

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 6492:2011

ISO 10523:2008

Xuất bản lần 2

CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH pH

Water quality – Determination of pH

Hà Nội - 2011

TCVN 6492:2011

Lời nói đầu

TCVN 6492:2010 thay thế TCVN 6492:1999 (ISO 10523:1994);

TCVN 6492:2010 hoàn toàn tương đương với ISO 10523:2008;

TCVN 6492:2010 do Tổng cục Môi trường biên soạn, Bộ Tài nguyên và Môi trường đề nghị, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Lời giới thiệu

Phép đo giá trị pH của nước rất quan trọng đối với nhiều loại mẫu. Giá trị pH cao và thấp độc trực tiếp hoặc gián tiếp đối với các loài sinh vật thủy sinh. Giá trị pH là thông số hữu ích nhất trong đánh giá các đặc tính ăn mòn của một môi trường nước. Do vậy, phép đo pH là quan trọng đối với việc vận hành hiệu quả và kiểm soát quá trình xử lý nước (ví dụ quá trình kết bông và khử trùng bằng clo), kiểm soát chi hòa tan trong nước uống và xử lý sinh học nước cống và quá trình thải nước cống.

Phương pháp điện cực đề cập trong tiêu chuẩn này được dựa trên phép đo sự chênh lệch thế của điện cực điện hoá khi một trong hai nửa điện cực là một điện cực đo và điện cực còn lại là điện cực so sánh. Thế của điện cực đo là một hàm số của ion hydro hoạt động của dung dịch đo (Tài liệu tham khảo [5]).

Xét về tầm quan trọng trong thực hành, tính phổ biến và chính xác, phép đo dùng điện cực thủy tinh pH được mô tả trong tiêu chuẩn này.

Trong điện cực so sánh, chất điện giải được dùng có thể ở dạng lỏng, polyme hoặc dạng gel.

Chất lượng nước – Xác định pH

Water quality – Determination of pH

CẢNH BÁO – Người sử dụng tiêu chuẩn này cần phải thành thạo với các thực hành trong phòng thí nghiệm thông thường. Tiêu chuẩn này không đề cập tới vấn đề an toàn liên quan đến việc áp dụng tiêu chuẩn. Trách nhiệm của người sử dụng là phải xác lập độ an toàn, bảo đảm sức khỏe phù hợp với các qui định của quốc gia.

QUAN TRỌNG – Chỉ những nhân viên được đào tạo phù hợp mới được tiến hành phép thử theo tiêu chuẩn này.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn quy định phương pháp xác định giá trị pH của nước mưa, nước uống và nước khoáng, nước bể bơi, nước mặt và nước ngầm, cũng như nước thải sinh hoạt, nước thải công nghiệp, và bùn lỏng, giá trị pH nằm trong khoảng pH = 2 đến pH = 12 với lực ion của dung môi dưới $I = 0,3 \text{ mol/kg}$ (độ dẫn điện $\gamma_{25^\circ\text{C}} < 2\,000 \text{ mS/m}$) và trong khoảng nhiệt độ từ 0 °C đến 50 °C.

2 Tiêu chuẩn viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

TCVN 4851 (ISO 3696), Nước sử dụng phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.

ISO 4796-2, Laboratory glassware – bottles – Part 2: Conical neck bottles (*Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh – Phần 2: Bình nón*)

TCVN 5993 (ISO 5667-3) Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 3: Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu.

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này áp dụng những thuật ngữ và định nghĩa sau

3.1

pH

Đơn vị đo của hoạt độ ion hydro trong dung dịch.

CHÚ THÍCH 1 Theo TCVN 7870-9 (ISO 80000-9)^[1].

CHÚ THÍCH 2 Dù là phản ứng axit hay kiềm đều được xác định bằng hoạt độ của các ion hydro có mặt

3.2

Giá trị pH (pH value)

Logarit cơ số 10 của tỉ số của hoạt độ ion hydro phân tử (α_{H_2}) nhân với -1

$$pH = -\lg \alpha_{H_2} = -\lg(m_{H_2} \gamma_{H_2} / m^\circ) \quad (1)$$

Trong đó

α_{H_2} là hoạt độ tương đối của ion hydro (theo độ mol);

γ_{H_2} là hệ số hoạt độ mol của ion hydro tại m_{H_2} ;

m_{H_2} là độ mol của ion hydro tính bằng mol trên kilogam;

m° là độ mol tiêu chuẩn.

CHÚ THÍCH 1 Theo TCVN 7870-9 (ISO 80000-9)^[1].

CHÚ THÍCH 2 Giá trị pH là một đặc tính đơn vị đo tuyệt đối.

