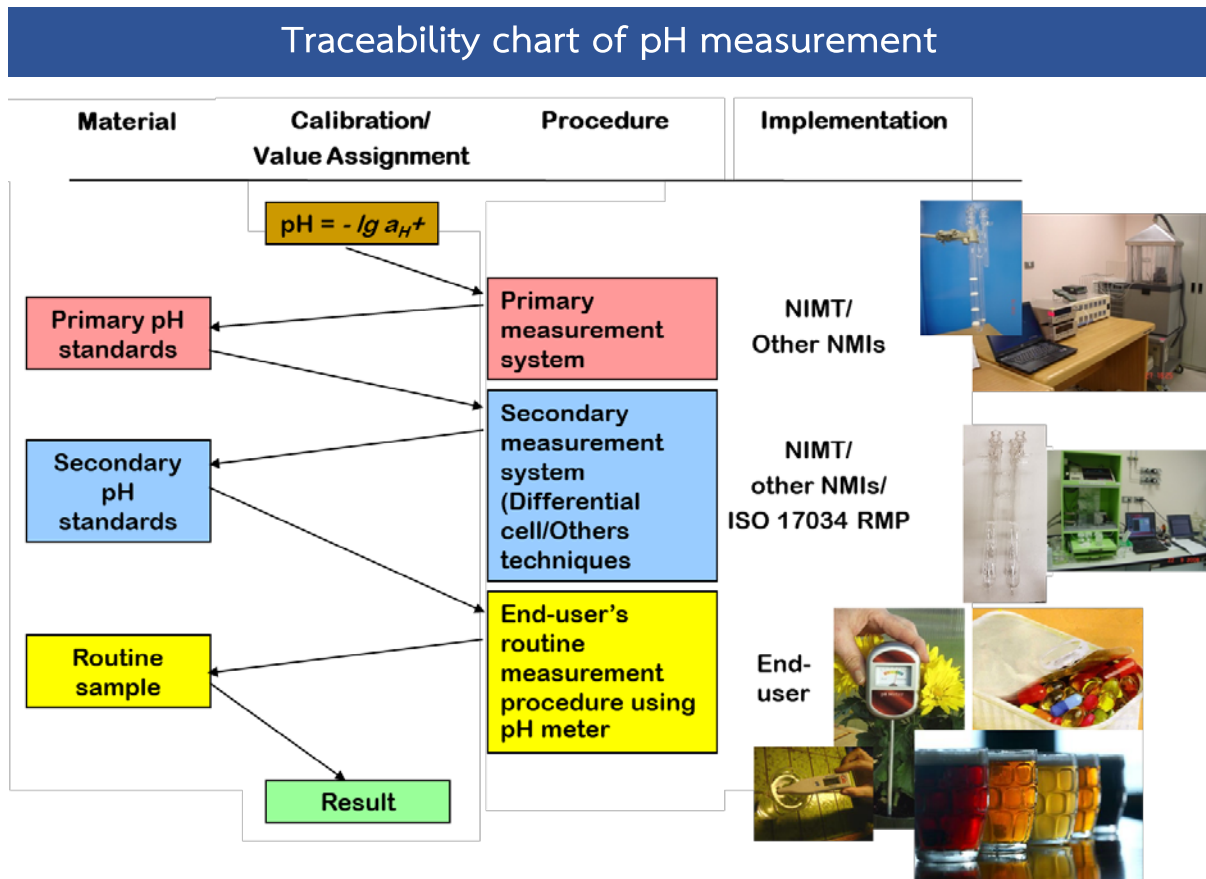
ตารางที่ 9 การประเมินค่าความไม่แน่นอนของการคำนวณค่า pH(x)

Quantity (x_i)	Source of Uncertainty	Estimate (x_i)	Value	Probability Distribution	Divisor	c_i	Standard Uncertainty $u_i(y)$	ν_i or ν_{eff}
E0'	ค่าจุดตัดของกราฟเส้นตรง	410.7518	0.23640	Normal	1	0.017	2E-05	∞
T	อุณหภูมิที่ควบคุม	298.15	0.058	Normal	1	0.0002	1E-10	∞
E(X)	ค่าความต่างศักย์ของตัวอย่าง	17.17 mV	0.002	Normal	$\sqrt{3}$	0.0169	1E-09	2
k'	ค่าความชัน	-58.9143	0.2364	Normal	1	0.0068	3E-06	∞
			$u_c(pH(x))$	t-distribution			0.0052	93
pH(X)	ค่า pH ของตัวอย่าง	6.68 pH	U	t-distribution ($k = 2.03$)			0.011	93

