

Teemu Kovalainen

ONLINE PH-MITTAUSTEN VALIDOINTI

ONLINE PH-MITTAUSTEN VALIDOINTI

Teemu Kovalainen
Opinnäytetyö
Kevät 2018
Automaatiotekniikan tutkinto-ohjelma
Oulun ammattikorkeakoulu

TIIVISTELMÄ

Oulun ammattikorkeakoulu
Sähkö- ja automaatiotekniikka, Automaatiotekniikka

Tekijä: Teemu Kovalainen
Opinnäytetyön nimi: Online pH-mittausten validointi
Työn ohjaaja: Manne Tervaskanto
Työn valmistumislukukausi ja -vuosi: Kevät 2018
Sivumäärä: 43 + 19 liitettä

Opinnäytetyön tavoitteena oli kehittää työn tilaajalle EHP Environment Oy:lle langattomien jatkuvatoimisten pH-mittausten validointiprosessi. Tehtävänä oli tutkia ja selvittää tarvittavat mittaukset validointiprosessin suorittamiseen ja dokumentoida kaikki työn vaiheet.

Työn alussa selvitettiin, kuinka vaadittavat mittaukset tulisi suorittaa sekä mitä työvälineitä ja puskuriliuoksia mittausten suorittaminen vaatii. Dataloggerille tehtiin skripti, joka mittaa Ponselin sekä MJK:n antureiden pH-arvot sekä lähettää niiden tiedot EHP-datapalveluun. Työn suorittamista jatkettiin tekemällä yhdeksän mittauskoetta, joissa pH-anturit asetettiin erilaisiin mittausolosuhteisiin, jotka simuloivat muun muassa luonnon olosuhteita.

Mittauskokeiden perusteella selvisi, että Ponselin ja MJK:n pH-antureiden laajennettu mittausepävarmuus on noin pH 0,3 luotettavuusvälillä 95%. Tämä tulos tukee hyvin EHP Environment Oy:n kesällä 2017 tekemiä kenttätestejä, joissa laajennettu mittausepävarmuus oli myös pH 0,3:n luokkaa.

Asiasanat: validointi, pH, dataloggeri

ABSTRACT

Oulu University of Applied Sciences
Electrical and automation engineering, Automation

Author: Teemu Kovalainen

Title of thesis: Online pH measurement Validation

Supervisor: Manne Tervaskanto

Term and year when the thesis was submitted: Spring 2018

Pages: 43 + 19 appendices

The main objective of this thesis was to produce validation process for continuous wireless pH measurements for subscriber EHP Environment Oy. The task was to study and determine the necessary measurements to complete the validation process and to document all steps of the work.

At the beginning of the work, it was examined how the required measurements should be performed and which equipment and buffer solutions are needed to perform the measurements. The datalogger was provided with a script which measures the pH values of the Ponsel and MJK sensors, and sends the pH values to the EHP data service. The work was carried out by performing nine measurement tests in which the pH sensors were placed in different measurement conditions that simulate, for example, natural conditions.

Based on the measurement experiments, it was found that Ponsel's and MJK's pH sensors have a dilated measurement uncertainty of about pH 0,3 in confidence intervals of 95%. This result supports well the field tests carried out by EHP Environment Oy in the summer of 2017, with an extended measurement uncertainty of about pH 0,3.

Keywords: validation, pH, datalogger

ALKULAUSE

Haluan kiittää opinnäytetyön tilaajaa EHP Environment Oy:tä sekä heidän toimitusjohtaja Risto Hiljasta mielenkiintoisesta ja haastavasta aiheesta. Lisäksi haluan kiittää työn ohjaajaa lehtori Manne Tervaskantoa sekä koko EHP:n henkilökuntaa hyvistä neuvoista ja avusta opinnäytetyön tekemiseen.

Oulussa 07.05.2018

Teemu Kovalainen

SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ	3
ABSTRACT	4
ALKULAUSE	5
SISÄLLYS	6
SANASTO	8
1 JOHDANTO	9
2 MITTALAITTEET	10
2.1 pH ja redox	10
2.2 Ponsel PPHRB	12
2.3 MJK PHIX COMPACT	12
2.4 EHP-DL12+ dataloggeri	13
2.5 Tiedonsiirto	14
3 VALIDOINTI	15
3.1 Mittalaitteiden tarkastus	15
3.2 Vasteajan määrittäminen	16
3.3 Systemaattinen virhe, lineaarisuus ja toistettavuus	17
3.4 Lämpötilan muutos	18
3.5 Näytteen virtausnopeus	19
3.6 Lähtöimpedanssin muutos	19
3.7 Syöttöjännitteen muutos	20
3.8 Seitsemän päivän muutos	20
3.9 Virran katkeaminen	20
3.10 Käynnistyksen jälkeinen muutos pH-arvossa	21
3.11 Tulosten käsittely	21
4 MITTAUSTEN SUORITTAMINEN	22
4.1 Mittalaitteiden käyttöönotto	22
4.1.1 Antureiden kytkennät	23
4.1.2 Mittalaitteiden tarkastus	24
4.2 Vasteajan määrittäminen	26
4.3 Systemaattinen virhe, lineaarisuus ja toistettavuus	28
4.4 Lämpötilan vaihtelu	29

4.5 Virtausnopeuden vaihtelu	31
4.6 Lähtöimpedanssin vaikutus tulokseen	33
4.7 Syöttöjännitteen muutoksen vaikutus pH-arvoon	35
4.8 Seitsemän päivän muutos	36
4.9 Virran katkeaminen	38
4.10 Käynnistyksen jälkeinen muutos	38
5 TULOKSET	40
6 YHTEENVETO	41
LÄHTEET	42
LIITTEET	

SANASTO

Dataloggeri	Tiedonkeräyslaite, joka tallentaa saamansa tiedon tietyllä ajanhetkellä
I/O -tulo	Tulo, joka voidaan ohjelmoida sisään- tai ulostuloksi
Modbus	Teollisuudessa yleisesti käytetty sarjaliikenneprotokolla
NTC-termistori	Lämpötilan mukaan muuttuva vastus, jolla on negatiivinen lämpötilakerroin eli lämpötilan noustessa resistanssi pienenee
Potentiaaliero	Kahden pisteen välinen jännite-ero
Skripti	Dataloggerille kirjoitettava komentosarja

1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön tilaajana on veden laadun, virtaaman ja sään mittaamiseen erikoistunut EHP Environment Oy. Yrityksen erikoisosaamisena ovat ympärivuotiseen, ulko-olosuhteissa tapahtuvaan mittaamiseen soveltuvat jatkuvatoimiset, langattomat, pienikokoiset ja siirrettävät mittausratkaisut sekä mittausasemat, jotka toimivat aurinkoenergialla. Tällä hetkellä maastossa on noin 900 EHP Environment Oy:n mittausasemaa.

Työn aiheena oli online pH-mittausten validointi. Työhön ryhdyttiin, koska EHP Environment Oy:llä oli tarve saada kehitettyä validointiprosessi pH-mittauksille. Työn tavoitteena oli kehittää langattomien jatkuvatoimisten pH-mittausten validointiprosessi, tutkia ja selvittää validointiprosessissa tarvittavat mittaukset ja toteuttaa ne parhaalla mahdollisella tavalla. Lisäksi tehtävänä oli dokumentoida kaikki mittaukset ja tulokset niin hyvin, että mittaukset pystyttäisiin toistamaan tämän opinnäytetyön perusteella.