CHÚ THÍCH 3 pH(PS) (PS = chuẩn đầu) là một đơn vị của hoạt độ ion đơn lẻ không thể đo được. Do vậy, pH(PS) của dung dịch mẫu chuẩn đầu được thiết lập, để tính toán giá trị này càng gần nhau càng tốt và có thể tìm lại. Điều này có thể đạt được bằng cách sử dụng qui trình đo điện hoá trên cơ sở tính sự phụ thuộc về tính bền nhiệt động học của thế điện cực platin/hydro của hoạt độ ion hydro và loại trừ dòng khuếch tán bằng cách sử dụng pin không có bộ chuyển đổi.

4 Nguyên tắc

Việc xác định giá trị pH dựa trên việc đo hiệu điện thế của pin điện hoá khi dùng một pH-mét phù hợp.

pH của mẫu cũng phụ thuộc vào nhiệt độ của trạng thái cân bằng điện giải. Do vậy, nhiệt độ của mẫu luôn luôn được ghi cùng với phép đo giá trị pH.

5 Cản trở

Sự thay đổi trong các phép đo là do thế gia tăng trong điện cực pH, đặc biệt trong màng, vách ngăn, dung dịch đo, và dẫn đến các phép đo sai. Sự chênh lệch này là thấp nhất nếu cả phép

TCVN 6492:2011

hiệu chuẩn/ hiệu chỉnh và phép đo được tiến hành trong cùng điều kiện như nhau (ví dụ nhiệt độ, đặc tích dòng, lực ion).

Sự sa lắng (sự phủ) trên màng (ví dụ canxi cacbonat, các hydroxit của kim loại, dầu, mỡ) của điện cực đo sẽ làm giảm độ dốc của điện cực pH, thời gian cho tín hiệu dài hoặc xảy ra tình nhạy chéo giữa các anion và cation.

Sự sa lắng (sự phủ) hoặc kết tủa lên hoặc trong các màng ngăn (ví dụ bạc clorua, bạc sunfit và protein) gây cản trở điện thế tiếp xúc với dung dịch đo. Nhược điểm trong các màng ngăn có thể được nhận biết bằng cách đo hiệu ứng pha loãng của dung dịch đo.

Nếu phản ứng giữa chất điện giải và dung dịch đo dẫn đến kết tủa trong màng ngăn, cần thiết lập một cầu điện giải trong (ví dụ KCl/KCl + AgCl) hoặc cầu điện giải với chất điện giải trợ (ví dụ kali nitrat, $c(\text{KNO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$) giữa dung dịch mẫu và chất điện giải so sánh.

Đặc biệt trong nước có độ dẫn điện thấp, có thể tồn tại điện thế khuếch tán cao. Hiệu ứng khuấy và hiệu ứng nhớt (khuếch tán ngược của dung dịch đo vào trong điện cực so sánh) có thể gây nên sự sai lệch trong phép đo. Điện cực pH đặc biệt nên sử dụng sau đó (ví dụ có màng ngăn nền hoặc cầu nối bên trong bằng dung dịch điện giải so sánh không chứa AgCl).

Trong nước có dung lượng đệm thấp, giá trị pH có thể thay đổi dễ dàng (ví dụ bằng cách đưa vào hoặc mất cacbon dioxit từ không khí hoặc sự hấp thụ của các chất kiềm từ bình thủy tinh). Trong các trường hợp này, nên sử dụng vật liệu phù hợp và tiến hành phép đo trong hệ thống dòng kin.

Sự giải phóng các khí xung quanh điện cực pH có thể tăng thêm sự ảnh hưởng và làm thay đổi giá trị pH.

Trong dung dịch huyền phù, sự sai lệch trong phép đo có thể xảy ra. Trong trường hợp này, để mẫu lắng trong một bình đầy và kin rồi mới đo phần dung dịch trong.

Sự sai lệch trong phép đo có thể xảy ra khi đo nước ngầm hoặc nước khoáng giàu cacbon dioxit. Trong trường hợp này, bão hoà cacbon dioxit ở áp suất cao và khử khí độc có thể xảy ra trong suốt phép đo và dẫn đến sự thay đổi giá trị pH ban đầu. Giá trị pH trong nước kị khí có chứa Fe(II) và hoặc sunfit cũng làm thay đổi khi tiếp xúc với không khí.

Đối với trường hợp ảnh hưởng của nhiệt độ lên giá trị pH của dung dịch nước, xem 7.2, 7.3 và Điều 9.

6 Thuộc thủ

Chỉ sử dụng thuộc thủ cấp độ tinh khiết phân tích, ngoại trừ có chỉ định riêng

6.1 Nước cất hoặc nước loại ion (nước khử ion), ví dụ nước đã loại ion như qui định trong TCVN 4851 (ISO 3696), cấp độ 2, độ dẫn điện $< 0,1 \text{ mS/m}$.

6.2 Dung dịch đệm. nên dùng dung dịch đệm đã được chứng nhận về độ chính xác của phép đo để hiệu chuẩn pH-mét. Cần tuân thủ hướng dẫn của nhà sản xuất về bảo quản và độ bền của dung dịch.