* รายละเอียดการคำนวณค่าความไม่แน่นอน ดู ภาคผนวก ข

** รายละเอียดการคำนวณค่า sensitivity coefficient ทั้งหมด ดู ภาคผนวก ข

6. การสอบกลับได้ของการวัด



7. การดูแลรักษาเบื้องต้น

1. เมื่อได้อิเล็กโทรดใหม่ จะต้องทำการปรับสภาวะตามที่ผู้ผลิตแนะนำไว้
2. ในระหว่างการขนส่งเครื่องมืออาจเกิดฟองอากาศภายในอิเล็กโทรด ซึ่งสามารถกำจัดออกได้โดยการเคาะอิเล็กโทรดเบาๆ ล้างอิเล็กโทรดด้วยน้ำกลั่นก่อนและหลังการวัดตัวอย่าง เช็ดปลายอิเล็กโทรดด้วยกระดาษทิชชูเพื่อกำจัดน้ำออก

Note: ไม่ควรถูอิเล็กโทรดด้วยกระดาษทิชชู เนื่องจากการถูจะทำให้เกิดไฟฟ้าสถิตซึ่งจะมีผลต่อความถูกต้องของการวัด pH

3. หลังจากถอด protective cap ของอิเล็กโทรดแล้ว จุ่มอิเล็กโทรดลงในภาชนะบรรจุของเหลว เช่น 3.0-4.0 M KCl หรือสารละลายบัฟเฟอร์ pH 7.0 หรือตามผู้ผลิตแนะนำ ถ้าอิเล็กโทรดแห้งจุ่มอิเล็กโทรดทิ้งไว้นานอย่างน้อย 30 นาที

Note: ไม่ควรจุ่มอิเล็กโทรดไว้ในน้ำกลั่น หรือน้ำปราศจากไอออนนานเกินไป เนื่องจากจะทำให้เกิดความเสียหายกับ glass membrane เมื่อ conditioning sensor เรียบร้อยแล้ว ล้างอิเล็กโทรดด้วยน้ำกลั่นหรือน้ำปราศจากไอออน อิเล็กโทรดพร้อมที่จะได้รับการ calibration และ measurement

4. ควรเก็บอิเล็กโทรดใน protective cap ที่บรรจุ pH storage solution ไม่ควรปล่อยให้อิเล็กโทรดแห้ง เพื่อยืดอายุการใช้งานของอิเล็กโทรด ไม่ควรเก็บอิเล็กโทรดในน้ำกลั่น หรือน้ำปราศจากไอออน ซึ่งจะทำให้ไอออนเคลื่อนที่ออกจาก glass bulb เป็นสาเหตุให้อิเล็กโทรดเสียหายได้
5. ควรตรวจสอบระดับของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ภายในอิเล็กโทรดให้อยู่ในระดับที่เหมาะสม หากพบว่าต่ำกว่าระดับที่กำหนด ต้องเติมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มาพร้อมกับอิเล็กโทรด เพื่อป้องกันการไหลย้อนกลับของสารละลายตัวอย่างเข้าสู่อิเล็กโทรด
6. การใช้งานอิเล็กโทรดควรใช้งานอายุงานที่ผู้ผลิตแนะนำ
7. การล้างอิเล็กโทรดเมื่ออิเล็กโทรดใช้งานไปนาน
สำหรับงานทั่วไป: จุ่มอิเล็กโทรดใน 0.1 M HCl หรือ 0.1 M HNO₃ เป็นเวลา 20 นาที ล้างด้วยน้ำกลั่น หรือน้ำปราศจากไอออน ก่อนใช้
8. การล้างอิเล็กโทรดที่มีคราบจารบีหรือน้ำมัน ล้างอิเล็กโทรดด้วย mild detergent หรือเมทานอล และล้างด้วยน้ำกลั่น หรือน้ำปราศจากไอออน ก่อนใช้งาน
9. การเก็บรักษาสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน ควรเก็บตามผู้ผลิตแนะนำ ในกรณีที่เปิดใช้งานแล้วให้เก็บรักษาในตู้ที่ควบคุมอุณหภูมิที่มีค่าต่ำกว่า 10 °C และไม่โดนแสง โดยเฉพาะสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐานที่มีค่า pH เป็นเบส ควรเก็บรักษาในตู้ควบคุมอุณหภูมิที่มีค่าต่ำกว่า 10 °C เพื่อลดการละลายของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศลงในสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน

ภาคผนวก ก

นิยาม

- **Liquid junction**
ความต่างของค่าความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นเมื่อมีสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 2 ชนิดที่มีองค์ประกอบที่แตกต่างกัน เช่น ความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นในรอยต่อระหว่างสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน หรือ สารละลายตัวอย่าง กับสารละลายสะพานเกลือ หรือ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ของขั้วอ้างอิง
- **Residual liquid junction potential error**
ค่าความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นจากความเสื่อของอิเล็กโทรด ($E_{j2}-E_{j1}$)

ปัจจัยของการวัดค่า pH

เพื่อให้การวัดค่า pH มีความแม่นยำ ขึ้นอยู่กับหลายปัจจัยคือ

1. เครื่อง pH meter
2. อิเล็กโทรดที่เลือกใช้
3. สารละลายบัฟเฟอร์ที่นำมาใช้ในการทำการสอบเทียบ
4. สภาพแวดล้อมของห้องปฏิบัติการ

การดูแลรักษา

สำหรับการดูแลบำรุงรักษาเครื่อง pH meter ในกรณีที่ต้องการความแม่นยำของการวัดต้องมีการตรวจสอบสมรรถนะของมิเตอร์และอิเล็กโทรด (Performance tests of meter and electrodes) รวมทั้ง หัววัดอุณหภูมิของอิเล็กโทรด

ภาคผนวก ข

รายละเอียดของการประเมินค่าความไม่แน่นอน

[1] การประเมินค่าความไม่แน่นอนของการวัดค่า pH จากการสอบเทียบด้วยวิธี bracketing (2-point calibration)

- การคำนวณค่า sensitivity coefficient ของการประเมินค่าความไม่แน่นอนของค่าความชื้น

$$k' = \frac{[E(S_2) - E(S_1)]}{[pH(S_2) - pH(S_1)]} = \frac{RT}{nF} \ln(10) \dots\dots\dots \text{สมการที่ 1}$$

$$\frac{\partial k'}{\partial \Delta E} = \frac{1}{\Delta pH} \dots\dots\dots \text{สมการที่ 2}$$

$$\frac{\partial k'}{\partial \Delta pH} = -\frac{\Delta E}{\Delta pH^2} \dots\dots\dots \text{สมการที่ 3}$$

$$\frac{\partial k'}{\partial T} = \frac{R}{nF} \ln(10) \dots\dots\dots \text{สมการที่ 4}$$

- การคำนวณค่า sensitivity coefficient ของการประเมินค่าความไม่แน่นอนของค่า pH ของตัวอย่าง pH(X)

$$pH(x) = pH(S_1) - \frac{[E(x) - E(S_1)]}{k'} - \frac{(E_{j2} - E_{j1})}{k'} \dots\dots\dots \text{สมการที่ 5}$$

$$\frac{\partial pH_x}{\partial pH_s} = 1 \dots\dots\dots \text{สมการที่ 6}$$

$$\frac{\partial pH_x}{\partial [E(x) - E(S_1)]} = -\frac{1}{k'} \dots\dots\dots \text{สมการที่ 7}$$

$$\frac{\partial pH_x}{\partial [E_{j2} - E_{j1}]} = -\frac{1}{k'} \dots\dots\dots \text{สมการที่ 8}$$

$$\frac{\partial pH_x}{\partial k'} = \frac{[E(x) - E(S_1)] + [E_{j2} - E_{j1}]}{k'^2} \dots\dots\dots \text{สมการที่ 9}$$

- การคำนวณค่าความไม่แน่นอนรวมของการวัด

$$u_c(y) = \sqrt{\sum((u_i(y) \times c_i)^2)} \dots\dots\dots \text{สมการที่ 10}$$

การคำนวณค่า coverage factor สามารถคำนวณจากสมการเวลสแธเทินเวท (Welch-Satterthwaite) สมการที่ 11

$$v_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^n \frac{u_i^4(y)}{v_i}} \dots\dots\dots \text{สมการที่ 11}$$