Opinnäytetyön ensimmäisessä luvussa on johdanto, joka koostuu työn taustasta, tavoitteesta ja rakenteesta. Toinen luku käsittelee työssä käytettäviä mittalaitteita ja niiden eri ominaisuuksia sekä tiedonsiirron toteutusta. Kolmannessa luvussa tarkastellaan validointiprosessia, mitä se on ja mihin sitä tarvitaan, minkä lisäksi esitellään kaikki tarvittavat mittaukset ja kuinka ne tulisi toteuttaa. Neljännessä luvussa kuvataan vaihe vaiheelta mittausten suorittaminen ja viidennessä luvussa käsitellään tulokset. Viimeinen luku kokoaa yhteen opinnäytetyössä käsitellyt asiat.

2 MITTALAITTEET

2.1 pH ja redox

Potentiometrinen pitoisuuden mittalaitteisto sisältää ioniselektiivisen elektrodin ja vertailuelektrodin muodostaman sähköparin. Elektrodit upotetaan näytteesseen ja niiden välinen jännite mitataan laitteistoon kuuluvalla mittarilla, jota kutsutaan pH-mittariksi. Koska referenssielektrodin potentiaali on vakio ja ioniselektiivisen elektrodin potentiaaliin vaikuttaa mitattavan ionilajin pitoisuus, jännite kertoo halutun ionipitoisuuden. Lasielektrodi on tunnetuin ioniselektiivisyyden elektrodi. (1, s. 200).

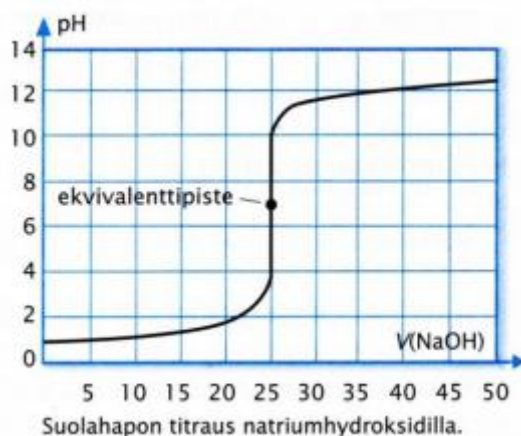
pH-mittari rakentuu mittauselektrodista sekä referenssielektrodista (kuva 1). Mittauselektrodi koostuu hopea-kloridipäällysteisestä johtimesta, jonka pää on kloridi-ioniliuosta sisältävän ohuen lasikuplan sisässä. Referenssielektrodi koostuu sen sijaan hopea-kloridipäällysteisestä johtimesta, joka on upotettu kaliumkloridi-liuokseen. Mittauselektrodi mittaa vetyionien aktiivisuutta ja synnyttää elektrodien välille potentiaalieron. Tätä potentiaalieron synnyttämää jännitettä mitataan ja se muunnetaan pH-arvoksi. pH:n laskiessa vetyionien määrä kasvaa, mikä aiheuttaa liuoksen happamuuden. (2.)

Redox-mittausta käytetään tyypillisesti veden pelkistys- tai hapettumispotentiaalilin määrittämiseen. Se ilmoittaa mahdollisesta veden saastumisesta. Etenkin teollisuusympäristössä redox-mittaus on tärkeää. Esimerkiksi jätevedessä oleva ylimääräinen kloori aiheuttaa suuren redox-arvon ja vetysulfidi saa aikaan suuren negatiivisen arvon. Redox määritetään mittaamalla potentiaaliero liuokseen upotetun kemiallisesti reagoimattoman platinaelektrodin ja pH-anturin referenssielektrodin välillä. Redox-arvon määrittely on merkittävää vedessä, joka sisältää suhteellisen korkeita pitoisuuksia redox-aktiivisia aineita. Esimerkkejä näistä ovat metallien suolat (Fe^{2+} , Fe^{3+}), voimakkaasti hapettavat aineet kuten kloori ja pelkistävät aineet kuten sulfiitti-ioni. Näin ollen redox-mittausta voidaan hyödyntää muun muassa pohja- ja pintavesissä metallien aiheuttaman pilaantumisen seuraamiseen ja jätevesissä klooripitoisuuden määrittämiseen. (3.)



KUVA 1. pH-anturin rakenne (4, s. 15)

pH-mittaus on hyvin epälineaarinen laajalla skaalalla. Ekvivalenttipiste, jossa hapon ja emäksen määrät ovat samassa suhteessa, voidaan määrittää titrausmenetelmän avulla. Happo-emästitraus perustuu neutralisointisilmuun. Kun vahvan hapon vesiliuosta neutralisoidaan emäksellä, seoksen pH-arvo ei muutu tasaisesti, vaan alkuun pH nousee hyvin hitaasti, koska liuoksessa on jäljellä vielä runsaasti oksoniumioneja. Lähestyttäessä kohtaa, jossa happo ja emäs ovat neutralisoineet toisensa, pH-arvo lähtee jyrkkään nousuun. pH nousee ekvivalenttipisteen lähellä niin jyrkästi, että pienikin hapon lisäys saa aikaan suuren pH-arvon muutoksen. Kun pH-arvo ei enää nouse jyrkästi voidaan titraaminen lopettaa ja piirtää käyrä, josta selvitetään ekvivalenttipiste (kuva 2). (5.)



Kuva 2. Happo-emästitraus (5)

2.2 Ponsel PPHRB

Ponselin kaksiosainen pH/redox/T°C -anturi koostuu elektroniikkaosasta ja elektrodista (kuva 3). pH ja redox mitataan Ag/AgCl -referenssielektrodilla, joka on KCl-kyllästetyssä elektrolyyttigeelissä. Elektrolyyttigeeli on suorassa kosketuksessa mitattavaan aineeseen. pH-mittauksessa käytettävä elektrodi on erikoislasista valmistettu pH-herkkä lasilamppu, joka on hitsattu kideputken päähän. Redox-mittauksissa käytettävä elektrodi on platinaa. Liuoksen lämpötila mitataan NTC-termistorilla, joka on ruostumattomasta teräksestä valmistetussa suojakotelossa. (4, s. 14.) Tiedonsiirto on toteutettu Modbus RS-485-väyläteknikalla. Ponsel pH-anturin tekniset tiedot ovat liitteessä 1.



KUVA 3. Ponsel SN-PPHRB-2524 pH-anturi

2.3 MJK PHIX COMPACT

MJK pHIX Compact pH-mittari perustuu samaan mittausperiaatteeseen kuin Ponselin pH-mittari. Anturissa on sisäänrakennettu lähetin, joka tekee laitteesta kätevän kompaktin. Siinä ei ole turhia liitoksia, jotka saattaisivat ajan mittaan mennä huonoksi ja alkaa vuotamaan. Anturin tiedonsiirto on toteutettu 4 - 20 mA:n virtaviesteillä, jotka kulkevat samoissa johtimissa kuin anturin käyttöjännite. (6, s. 5-6.) Anturi on suunniteltu erityisesti vesistöjen, jätevesien ja teollisuuden käyttökohteisiin (kuva 4). Pieni impedanssisen anturin ansiosta laite kyke-

nee mittaamaan tarkasti myös matalissa lämpötiloissa ja matalaionisissa vesissä. (7.) Lisää teknisiä tietoja on liitteessä 2.