Nếu không có sẵn dung dịch đệm đã được chứng nhận thì cần chuẩn bị dung dịch đệm trong phòng thí nghiệm, xem Phụ lục A. Chuẩn bị dung dịch đệm trong phòng thí nghiệm là trường hợp ngoại lệ.

Cacbon dioxit từ khí quyển ảnh hưởng đến dung dịch đệm, pH nhất là dung dịch có pH kiềm. Dưới khí trong khoảng không với khí bảo vệ làm tăng độ bền. Đối với tất cả dung dịch đệm, cần tránh mở và đóng bình thường xuyên và lấy ra những lượng nhỏ. Đánh dấu thời gian lần mở đầu tiên lên bình thuốc thử.

6.3 Chất điện giải dùng để nạp vào điện cực so sánh. Sử dụng dung dịch điện ly cần theo đúng hướng dẫn của nhà sản xuất.

6.4 Dung dịch kali clorua, $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/l}$. Để chuẩn bị dung dịch KCl làm chất điện giải dùng cho điện cực so sánh, sử dụng lượng kali clorua rắn phù hợp và hoà tan chúng trong nước (6.1)

7 Thiết bị, dụng cụ

7.1 Bình mẫu, có thể đáy nắp, đáy bằng và làm bằng polyetylen hoặc thủy tinh, ví dụ bình thí nghiệm như qui định trong ISO 4796-2, thiết kế 100 WS. Kiểu nắp đáy được dùng cần phải ngăn được tất cả khí đi vào bình mẫu.

7.2 Thiết bị đo nhiệt độ, có khả năng đo với độ không đảm bảo tổng cộng không lớn hơn $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Nên sử dụng bộ cảm biến nhiệt độ (7.2.2).

7.2.1 Nhiệt kế, thang chia đến $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

7.2.2 Bộ cảm biến nhiệt độ, tách rời hoặc kết hợp đồng bộ vào điện cực pH, ví dụ Pt 100, Pt 1000 hoặc hệ số nhiệt độ âm.

Độ sai lệch phép đo nhiệt độ do thiết bị cần được hiệu chỉnh theo nhiệt kế đã được hiệu chuẩn.

7.3 pH-mét, miễn là có các cách sau để điều chỉnh:

- điểm không của điện cực pH (hoặc điện thế bù);
- độ dốc của điện cực pH;
- nhiệt độ của điện cực pH;
- điện trở đầu vào $> 10^{12} \Omega$.

TCVN 6492:2011

Hơn nữa, có thể thay đổi sự hiển thị trên pH mét bằng cách hiển thị giá trị pH hoặc giá trị điện thế

Độ phân giải của giá trị pH đọc trên pH mét nên là 0,01 đơn vị hoặc nhỏ hơn.

pH mét được cung cấp kèm theo bộ hiệu chuẩn thủ công hay tự động không phải là đặc tính giới hạn trong phạm vi của tiêu chuẩn này.

CHÚ THÍCH Việc bù trừ nhiệt độ được tiến hành bằng các pH mét mua ngoài thị trường dựa trên công thức Nernst, nghĩa là công thức này phụ thuộc vào nhiệt độ, và do vậy tương ứng với độ dốc lý thuyết của điện cực đúng có tính đến chỉ thị của giá trị pH. Tuy nhiên, việc này không thể bù trừ được sự phụ thuộc nhiệt độ vào giá trị pH của dung dịch đo

7.4 Điện cực thủy tinh và điện cực so sánh. Chuỗi điểm không của điện cực thủy tinh không được vượt quá $\Delta pH = 0,5$ (giá trị tuyên bố của nhà sản xuất) so với giá trị điện cực pH danh nghĩa. Giá trị độ dốc thực tế cần phải ít nhất bằng 95 % độ dốc lý thuyết.

Sử dụng điện cực có dung dịch chất điện giải và tốc độ dòng từ 0,1 ml/ngày đến 2 ml/ngày làm điện cực so sánh.

Đối với điện cực so sánh có dung dịch chất điện giải, đảm bảo rằng áp suất thủy tinh được phát ra bằng cách đặt mức nạp đầy chất điện giải trong điện cực so sánh cao hơn mức nạp dung dịch đệm hoặc dung dịch đo, nếu thích hợp. Cũng có thể sử dụng điện cực so sánh chịu áp lực

Trong các trường hợp áp dụng hạn chế, có thể sử dụng điện cực so sánh có chất điện phân dạng rắn (chất điện giải dạng gel hoặc chất điện giải được polyme hóa).

Bảo quản điện cực theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

Đối với mẫu có độ dẫn điện thấp, có thể sử dụng điện cực có tính phòng điện của chất điện giải cao. Nếu độ dẫn điện $> 30 \text{ mS/m}$, thì có thể sử dụng chất điện giải dạng gel hoặc polyme làm điện cực so sánh. Nói chung, cần đảm bảo rằng đối với chất điện phân dạng gel hoặc polyme, sự thay đổi trong màng ngăn không phải do sự thoát ra của chất điện phân gây ra, mà do sự khuếch tán các ion có liên quan.