ตารางที่ 10 แสดงสมการสำหรับการคำนวณค่าความไม่แน่นอนค่า practical slope

Quantity (x_i)	Source of Uncertainty	Estimate (x_i)	Value	Probability Distribution	Divisor	c_i	Standard Uncertainty $u_i(y)$	v_i or v_{eff}
ΔE	ค่าความต่างของค่าความต่างศักย์	(E(S2)-E(S1))	Resolution of pH meter	Rectangular	$2\sqrt{3}$	สมการที่ 2	Value*ci/divisor	∞
T	อุณหภูมิที่ควบคุม	273.15+25	Tolerance of temperature control	Rectangular	$\sqrt{3}$	สมการที่ 4	Value*ci/divisor	∞
($E_{j2}-E_{j1}$)	ค่า residual liquid junction potential	0.6 mV	0.6 mV	Rectangular	$\sqrt{3}$	สมการที่ 2	Value*ci/divisor	∞
ΔpH	ค่าความต่างของค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน	pH(S2)-pH(S1)	Uncertainty from certificate	Normal	2	สมการที่ 3	Value*ci/divisor	∞
			$u_c(k')$				สมการที่ 10	

ตารางที่ 11 แสดงสมการสำหรับการคำนวณค่าความไม่แน่นอนค่า pH ของตัวอย่าง (pH(x))

Quantity (x_i)	Source of Uncertainty	Estimate (x_i)	Value	Probability Distribution	Divisor	c_i	Standard Uncertainty $u_i(y)$	v_i or v_{eff}
pH(S1)	ค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน	6.8642 pH	upH(S1)	Normal	2	สมการที่ 6	Value*ci/divisor	∞
ΔE	ค่าความต่างของค่าความต่างศักย์ระหว่าง pH(S1) และ pH(x)	151.75 mV	SD*	Normal	$\sqrt{3}$	สมการที่ 7	Value*ci/divisor	2
($E_{j2}-E_{j1}$)	ค่า residual liquid junction potential	0.6 mV	0.6	Rectangular	$\sqrt{3}$	สมการที่ 8	0.01017	∞
k'	ค่าความชัน	57.86 mV/pH	uc(k')	Normal	1	สมการที่ 9	Value*ci/divisor	∞
			$u_c(pH(x))$	t-distribution			สมการที่ 10	สมการที่ 11
pH(X)	ค่า pH ของตัวอย่าง	4.3 pH	U	t-distribution (k = 2.11)			$u_c(pH(x))*k$	สมการที่ 11

*SD สามารถนำค่า pooled standard deviation มาใช้ ค่า n มีค่าเท่ากับจำนวนการวัดซ้ำของตัวอย่างนั้น

[2] การประเมินค่าความไม่แน่นอนของการวัดค่า pH จากการสอบเทียบด้วยวิธี multi point calibration (3 points)

- การประเมินค่าความไม่แน่นอนของการวัดค่า pH จากการสอบเทียบด้วยวิธี multi point calibration (3 points) ใช้หลักการ linear regression ในการประเมิน

ตารางที่ 12 ตารางบันทึกผลการวัด

pH(S), pH	E(S), mV
4.005	174.64
6.865	6.56
9.184	-130.57

x_i คือ ค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน

y_i คือ ค่าความต่างศักย์ของสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน

การวัดตัวอย่าง E(X) มีค่าเท่ากับ 17.17 mV SD มีค่าเท่ากับ 0.002 mV ดังนั้น จากการคำนวณ ค่า pH(X) มีค่าเท่ากับ (6.68 ± 0.01) pH

จากความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างค่าความต่างศักย์และค่า pH สามารถเขียนสมการได้ดังนี้

$$E(S) = E^{0'} - k'pH(S) \dots\dots\dots \text{สมการที่ 12}$$

$$pH(X) = \frac{E^{0'} - E(X)}{k'} \dots\dots\dots \text{สมการที่ 13}$$

เมื่อ E(S) คือ ค่าความต่างศักย์ของสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน

$E^{0'}$ คือ ค่าจุดตัด = b_0

K' คือ ค่าความชัน = b_1

pH(S) คือ ค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน

pH(X) คือ ค่า pH ของตัวอย่าง

N คือ จำนวนชนิดของสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน

โดย $k' = b_1 = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} \dots\dots\dots \text{สมการที่ 14}$

เมื่อ $S_{xy} = \sum_{i=1}^N ((x - \bar{x})^2 ((y - \bar{y})^2) \dots \dots \dots$ สมการที่ 15

$S_{xx} = \sum_{i=1}^N (x - \bar{x})^2 \dots \dots \dots$ สมการที่ 16

- ค่าความไม่แน่นอนของค่าความชัน สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$u(b_1) = S_R \cdot \sqrt{\frac{1}{S_{xx}}} \dots \dots \dots \text{สมการที่ 17}$$

เมื่อ S_R คือ รากที่สองของค่า variance สามารถคำนวณได้ดังสมการ

$$S_R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (b_0 + b_1 \cdot x)_i]^2}{N-2} \dots \dots \dots \text{สมการที่ 18}$$