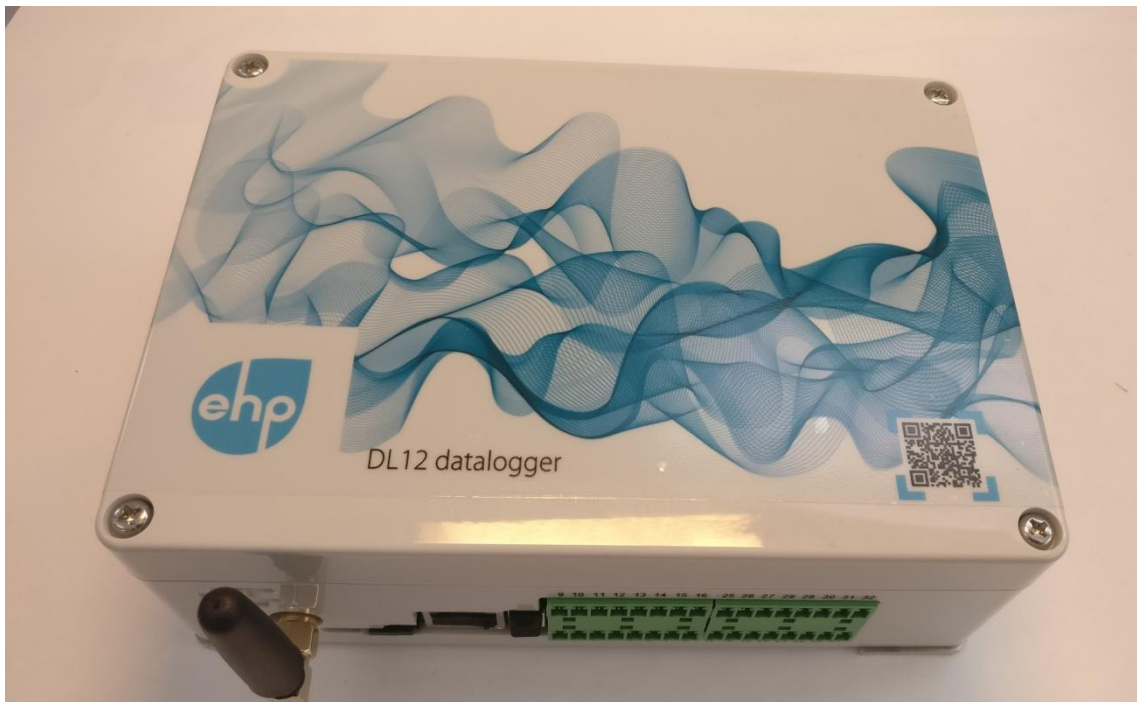


KUVA 4. MJK pHIX Compact pH-anturi

2.4 EHP-DL12+ dataloggeri

EHP-DL12+ dataloggeri on kehitetty ympäristö- ja prosessinseurannan ympärivuotiseen käyttöön vaativiin kenttäolosuhteisiin. Siinä on kuusi ohjelmoitavaa mittauskanavaa, joista kahta pystyy käyttämään analogi- ja digitaali- I/O -tuloina ja neljää muuta kanavaa analogisina ja digitaalisina sisääntuloina. (kuva 5.)

Ohjelmointi voidaan suorittaa käyttämällä USB-ohjelmointikaapelia tai OTA- (Over The Air) etäyhteyden kautta. Laitteeseen asennettu ohjelmisto eli firmware ei itsessään tee mitään vaan dataloggerin toimintaa ohjaavat itse tehdyt skriptit. Ohjelmointiin eli skriptaamiseen käytettävä kieli ei ole mihinkään standardiin perustuva. Jokainen skripti on laitekohtainen ja se sisältää muun muassa datapalvelussa käytettävän laitteen numeron, käytettävät kanavat sekä muut tarvittavat parametrit. Dataloggerissa on pieni virrankulutus, joka on noin 0,1 mA valmiustilassa ja käytön aikana alle 100 mA. Käyttöjännite on 7 - 16 VDC, joten yleisimpinä virtalähteinä toimivat akku + aurinkopaneeli yhdistelmä tai akku + 230 V:n laturiyhdistelmä (8). Tekniset tiedot ovat liitteessä 3.



KUVA 5. EHP-DL12+ dataloggeri

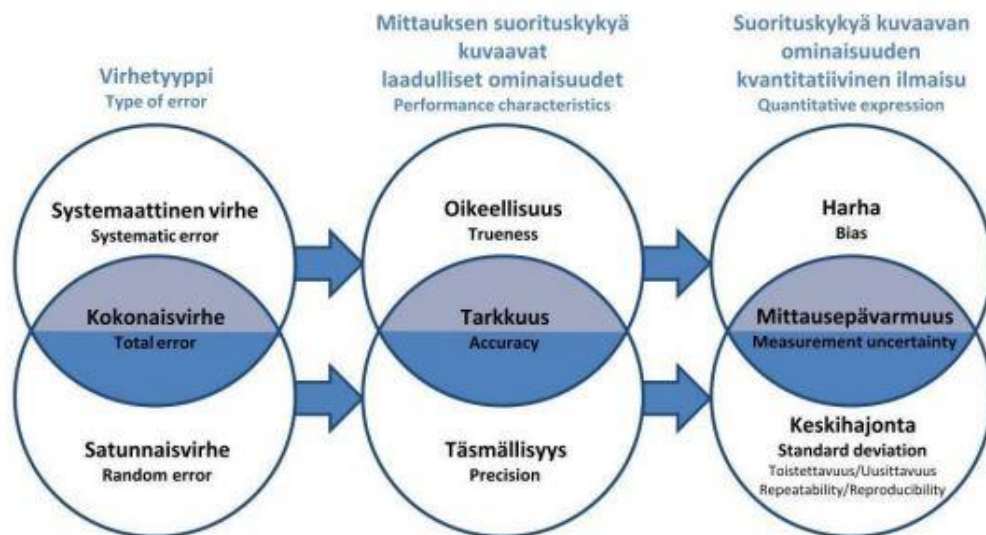
2.5 Tiedonsiirto

Tiedonsiirto mittaavasta laitteesta dataloggeriin on mahdollista toteuttaa usealla eri menetelmällä. Analogisena virtaviestinä 4 - 20 mA ja jänniteviestinä 0 - 5 VDC. Muita tiedonsiirtomenetelmiä ovat sarjaliikenneväylät, kuten Ethernet, RS485, RS232 ja SDI-12. (8.) Työssä käytettiin analogista virtaviestiä MJK:n pH-anturille sekä Modbus RS-485-sarjaliikenneväylää Ponselin pH-anturille.

Data siirtyy edelleen GPRS (General Packet Radio Service) yhteyden avulla, joka on GSM-verkossa toimiva pakettikytkentäinen tiedonsiirtopalvelu. Http GET- tekniikkaa käytetään kaikkien mittaus- ja tilatietojen siirtämiseen laitteesta datapalveluun sekä asetustietojen siirtämisessä datapalvelusta laitteelle. Näiden yhteyksien avulla dataloggeri kykenee lähettämään ja vastaanottamaan datapaketteja EHP-datapalvelusta. Datapalvelussa saatu data käsitellään ja muunnetaan haluttuun muotoon, esimerkiksi kuvaajaksi tai Excel-tiedostoksi. (9.)

3 VALIDOINTI

Validointi on osa laadunvarmistusta, koska lopputuotetta testaamalla ja analysoimalla ei yksin pystytä osoittamaan tuotteen virheettömyyttä ja laadukkuutta (10). Se on prosessi, jolla arvioidaan erilaisia luotettavia testausmenetelmiä käyttäen laitteen soveltuvuutta ja suorituskykyä aiottuun käyttötarkoitukseen. Validoinnilla saadaan vertailuarvoja parametreille, jotka kuvaavat kehitetyn menetelmän luotettavuutta (kuva 6). Validoinnilla varmistetaan, että testitulokset täyttävät lain ja ovat säännösten mukaiset. Asetettavat vaatimukset vaihtelevat menetelmän ja sen käyttötarkoituksen mukaan. (11, s. 7.) Kun validointi on suunniteltu, testattu, dokumentoitu ja hyväksytty, se osoittaa, että laite toimii tasaisesti ja toistettavasti (10).