7.5 Máy khuấy hoặc con khuấy, vận hành với sự thay đổi nhỏ nhất của khí giữa mẫu thử và không khí.

8 Lấy mẫu

Giá trị pH có thể thay đổi nhanh chóng do các quá trình hóa học, vật lý hoặc sinh học trong mẫu nước. Do đó, cần đo pH càng sớm càng tốt, ngay tại điểm lấy mẫu.

Nếu không thể thực hiện, lấy mẫu nước vào chai lấy mẫu (7.1).

Khi lấy mẫu vào chai, tránh làm trao đổi khí giữa mẫu với không khí xung quanh, ví dụ giải phóng cacbon dioxit.

Nạp đầy hoàn toàn mẫu vào chai và đậy nút, không chứa bọt, ví dụ bằng nút cứng.

Mẫu có thể được giữ mát (2 °C đến 8 °C), ở nơi tối trong khi vận chuyển và bảo quản [TCVN 5993 (ISO 5667-3)].

Trong phòng thí nghiệm, đo giá trị pH càng sớm càng tốt. Nếu mẫu được đo trong phòng thí nghiệm, kiểm tra khả năng ảnh hưởng của quá trình vận chuyển và bảo quản lên giá trị pH của mẫu được phân tích.

Cần chú ý đặc biệt đến kế hoạch lấy mẫu đối với các loại thành phần mẫu nước [xem TCVN 5993 (ISO 5667-3)].

Thông thường, lấy mẫu và vận chuyển là những yếu tố chính của độ không đảm bảo đo khi đo giá trị pH trong phòng thí nghiệm. Do vậy, kết quả của phép đo tại chỗ thường có độ không đảm bảo của phép đo thấp hơn.

9 Cách tiến hành

9.1 Chuẩn bị

Theo hướng dẫn của nhà sản xuất khi vận hành điện cực pH. Đảm bảo tính năng của điện cực bằng cách bảo dưỡng định kỳ và thử nghiệm (9.2).

Chuẩn bị dung dịch đệm hiệu chuẩn. Đối với thiết bị có bộ nhận dạng đệm tự động, vận hành theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

Lựa chọn dung dịch đệm sao cho phép đo mẫu dự kiến nằm trong khoảng các giá trị của hai dung dịch đệm.

Nếu sử dụng điện cực pH mà không có bộ cảm biến nhiệt độ, thì nhúng bộ cảm biến nhiệt độ vào dung dịch thử nghiệm.

Đối với phép đo, chuẩn bị điện cực thủy tinh và điện cực so sánh hoặc một thanh điện cực pH, theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

Bật thiết bị đo; đối với thiết bị nhận dạng dung dịch đệm tự động, kích hoạt bộ lưu dữ liệu của dung dịch đệm đã chuẩn bị để hiệu chuẩn.

Đo nhiệt độ của dung dịch đệm và dung dịch mẫu.

Nếu có thể, mẫu và dung dịch đệm cần phải có nhiệt độ như nhau.

Nếu không có bộ cảm biến nhiệt độ, điều chỉnh thiết bị tới nhiệt độ đo.

Lấy giá trị pH của dung dịch đệm từ dung dịch đã được chứng nhận tương ứng, tùy thuộc vào nhiệt độ hiện tại (ví dụ của dung dịch đệm, xem phụ lục A) hoặc sử dụng sự thừa nhận dung dịch đệm tự động.

9.2 Hiệu chuẩn và điều chỉnh thiết bị đo

TCVN 6492:2011

Hiệu chuẩn điện cực pH tại hai điểm sử dụng dung dịch đệm của khoảng giá trị pH dự kiến (hiệu chuẩn hai điểm), theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Sau đó, điều chỉnh thiết bị bằng tay, dựa trên số liệu xác định. Đối với thiết bị đo tự động, đảm bảo rằng các dung dịch đệm đã chuẩn bị tương ứng với số liệu dung dịch đệm đã được bảo quản trong phần mềm của thiết bị đo.

Nhúng điện cực pH và đầu đo nhiệt độ trong dung dịch đệm đầu tiên, thường một lần tại pH=7, được dùng để điều chỉnh điểm không. Tiếp sau, khuấy nhằm tránh kali clorua kết tủa do sự rò rỉ chất điện giải gắn với điện cực thủy tinh.

Tắt máy khuấy và bắt đầu qui trình hiệu chuẩn lên thiết bị đo.

Các thiết bị tự động nhận dạng tính ổn định của phép đo hoàn toàn độc lập, lưu giữ các giá trị này và điều chỉnh điểm không.