- ค่าความไม่แน่นอนของจุดตัด สามารถคำนวณได้ดังสมการ

$$u(b_0) = S_R \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{x^2}{S_{xx}}} \dots \dots \dots \text{สมการที่ 19}$$

- ค่าความไม่แน่นอนของการคำนวณค่าความต่างศักย์ของตัวอย่าง

$$u(E(X)) = S_R = \sqrt{MS} \dots \dots \dots \text{สมการที่ 20}$$

- ค่าความไม่แน่นอนของการวัดค่า pH ของตัวอย่าง

$$u(pH(X)) = \frac{S_R}{k'} \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{N} + \frac{(pH(X) - pH(\bar{S}))^2}{S_{xx}}} \dots \dots \dots \text{สมการที่ 21}$$

- การคำนวณค่า sensitivity coefficient ของการประเมินค่าความไม่แน่นอนของค่า pH ของตัวอย่าง pH(X)

- ค่า sensitivity coefficient ของจุดตัด สามารถคำนวณได้ดังสมการ

$$\frac{\partial pH_x}{\partial [E(x) - E(S_1)]} = -\frac{1}{k'} \dots \dots \dots \text{สมการที่ 22}$$

- ค่า sensitivity coefficient ของอุณหภูมิที่ควบคุม สามารถคำนวณได้ดังสมการ

$$\frac{\partial k'}{\partial T} = \frac{R}{nF} \ln(10) \dots\dots\dots \text{สมการที่ 23}$$

- ค่า sensitivity coefficient ของค่าความต่างศักย์ของตัวอย่าง สามารถคำนวณได้ดังสมการ

$$\frac{\partial pH_x}{\partial [E(x) - E(S_1)]} = -\frac{1}{k'} \dots\dots\dots \text{สมการที่ 24}$$

- ค่า sensitivity coefficient ของค่าความชัน สามารถคำนวณได้ดังสมการ

$$\frac{[E(x) - E(S_1)]}{k'^2} \dots\dots\dots \text{สมการที่ 25}$$

ตารางที่ 13 การคำนวณค่าความไม่แน่นอนอนค่า pH ของตัวอย่าง (pH(x))

Quantity (x_i)	Source of Uncertainty	Estimate (x_i)	Value	Probability Distribution	Divisor	c_i	Standard Uncertainty $u_i(y)$	v_i or v_{eff}
E^0	ค่าจุดตัดของกราฟเส้นตรง	410.7518 mV	0.23640	Normal	1	0.017	2E-05	∞
T	อุณหภูมิที่ควบคุม	298.15 K	0.058	Normal	1	0.0002	1E-10	∞
E(X)	ค่าความต่างศักย์ของตัวอย่าง	17.17 mV	0.002	Normal	$\sqrt{3}$	0.0169	1E-09	2
k'	ค่าความชัน	-58.9143 mV/pH	0.2364	Normal	1	0.0068	3E-06	∞
			$u_c(pH(x))$	t-distribution			0.0052	93
pH(X)	ค่า pH ของตัวอย่าง	6.68 pH	U	t-distribution (k = 2.03)			0.0106	93

ตารางที่ 14 แสดงสมการสำหรับการคำนวณค่าความไม่แน่นอนค่า pH ของตัวอย่าง (pH(x))

Quantity (x_i)	Source of Uncertainty	Estimate (x_i)	Value	Probability Distribution	Divisor	c_i	Standard Uncertainty $u_i(y)$	v_i or v_{eff}
E^0	ค่าจุดตัดของกราฟเส้นตรง	410.7518 mV	Standard error of regression	Norm	1	สมการที่ 22	Value*ci/divisor	∞
T	อุณหภูมิที่ควบคุม	298.15 K	Tolerance of temperature control	Norm	1	สมการที่ 23	Value*ci/divisor	∞
E(X)	ค่าความต่างศักย์ของตัวอย่าง	17.17 mV	SD	Norm	\sqrt{n}	สมการที่ 24	Value*ci/divisor	n-1
k'	ค่าความชัน	-58.9143 mV/pH	Standard error of slope	Norm	1	สมการที่ 25	Value*ci/divisor	∞
			$u_c(pH(x))$	t-distribution			สมการที่ 10	สมการที่ 11
pH(X)	ค่า pH ของตัวอย่าง	6.68 pH	U	t-distribution ($k = 2.11$)			$u_c(pH(x))*k$	สมการที่ 11