KUVA 6. Mittaustulosten laatua kuvaavien peruskäsitteiden yhteys toisiinsa (11, s. 16)

3.1 Mittalaitteiden tarkastus

Mittalaite täytyy tarkastaa, jotta voidaan todeta, että testattavan mittalaitteen vaatimukset täyttyvät. Mittalaite asetetaan 0,5 tunniksi referenssiluokseen, jonka pitoisuus tiedetään. Mitataan pH sekä tasaantumisaika ja kirjataan saadut tulokset ylös. (12, s. 21.)

3.2 Vasteajan määrittäminen

Vasteaikakokeella määritellään, missä ajassa mittaava laite reagoi pitoisuuden muutokseen. Ensimmäisessä mittauksessa anturi asetetaan puskuriliuokseen, joka on 5 % ja 25 % välillä mittausalueesta. Otetaan vähintään 3 mittausta, minkä jälkeen anturi asetetaan puskuriliuokseen, joka on 75 % ja 95 % välillä mittausalueesta. Sitten mitataan aika, jossa anturin lukema on tasaantunut 90 - 110 % seuraavaan pitoisuuteen (kuva 7). Kun anturi siirretään puskuriliuoksesta toiseen, se ainoastaan ravistellaan, sitä ei saa pyyhkiä tai huuhtoa. Mittaus toistetaan vähintään kaksi kertaa, molempiin suuntiin laimeasta väkevämpään liuokseen ja toisinpäin. Puskuriliuosten ei tarvitse olla sertifioituja, vaan riittää, että tarkka pitoisuus tunnetaan. Lasketaan kaavalla 1 vasteajan keskiarvo. (12, s. 22-25.)

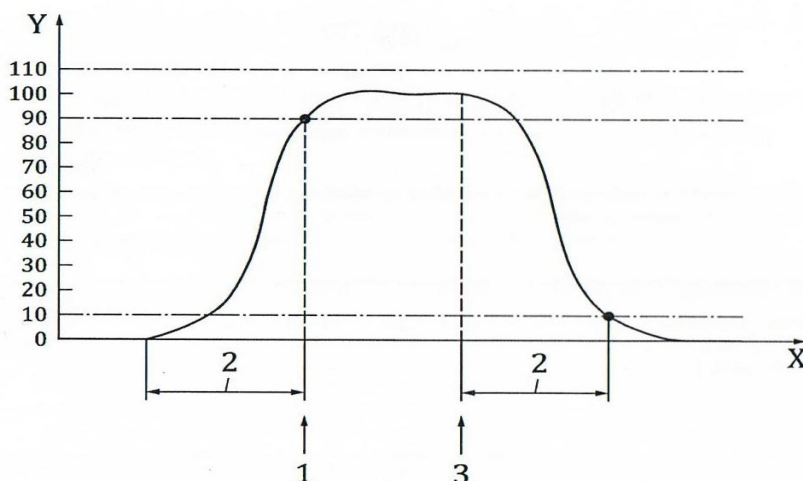
$$m_{i,mean} = \frac{\sum_{j=1}^n m_{i,j}}{n}$$

KAAVA 1

$m_{i,mean}$ = Keskiarvo (pH)

i = Testipisteen arvo

n = Mittausten kappalemäärä



KUVA 7. Vasteajan määrittäminen (12, 23)

3.3 Systemaattinen virhe, lineaarisuus ja toistettavuus

Systemaattinen virhe, lineaarisuus ja toistettavuus selvitetään seuraavalla mitausmenetelmällä. Anturia käytetään viidessä eri puskuriliuoksessa, annetaan anturille riittävästi aikaa tasaantua ja luetaan arvo jokaisesta liuoksesta pienimmästä suurimpaan ja toistetaan päinvastaisessa järjestyksessä (taulukko 1). Mittaukset toistetaan kolme kertaa ja mittatuloksia otetaan jokaisesta testiliuoksesta kuusi kappaletta. Lopuksi lasketaan systemaattinen virhe, toistettavuus sekä lineaarisuus. (12, s. 25.)

TAULUKKO 1. Esimerkki mitattavista testipisteistä (12, s. 19.)

Test point	Determinand value
1	(5 ± 2,5) % of the test range
2	(25 ± 5) % of the test range
3	(50 ± 5) % of the test range
4	(75 ± 5) % of the test range
5	(95 ± 5) % of the test range

Systemaattisen virhe saadaan laskemalla kaavan 1 avulla ensin keskiarvo jokaisesta testipisteestä. Tämän jälkeen voidaan laskea systemaattinen virhe kaavan 2 avulla vähentämällä testipisteen arvo referenssiarvosta ja jakamalla tulos referenssiarvolla. Mittausepävarmuus lasketaan kaavalla 3, suurimmasta systemaattisesta virheestä.

$$b_i = \frac{m_{i,mean} - Q_{i,ref}}{Q_{i,ref}} * 100 \quad \text{KAAVA 2}$$

b_i = systemaattinen virhe-%

$Q_{i,ref}$ = testipisteen referenssiarvo (pH)

$$u = \frac{|X|}{\sqrt{3}} \quad \text{KAAVA 3}$$

u = mittausepävarmuus (%)

X = suurin virhe (%)

Toistettavuuden selvittämiseksi lasketaan ensin keskihajonta kaavalla 4 ja jaetaan saatu lukema kunkin testipisteen referenssi arvolla (kaava 5).

$$S_{r,i} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (m_{i,mean} - m_{i,j})^2}{n-1}} \quad \text{KAAVA 4}$$

$S_{r,i}$ = keskihajonta (%)

$m_{i,mean}$ = keskiarvo (pH)

n = mittausten kappalemäärä

$$S_{R,i} = \frac{S_{r,i}}{Q_{i,ref}} * 100 \quad \text{KAAVA 5}$$

$S_{R,i}$ = toistettavuus-%

$Q_{i,ref}$ = testipisteen referenssiarvo (pH)

Lineaarisuus selvitetään piirtämällä kuvaaja Excelissä jokaisen testipisteen keskiarvotuloksesta suhteessa referenssiarvoon. Asetetaan leikkauspiste 0-kohtaan, valitaan lineaarinen trendiviiva sekä kulmakerroin näkyviin. Poikkeama-% lasketaan kaavalla 6 ja lineaarisuus u_L saadaan jakamalla poikkeama-% kuutiojuurella (kaava 3).

$$x_L = \frac{\frac{m_{i,mean} - Q_{i,ref}}{y_x}}{m_{i,mean}} * 100 \quad \text{KAAVA 6}$$

x_L = poikkeama-%

y_x = kulmakerroin

3.4 Lämpötilan muutos

Lämpötilan muutosten vaikutus anturin suorituskykyyn selvitetään seuraavilla kokeilla. Ensin anturi asetetaan puskuriliuokseen, jonka pH on 7. Sitten odotetaan, että lämpötila tasaantuu ja otetaan sen jälkeen lukema ylös. Kokeita tehdään kolmessa eri lämpötilassa: lähellä valmistajan antamaa maksimi- ja mini-

milämpötila-arvoja sekä samassa lämpötilassa kuin referenssilukema oli otettu. Jokaisesta mittauksesta otetaan kolme tulosta ylös ja lasketaan keskivirhe. (12, s. 30-31.)