Khi sử dụng thiết bị điều chỉnh bằng tay, trước tiên điều chỉnh điểm không tại pH=7, ngoại trừ có chỉ định riêng trong hướng dẫn của nhà sản xuất.

Rửa điện cực pH và đầu đo nhiệt độ trước, giữa các lần và sau khi đo bằng nước (6.1).

Nhúng điện cực pH vào dung dịch đệm thứ hai và khuấy nhẹ. Tắt máy khuấy và bắt đầu qui trình hiệu chuẩn thiết bị đo đối với dung dịch đệm thứ hai. Thiết bị tự động nhận dạng tính ổn định của phép đo hoàn toàn độc lập, lưu giữ các giá trị này và điều chỉnh độ dốc. Đối với các thiết bị điều chỉnh bằng tay, điều chỉnh độ dốc sao cho giá trị pH của dung dịch đệm thứ hai có thể đạt được

Kiểm tra kết quả của việc điều chỉnh điện cực pH lên hai mẫu mới của dung dịch đệm đã dùng

Việc hiệu chuẩn cần phải được kiểm tra bằng phép đo dung dịch chuẩn độc lập, kiểm tra bằng dung dịch đệm mới, thay cho dung dịch đệm đã dùng.

Phép đo không được sai lệch quá 0,03 so với điểm đặt phù hợp. Nếu không thì, lặp lại qui trình, và thay thế điện cực pH nếu cần.

Như kết quả của hiệu chuẩn, ghi lại điểm không và độ dốc của điện cực pH cùng với nhiệt độ đo.

Nếu các thông tin yêu cầu về điều kiện của điện cực nằm ngoài khoảng pH, hoặc chất lượng của dung dịch đệm thì hiệu chuẩn điện cực pH tại nhiều hơn hai điểm, thường tại năm điểm (hiệu chuẩn nhiều điểm, xem Tài liệu tham khảo [8]).

9.3 Phép đo mẫu

Bất cứ khi nào có thể, đo mẫu ở cùng điều kiện với quá trình hiệu chuẩn, tốt hơn nên xác định giá trị pH trong chai lấy mẫu (7.1).

Nếu thay đổi dung dịch, rửa điện cực pH và bình đo bằng nước cất hoặc nước đã loại ion (6.1) và sau đó, đo dung dịch tiếp theo nếu có thể, .

Lặp lại qui trình với các mẫu khác, nếu thích hợp.

Những tính năng đặc biệt của phép đo pH như đo trong hệ thống dòng chảy, hoặc phép đo nước có lực ion thấp, phép đo tại chỗ và đo nước có áp suất tăng (nước biển, nước mặt và nước công nghiệp) được mô tả trong Phụ lục B, C và D.

Nồng độ khối lượng của chất rắn trong bùn lóng cần phải < 5 %.

10 Biểu thị kết quả

Nói chung, giá trị định lượng pH được thể hiện bằng một chữ số thập phân. Nếu thành phần của dung dịch chưa biết là tương tự với thành phần của dung dịch đệm và chất lượng của dung dịch hiệu chuẩn thì cần báo cáo kết quả đến hai số thập phân. Nếu yêu cầu đến hai chữ số thập phân mặc dù điều kiện đã nêu không đáp ứng được, thì các lý do đưa ra kết quả cần phải ghi lại trong báo cáo thử nghiệm.

Báo cáo nhiệt độ đo.

VÍ DỤ Giá trị pH 9,8

Nhiệt độ đo $\theta = 16,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

11 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm cần phải có những thông tin sau:

- a) Tất cả mọi thông tin được yêu cầu về nhận dạng đầy đủ mẫu;
- b) Phương pháp lấy mẫu đã dùng (xem điều 8);
- c) Phương pháp thử nghiệm đã dùng, cùng với viện dẫn tiêu chuẩn này;
- d) Mọi chi tiết thao tác không qui định trong tiêu chuẩn này, hoặc được coi là tùy chọn, cùng với mọi tình huống có thể làm ảnh hưởng đến kết quả;
- e) Điều kiện đo;
- f) Kết quả thử nghiệm thu được (xem điều 10).

Phụ lục A
(Tham khảo)

Giá trị pH của dung dịch so sánh chuẩn đầu

A.1 Sự phụ thuộc của nhiệt độ với giá trị pH của dung dịch so sánh chuẩn đầu

Bảng A.1 – Ví dụ giá trị pH của dung dịch chuẩn so sánh đầu theo Tài liệu tham khảo [5].

Nhiệt độ °C	B Kali hydro tartrate bão hòa	C Kali hydro phthalate 0,05 mol/kg	D Phosphat 0,025 mol/kg	F Borax 0,01 mol/kg	I Natri cacbonat/natri hydro cacbonat 0,025 mol/kg
0	_a	4,000	6,984	9,464	10,317
5	_a	3,980	6,951	9,395	10,245
10	_a	3,997	6,923	9,332	10,179
15	_a	3,998	6,900	9,276	10,118
20	_a	4,000	6,881	9,225	10,062
25	3,557	4,005	6,865	9,180	10,012
30	3,552	4,011	6,853	9,139	9,966
35	3,549	4,018	6,844	9,102	9,926
37	3,548	4,022	6,841	9,088	9,910
40	3,547	4,027	6,838	9,068	9,889
50	3,549	4,050	6,833	9,011	9,828

* Không được sử dụng dưới 25 °C.