Ensin lasketaan tuloksista keskiarvot kaavalla 1 ja lämpötilan keskivirhe kaavalla 7. Sitten lasketaan mittausepävarmuus u_{ST} kaavan 3 avulla, jakamalla lämpötilan keskivirhe kuutiojuurella.

$$X_1 = \left(\frac{|\bar{x}_{high} - \bar{x}_{ref}| + |\bar{x}_{low} - \bar{x}_{ref}|}{2} \right) \quad \text{KAAVA 7}$$

X_1 = keskivirhe (%)

X_{high} = keskiarvo yläraja-arvosta (%)

X_{low} = keskiarvo alaraja-arvosta (%)

X_{ref} = referenssiarvo (%)

3.5 Näytteen virtausnopeus

Näytteen virtausnopeuden vaikutus anturin suorituskykyyn selvitetään asettamalla anturi puskuriliuokseen, jonka pH on 10. Anturin antama lukema mitataan kolmella eri virtausnopeudella ja jokaisesta virtausnopeudesta otetaan kolme tulosta ylös, joista lasketaan keskivirhe. (12, s. 31.) Virtausnopeuden keskivirhe saadaan laskemalla ensin näytteiden keskiarvot kaavalla 1, jonka jälkeen voidaan laskea keskivirhe kaavalla 7 ja mittausepävarmuus u_{SQ} kaavalla 3.

3.6 Lähtöimpedanssin muutos

Lähtöimpedanssin muutoksen vaikutus anturin antamaan milliampeeriviestiin saadaan selvitettyä kytkemällä haluttu vastus sarjaan mitattavan anturin kanssa. Aluksi anturi asetetaan puskuriliuokseen, jonka pH on 10. Sitten nostetaan impedanssi lähelle valmistajan antamaa maksimi-impedanssiarvoa ja sen jälkeen lähelle minimi-impedanssiarvoa ja luetaan anturin mA-arvo jokaisen mittauksen kohdalla. Sitten lasketaan lähtöimpedanssin muutoksesta johtuva virhe kaavalla 7 ja mittausepävarmuus u_O kaavalla 3. (12, s. 32.)

3.7 Syöttöjännitteen muutos

Syöttöjännitteen muutoksesta johtuva anturin suorituskyvyn heikkeneminen selvitetään seuraavalla mittausmenetelmällä. Ensin kytketään laite säädettävään DC- jännitelähteeseen ja säädetään jännitelähde 14 VDC. seuraavaksi asetetaan anturi puskuriliuokseen, joka pH on 10. Sitten pudotetaan jännitettä 0,5 VDC askeleissa siihen asti, että saavutetaan normaalikäytössä olevan akun jännitteen hälytysraja 11,9 VDC. Saavutetaan jännite, jossa anturin antama lukema muuttuu yli 10 % sekä jännite, jossa anturi lopettaa mittaamisen. Lopuksi jokaisen askeleen tulos kirjataan ylös, lasketaan keskivirhe kaavalla 7 sekä mitausepävarmuus u_V kaavalla 3. (12, s. 32-33.)

3.8 Seitsemän päivän muutos

Seitsemän päivän aikana tapahtuvat mittaustulosten muutokset selvitetään seuraavalla mittausmenetelmällä. Ensin anturi asetetaan puskuriliuokseen, jonka pH on 10 ja suojataan näyteastia niin, että testiliuos ei pääse haihtumaan. seuraavaksi mitataan kolme referenssitulosta 15 minuutin välein ja lasketaan keskivirhe X_0 . Sitten dataloggeri asetetaan ottamaan mittauksia kolme kertaa vuorokaudessa samaan kellonaikaan 15 minuutin välein seitsemän vuorokauden ajan. Puskuriliuoksen sekoittaminen mittausten välissä on suotavaa, jotta liuos pysyy tasalaatuisena läpi viikon. Jokaiselta vuorokaudelta $X_1 - X_7$ lasketaan keskivirhe kaavalla 7 ja siitä lasketaan erotus X_0 suhteen. Lopuksi todetaan ja raportoidaan maksimiero X_D referenssitulokseen X_0 nähden sekä lasketaan mitausepävarmuus u_D kaavalla 3. (12, s. 33-34.)

3.9 Virran katkeaminen

Tällä kokeella selvitetään mahdollisen virran katkeamisen vaikutukset anturin suorituskykyyn. Ensimmäiseksi anturin asetukset säädetään niin, että ne eroavat tehdasasetuksista. Seuraavaksi tallennetaan kaikki asetukset, kuten kalibrointi-data ja hälytykset. Jos anturin muisti on pysyvä, testiaika vähennetään 48 tuntiin, muutoin testiaika on 30 vuorokautta. Testiajan kuluttua tarkastetaan, ovatko annetut asetukset pysyneet muuttumattomina. (12, s. 34.)

3.10 Käynnistyksen jälkeinen muutos pH-arvossa

Anturin käynnistyksen jälkeen tapahtuvat muutokset pH-arvossa selvitetään seuraavalla mittausmenetelmällä. Anturin annetaan olla sammutettuna yön yli ja sen jälkeen se asetetaan puskuriliuokseen, jonka pH on 10. Lämpötilan tulisi pysyä koko mittauksen \pm kahden celsiusasteen välillä. Ensimmäiset kaksi minuuttia tuloksia luetaan 10 sekunnin välein ja siitä 10 minuuttia eteenpäin tuloksia luetaan 30 sekunnin välein. Seuraavat 30 minuuttia mitataan viiden minuutin välein, jonka jälkeen viimeiset kaksi tuntia 30 minuutin välein. Käynnistyksen jälkeisistä tulosten muutoksista piirretään kuvaaja ajan funktiona, minkä lisäksi määritetään viimeisin stabiili arvo (V_s), yhden minuutin jälkeinen arvo sekä niiden erotus. Lopuksi määritetään aika, joka anturilla meni saavuttaa ja pysyä määritellyssä lukemassa V_s (viimeinen stabiili arvo) $\pm S_r$ (toistettavuus). (12, s. 34-35.)

3.11 Tulosten käsittely

Kaikista saaduista mittausepävarmuuksista lasketaan kaavalla 8 laajennettu mittausepävarmuus, jossa käytetään kattavuuskerrointa kaksi, jotta luotettavuusväliksi saadaan 95%.

$$U_C = 2x \sqrt{u_b^2 + S_r^2 + u_L^2 + u_{ST}^2 + u_{SQ}^2 + u_O^2 + u_V^2 + u_D^2}$$

KAAVA 8

4 MITTAUSTEN SUORITTAMINEN

4.1 Mittalaitteiden käyttöönotto

Mittalaitteiden käyttöönotto on tärkeää, jotta mittaustuloksista tulisi mahdollisimman tarkkoja. Ponselin pH-anturi oli uusi ja tehtaalla kalibroitu, joten uudelleen kalibrointia ei ollut syytä tehdä. Ponselin pH-anturi testattiin puskuriliuoksessa, jonka pH oli 10 ja tulokseksi saatiin pH 9,95, joka on riittävän tarkka tulos.

MJK:n pH-anturi oli uusi, joten se täytyi kalibroida ennen kuin se voitiin ottaa käyttöön. Kalibrointi (kuva 9) suoritettiin kytkemällä anturin punainen johdin 12 VDC virtalähteen plusnapaan ja musta johdin virtalähteen miinusnapaan. Lisäksi vaihdettiin anturin asetukseksi M ja kytkettiin virtalähde päälle (kuva 8).



KUVA 8. MJK pH-anturin asetuksen valitsin

Tämän jälkeen anturin LED-valo vilkkui kerran viidessä sekunnissa. Sitten anturi asetettiin statiiviin kiinni ja laskettiin puskuriliuokseen, jonka pH oli 4, minkä jälkeen odotettiin noin 10 sekuntia ja asetettiin anturi asentoon 4. Anturi vilkkuu kolme kertaa viidessä sekunnissa, kun kalibrointi on käynnissä ja kaksi kertaa, kun kalibrointi on suoritettu kyseisessä liuoksessa. Sama toistettiin puskuriliuoksessa, jonka pH oli 7 asettamalla anturi asentoon 7 ja puskuriliuoksessa, jon-

ka pH oli 10 asettamalla anturi asentoon 10. Kun kalibrointi oli suoritettu, anturi asetettiin takaisin M-asentoon ja testattiin, että anturi näyttää oikeaa lukemaa asettamalla se takaisin puskuriliuokseen, jonka pH oli 10. Tulokseksi tuli ensin 10,00 pH, mutta se ryömi noin 30 minuutin aikana lopulliseen lukemaansa 10,05 pH.



KUVA 9. MJK pH-anturin kalibrointi

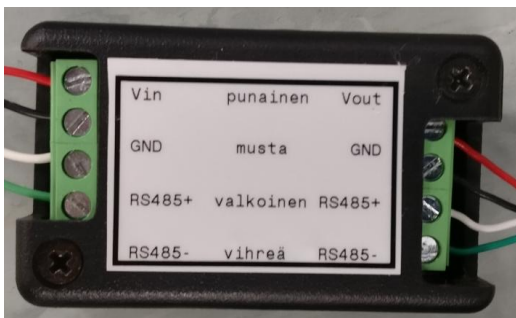
4.1.1 Antureiden kytkennät

Ponselin sekä MJK:n anturit kytkettiin molemmat samaan dataloggeriin, jotta mittaukset pystyttiin tekemään yhtäaikaaisesti samassa puskuriliuoksessa ja lämpötilassa. Antureiden kytkentäohje DL12+ dataloggeriin on esitetty taulukossa 2.

TAULUKKO 2. Antureiden kytkentäohje DL12+ dataloggeriin

1	24 Vin		
2	12Vin	Virtalähteen 12 VDC MJK pH signal	Sininen Punainen
3	GND	Virtalähteen 0 VDC	Keltavihreä
4	RS485 D+	10 V regulaattorin RS485 + → Ponsel	Valkoinen
5	RS485 D-	10 V regulaattorin RS485 - → Pon- sel	Vihreä
6	GND	10 V regulaattorin GND → Ponsel	Musta
7	CAN H		
8	CAN L		
17	MI/O 1		
18	GND		
19	MI/O 2		
20	GND		
21	A/D in 1	MJK output 1	Musta
22	GND		
23	+5 Vref		
24	+12 Vout	10 V regulaattorin Vin → Ponsel	Punainen

Ponselin anturi täytyy kytkeä valmistajan suosituksesta 10 V jänniteregulaattorin kautta, jotta jännite ei nouse liian korkeaksi ja vahingoita anturia (kuva 10).



KUVA 10. 10 VDC jänniteregulaattori

4.1.2 Mittalaitteiden tarkastus

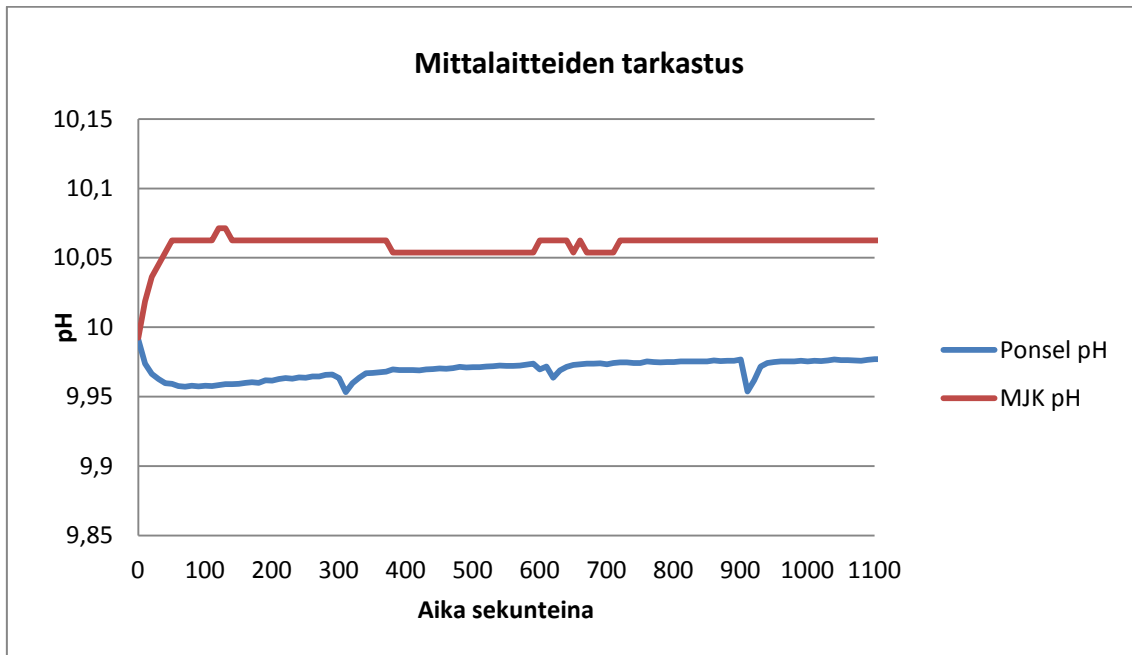
Mittalaitteiden tarkastus toteutettiin upottamalla molemmat anturit puskuriliuokseen (FF285 eränumero: 270416), jonka pH oli 10. Dataloggeri asetettiin ottamaan mittauksia 10 sekunnin välein 30 minuutin ajan (kuva 11), joista saatiin

pH ja tasaantumisaika. Mittausintervalleja testatessa huomattiin, että MJK:n anturi ei kykene nopeampaan mittaussykliin kuin 10 sekuntia. MJK:n anturi tasaantui pH 10,06 lukemaan ja Ponselin anturi pH 9,98 kohdalle.



KUVA 11. Mittalaitteiden testaus käynnissä

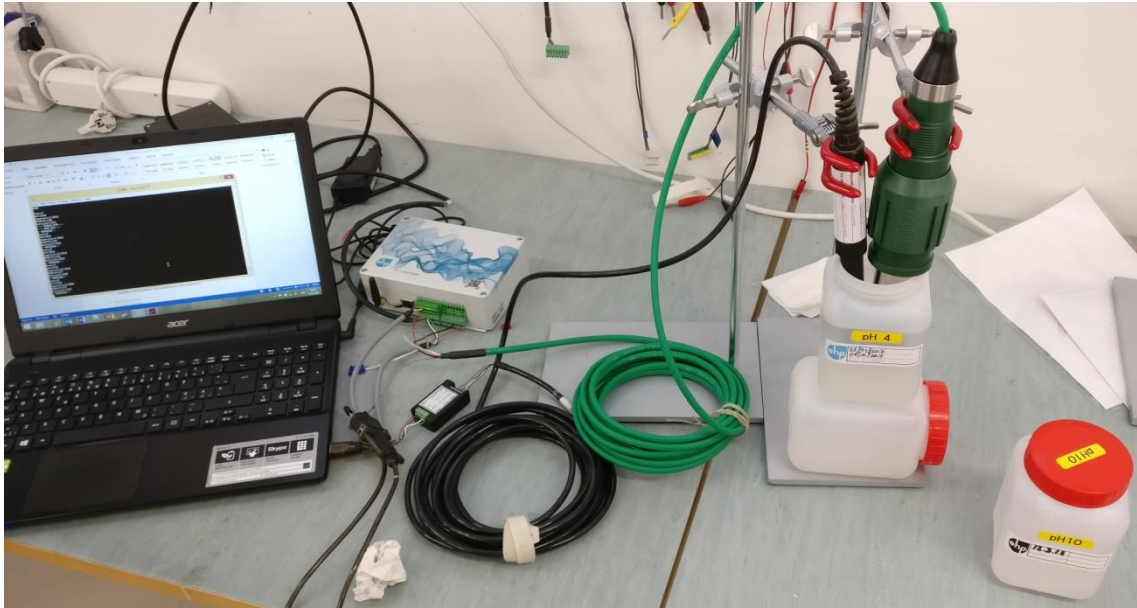
Tasaantumisaikat olivat molemmilla antureilla noin 50 sekuntia. Kuten kuvasta 12 näkyy, pieniä muutoksia esiintyy 50 sekunnin jälkeenkin, mutta kun ottaa huomioon antureiden mittaustarkkuuden, muutokset eivät ole enää merkittäviä. Puskuriliuosten analyysitodistukset ovat liitteessä 12.