A.2 Độ không đảm bảo mở rộng $u[pH(S)]$ của dung dịch chuẩn so sánh

Ngoài các dung dịch đệm đầu được chấp nhận trên quốc tế (xem DIN 19266^[3]) còn có dung dịch đệm thứ cấp, dung dịch đệm kỹ thuật và dung dịch đệm sẵn có. Bảng A.2 liệt kê/nêu ra độ không đảm bảo mong muốn của các dung dịch đệm này.

Bảng A.2 – Độ không đảm bảo mở rộng $u[pH(S)]$ của dung dịch chuẩn so sánh

(Tài liệu tham khảo [7])

Loại dung dịch đệm	Độ không đảm bảo mong muốn đã được mở rộng $k^u - 2$
Chuẩn đầu	0,003 đến 0,006
Chuẩn thứ (thành phần giống như chuẩn đầu)	0,003 đến 0,006
Dung dịch đệm có sẵn, đệm kỹ thuật (nếu có thể áp dụng, thành phần khác với chuẩn sơ cấp)	< 0,01

* Hệ số che phủ

Phụ lục B
(tham khảo)

Phép đo đang sử dụng trong hệ thống dòng chảy

B.1 Hiệu chuẩn trực tiếp và điều chỉnh

Chuỗi phép đo có thể bị loại bỏ khỏi qui trình được điều chỉnh theo 9.2.

B.2 Hiệu chuẩn gián tiếp và điều chỉnh chuỗi đo

Phương pháp này có thể được dùng nếu không thể hoặc yêu cầu những nỗ lực để loại bỏ chuỗi phép đo khỏi giá trị trung bình của giá trị pH được xác định. Cần phải sử dụng pH mét thứ hai và điện cực pH thứ hai. Độ không đảm bảo của phương pháp này tương ứng cao hơn so với nếu điều chỉnh trực tiếp.

Chứng minh và lập thành tài liệu các tính năng của thiết bị đo quá trình đã sử dụng bằng cách điều chỉnh các thiết bị này theo 9.2 tại thời điểm thực hiện.

Lấy mẫu nước quá trình được đo, nếu có thể, tiến hành một loạt phép đo tại các quá trình lân cận. Ghi lại các giá trị đo được bằng điện cực pH tại thời điểm đó.

Đo mẫu sử dụng pH mét đã điều chỉnh.

So sánh giá trị pH đã xác định với một giá trị tại thời điểm lấy mẫu và thu được ở loạt phép đo của quá trình, và cân bằng hai giá trị bằng cách đặt điểm không của điện cực pH bằng tay hoặc bù trừ điện áp (xem thông tin của nhà sản xuất liên quan đến pH mét).

Vì phương pháp này là hiệu chuẩn một điểm, nên độ dốc thực tế của chuỗi đo quá trình không thể xác định được. Do vậy, chỉ khoảng giá trị pH giới hạn mới có thể đo được. Thay đổi độ dốc của chuỗi đo quá trình nên được cân nhắc.

B.3 Phép đo

Vì phép đo định kỳ liên tục được tiến hành trong môi trường di chuyển, có dòng chảy, nên có thể cần tiến hành các phép đo bổ sung có liên quan đến thiết bị. Nếu phép đo được thực hiện trong điều kiện áp suất tăng và/hoặc trong môi trường dòng chảy, thì sự thay đổi các lớp ranh giới và quá trình khuếch tán là có thể xảy ra cùng với sự thay đổi của điện thế. Do vậy, các phép đo nên thực hiện trong cùng điều kiện càng giống nhau càng tốt. Trong trường hợp này, công bố giá trị pH cần thiết bao gồm cả các thông tin liên quan đến điều kiện đo đối với các giá trị công bố là có giá trị.

Đặc biệt đối với nước có độ dẫn điện < 10 mS/m, nên sử dụng buồng đo, trong đó tốc độ dòng chảy được đặt lại và có thể kiểm soát. Hơn nữa, thiết bị dòng chảy được thu nhỏ tránh sự tích tụ của các hạt và sự nhiễm bẩn và cần phải được làm sạch dễ dàng.

TCVN 6492:2011

Dữ liệu được thu thập do người sử dụng quá trình như yêu cầu.

Trong điện cực so sánh, chất điện giải gel hoặc polyme có thể được dùng nếu độ dẫn điện $> 30 \text{ mS/m}$. Vì nó giảm bớt ảnh hưởng của hiệu ứng kích thích hoặc ảnh hưởng của dòng chảy, nên sự bố trí đối xứng các điểm phát của chất điện phân sẽ cải thiện được độ chính xác của phép đo; Tuy nhiên, điều này không phải là bắt buộc.

Nói chung, đảm bảo rằng đối với chất điện giải dạng gel hoặc polyme, việc thay đổi màng ngăn không phải do sự rò rỉ chất điện giải, nhưng do sự khuếch tán của các ion có liên quan. Khi thay đổi giữa môi trường của các thành phần khác nhau (ví dụ đo liên tục nước có độ dẫn điện $< 5 \text{ mS/m}$ và dung dịch đậm), có thể tạo thêm điện thế gây nhiễu. Trong trường hợp này, nên áp dụng điều chỉnh gián tiếp.

Để đảm bảo nồng độ chất điện giải cao liên tục, có thể dùng điện cực so sánh có chất bảo quản muối.

Để ước lượng sự đóng góp vào độ không đảm bảo, giá trị lấy từ thẻ kiểm soát cho giá trị mục tiêu, có thể sử dụng giá trị trung bình của khoảng.

Phụ lục C
(tham khảo)

Đo hiện trường (phép đo tại chỗ)

C.1 Hiệu chuẩn và điều chỉnh

Hiệu chuẩn và điều chỉnh điện cực pH và pH mét theo 9.2.

C.2 Phép đo

Trước khi tiến hành phép đo mẫu nước, làm sạch điện cực pH bằng nước cất hoặc nước đã loại ion (6.1).

Nếu có thể, nhúng điện cực trong nước được xác định. Tránh dòng nước chảy mạnh, nhưng di chuyển điện cực từ từ trong suốt phép đo trong vùng nước tĩnh. Mặt khác, chuyển mẫu đại diện vào bình đo, nên nạp đầy bằng dòng nước qua ống mềm và bơm từ đáy của bình. Nhúng điện cực pH.

Nếu đo trực tiếp trong nước mặt, nhúng điện cực pH càng sâu càng tốt dưới bề mặt nước.

Có thể cần làm đồng nhất trước khi nhúng điện cực pH.

Tránh khuấy vì có thể làm thoát các khí khỏi mẫu hoặc hấp thụ từ khí quyển.

Dừng khuấy và đọc phép đo mẫu sau khi bộ hiển thị ổn định. Nếu dùng thiết bị đo có bộ kiểm soát độ rơi tự động, đợi cho giá trị hiển thị ổn định. Nếu cần, lặp lại phép đo với mẫu con đã được nhận dạng khác. Đối với mẫu có độ dẫn điện cao hơn, độ tái lập của phép đo cần phải bằng 0,1 đơn vị pH hoặc tốt hơn.

Theo phép đo, rửa kỹ điện cực pH bằng nước cất hoặc nước đã loại ion. Nếu đo mẫu nước thải hoặc nước rỉ rác, ít nhất là dùng nước vôi. Khi loại bỏ cặn trên màng thủy tinh hoặc màng ngăn, theo hướng dẫn về làm sạch điện cực của nhà sản xuất.

Đối với mẫu có độ dẫn điện thấp, có thể sử dụng điện cực có tính phóng điện của chất điện giải cao (xem 7.4).

Phụ lục D
(tham khảo)

Đo giá trị pH trong nước có lực ion thấp

D.1 Hiệu chuẩn và điều chỉnh

Hiệu chuẩn và điều chỉnh điện cực pH và pH mét theo 9.2.

Nếu việc hiệu chuẩn yêu cầu kiểm tra với dung dịch chuẩn có dung lượng đệm thấp, pha loãng dung dịch đệm C hoặc D (xem Bảng A.1).

D.2 Phép đo

Phép đo giá trị pH trong nước có lực ion thấp (độ dẫn điện < 5 mS/m) và dung tích đệm thấp yêu cầu điều kiện đo đặc biệt.

Trong mẫu có hàm lượng ion thấp (< 10^{-3} mol/l), hàm lượng ion có thể tăng đến 0,01 (10^{-2}) mol/l bằng cách thêm KCl (1 mol/l).

Để đo giá trị pH, điện cực pH đặc biệt là cần thiết. Áp dụng điện cực so sánh có màng ngăn (ví dụ màng ngăn nêron) đảm bảo làm tăng sự phóng điện của chất điện giải từ điện cực so sánh.

Khoảng cách giữa điện cực đo và điện cực so sánh cần phải nhỏ để giảm thiểu điện trở của dung dịch đo và do vậy giảm những ảnh hưởng của hiện trường.

Nếu có thể, điện cực so sánh không chất điện giải cần phải đạt được điện cực đo. Điều này có thể thực hiện được, ví dụ bằng dòng chảy liên tục của dung dịch đo mới qua bình đo và bằng việc bố trí điện cực so sánh ở phía sau điện cực đo, theo hướng của dòng chảy.