KUVA 12. Antureiden tasaantumisaika

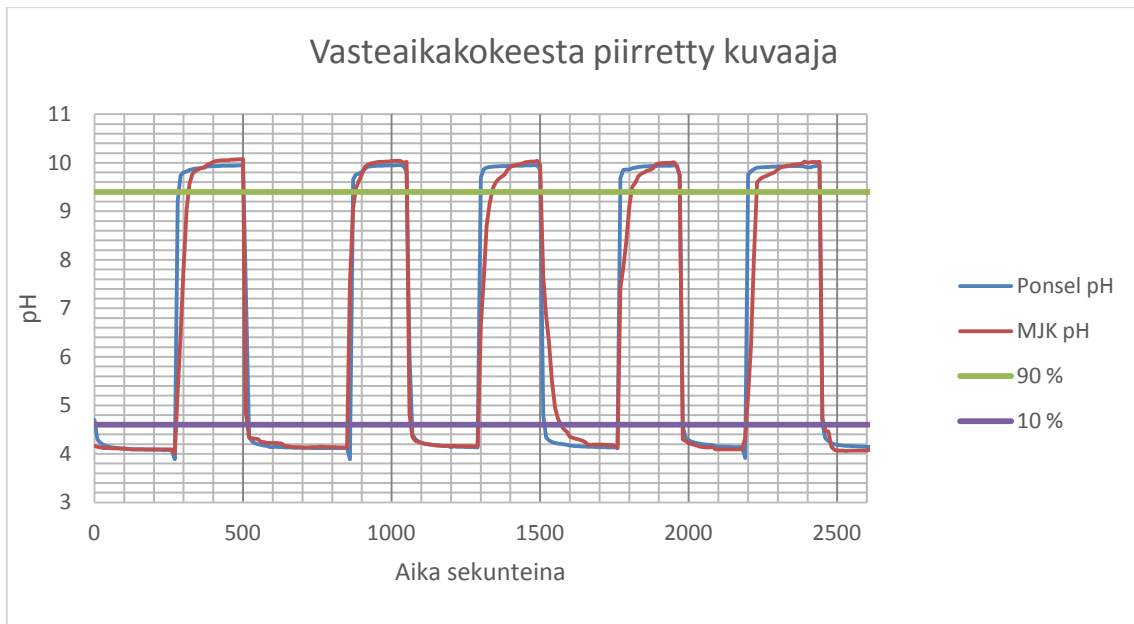
4.2 Vasteajan määrittäminen

Vasteajan määrittämiseen käytettiin puskuriliuosta (FF166 eränumero: 220517), jonka pH oli 4 sekä puskuriliuosta (FF285 eränumero: 270416), jonka pH oli 10. Mittausintervalliksi asetettiin 10 sekuntia. Koe aloitettiin pH 4 olevalla puskuriliuoksella. Sitten odotettiin niin kauan, että pH oli tasaantunut ja vaihdettiin puskuriliuokseen, jonka pH oli 10 (kuva 13). Sen jälkeen takaisin pH 4 puskuriliuokseen ja vielä kerran pH 10 puskuriliuokseen. Tämä toistettiin yhteensä kolme kertaa. Antureita ei huuhdeltu tai pyyhitty liuosten vaihdon yhteydessä, ainoastaan ravisteltiin enimmäkseen puskuriliuokset pois.



KUVA 13. Vasteajan määrittäminen pH-4 ja pH-10 testiliuoksilla

Tämän jälkeen määritettiin vasteaika nousevasta askeleesta 90 prosentin kohdalta ja laskevasta askeleesta 10 prosentin kohdalta (kuva 14). Molempien antureiden lasketut vasteajat nousevassa sekä laskevassa askeleessa ovat liitteessä 4



KUVA 14. Vasteajan määrittäminen kuvaajasta

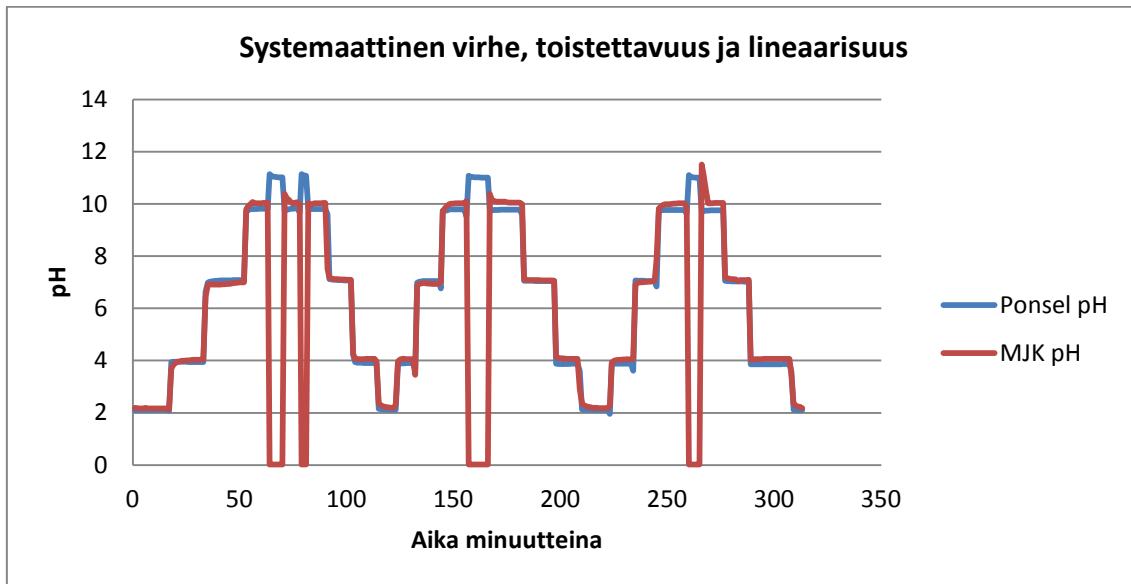
4.3 Systemaattinen virhe, lineaarisuus ja toistettavuus

Systemaattisen virheen, lineaarisuuden ja toistettavuuden selvittämiseen käytettiin pH 2,1 (FF2417 eränumero: 070318), pH 4 (FF166 eränumero: 220517), pH 7 (FF173 eränumero: 150517), pH 10 (FF285 eränumero: 270416) sekä pH 12 (FF2078 eränumero: 030118) puskuriliuoksia. Lämpötila oli mittausten aikana 20,6 °C. Antureita käytettiin vuoron perään jokaisessa puskuriliuoksessa pienimmästä suurimpaan ja suurimmasta pienimpään (kuva 15). Jokaisen puskuriliuoksen kohdalla antureille annettiin hyvin aikaa tasaantua ja tulokset kirjattiin ylös. Tämä toistettiin kolme kertaa, jotta saatiin jokaisesta pH-arvosta kuusi mittaustulosta. Testitulokset ovat liitteessä 5.