Mẫu có lượng ion thấp, khoảng đều đặn của pH mét có thể kéo dài đáng kể. Nên theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

Các khí ảnh hưởng đến giá trị pH như cacbon dioxit có thể bị giải phóng hoặc hoà tan vào trong mẫu, do vậy cần giảm thiểu tiếp xúc với không khí.

Phụ lục E
(tham khảo)

Dữ liệu tính năng

Số liệu thống kê trong Bảng E.1 thu được bằng phép thử liên phóng thí nghiệm tiến hành vào tháng ba năm 2006.

Bảng E.1 – Số liệu tính năng

Mẫu	Thành phần mẫu	Số phòng thí nghiệm sau khi đã loại giá trị ngoại lai	Số kết quả phân tích sau khi đã loại ngoại lai	Số giá trị ngoại lai	Giá trị trung bình (không có giá trị ngoại lai)	Độ lệch chuẩn lặp lại	Hệ số biến động tái lập	Độ lệch chuẩn tái lập	Hệ số biến động tái lập	Khoảng pH ^a
		n_L	n	n_{AP}	\bar{x}	s_r	$CV_{(r)}$	s_R	$CV_{(R)}$	
1	Nước uống	15	45	16,7	7,97	0,030	0,37	0,076	0,95	7,86 đến 8,12
2	Nước uống	17	51	5,6	6,40	0,011	0,18	0,032	0,50	6,35 đến 6,46
3	Nước sông	17	51	5,6	7,61	0,038	0,50	0,138	1,8	7,32 đến 7,83
4	Nước sông	18	54	0,0	6,36	0,019	0,29	0,053	0,83	6,28 đến 6,44
5	Nước thải	17	51	5,6	7,92	0,029	0,37	0,085	1,1	7,78 đến 8,09
6	Nước thải	18	54	0,0	5,45	0,043	0,78	0,181	3,3	5,06 đến 5,75

^a giá trị trung bình của phòng thí nghiệm từ thấp nhất đến cao nhất, không có giá trị ngoại lai

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] TCVN 7870-9 (ISO 80000-9), Đại lượng và đơn vị - Phần 9: Vật lý hóa học và vật lý phân tử (*Quantities and units – Part 9: Physical chemistry and molecular physics*)
- [2] ISO/IEC NP Guide 98-3, *Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM: 1995)*
- [3] DIN 19266, *pH-Messung – Referenzpufferlösungen zur Kalibrierung von pH-Messeinrichtungen* [pH-Measurement – Reference buffer solutions for the calibration of pH-measuring equipment].
- [4] ELLISON, S.L.R., ROSSLEIN, M., WILLIAMS, A., editors. *Quantifying uncertainty in analytical measurement*, 2nd edition. EURACHEM, London, 2000. 120 p. (CITAC guide, No. 4.) Available (2008-05-10) at <http://www.eurachem.org/guides/QUAM2000-1.pdf>
- [5] BUCK, R.O., RONDININI, S., COVINGTON, A.K., BAUCKE, F.G.K., BRETT, C.M.A., CAMOES, M.F., MILTON, M.J.T., MUSSINI, T., NAUMANN, R., PRATT, K.W., SPITZER, P., WILSON, G.S. The measurement of pH: Definition standards and procedures (IUPAC Recommendations 2002). *Pure Appl. Chem.* 2002, **74**, pp. 2169-2200
- [6] GALSTER, H. *pH measurement: Fundamentals, methods, applications, instrumentation*. VCH, Weinheim, 1992. 356 p.
- [7] SPITZER, P. Traceable measurements of pH. *Accredit. Qual. Assur.* 2001, **6**, pp. 55-60
- [8] NAUMANN, R., ALEXANDER-WEBER, C., EBERHARDT, R., GIERA, J., SPITZER, P. Traceability of pH measurements by glass electrode cells: Performance characteristic of pH electrodes by multi-point calibration. *Anal. Bioanal. Chem.* 2002, **374**, pp. 778-786
- [9] MEINRATH, G., SPITZER, P. Uncertainties in determination of pH. *Mikrochim. Acta*, 2000, **135**, pp. 155-168
- [10] DEGNER, R. Measurement uncertainty in the pH measurement procedure. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, **374**, pp. 831-834
- [11] LAWA: AQS-Merkblatt zu den Rahmenempfehlungen der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser für die Qualitätssicherung bei Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen [AQS instruction card on the framework recommendations of the Länder working group on water for quality assurance in water, waste water and sludge investigations]. Erich Schmidt für Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), Berlin, 2004
- [12] MAGNUSSON, B., NÄYKKI, T., HOVIND, H., KRYSELL, M. *Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories*, 2nd edition. Espoo, 2004. (Report TR 537.) Available (2008-05-20) at: <http://www.nordicinnovation.net/nordtestfiler/tec537.pdf>