KUVA 15. Systemaattinen virhe, lineaarisuus ja toistettavuuden koe

pH 12 puskuriliuos osoittautui vaikeaksi mitata. MJK:n anturilla ei onnistuttu mitaamaan sitä vaan tulokseksi tuli pH 0,175 (kuva 16). Syynä tähän käyttäytymiseen on anturin nollapiste eli ekvivalenttipiste, joka oli kyseisellä elektrodilla (160310) pH 4,6. Myös Ponselin anturilla oli vaikeuksia mitata pH 12 puskuriliuosta, joka antoi tulokseksi noin pH 11. Ponselin anturi pitäisi ilmeisesti kalibroida erikseen korkeille pH-pitoisuuksille, jos niitä halutaan mitata. pH 12 puskuriliuos päätettiin siten jättää pois mittauksista.



KUVA 16. Antureiden käyttäytyminen pH 12 puskuriliuoksessa

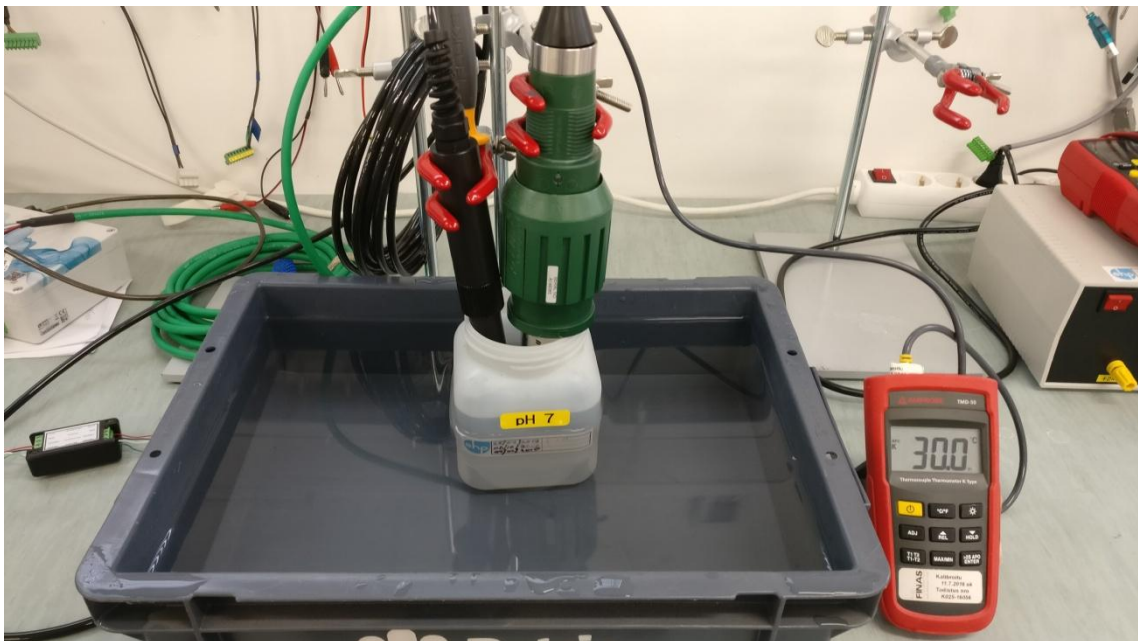
4.4 Lämpötilan vaihtelu

Lämpötilan vaikutuksen selvittämiseen käytettiin puskuriliuosta (FF173 eränumero: 150517), jonka pH oli 7 sekä kalibroitua Amprobe TMD-50 lämpömittaria (kuva 17). Mittausintervalliksi asetettiin 30 sekuntia. Jokaisesta mitattavasta lämpötilasta otettiin vähintään kolme mittaustulosta. Mittaustulokset ovat liitteessä 6. Testaus aloitettiin huoneenlämpöisellä puskuriliuoksella, jonka tarkka lämpötila oli 22 °C. Puskuriliuoksen valmistaja antaa 20 °C:n lämpöiselle liuokselle pH-arvon 7,00.



KUVA 17. Lämpötilan vaikutuksen mittausta 22 asteen lämpötilassa

Koetta jatkettiin asettamalla puskuriliuos lämpimään veteen. Liuos saatiin lämpenemään tasan 30 °C lämpötilaan käyttämällä noin 35 °C:sta vettä. Lisäämällä lopuksi hieman jäätä lämpötila pysyi tasaisena koko mittauksen ajan (kuva 18). Puskuriliuoksen valmistaja antaa 30 °C lämpöiselle liukselle pH arvon 6,98.



KUVA 18. Lämpötilan vaikutuksen mittausta 30 °C lämpötilassa

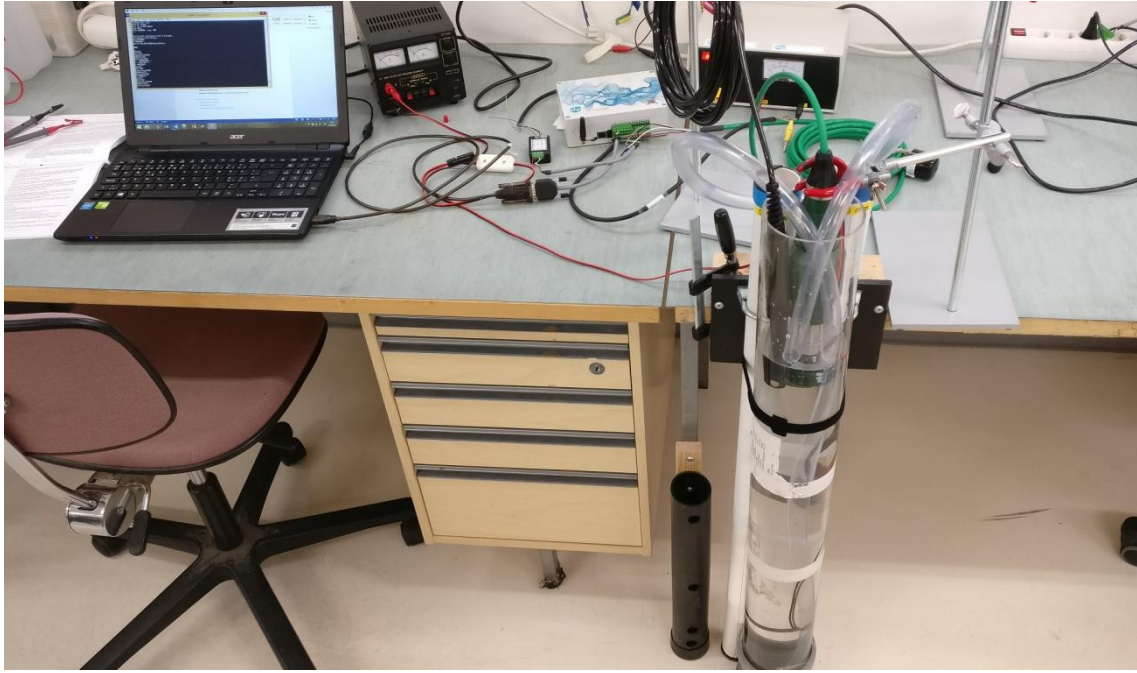
Seuraavaksi asetettiin puskuriliuos kylmään veteen, johon lisättiin lunta ja jäätä. Puskuriliuoksen lämpötilan annettiin tasaantua viiteen asteeseen noin tunnin ajan, välillä sekoittaen (kuva 19). Puskuriliuoksen valmistaja antaa viisiasteiselle liuokselle pH arvon 7,07.



KUVA 19. Lämpötilan vaikutuksen mittaaminen viiden asteen lämpötilassa

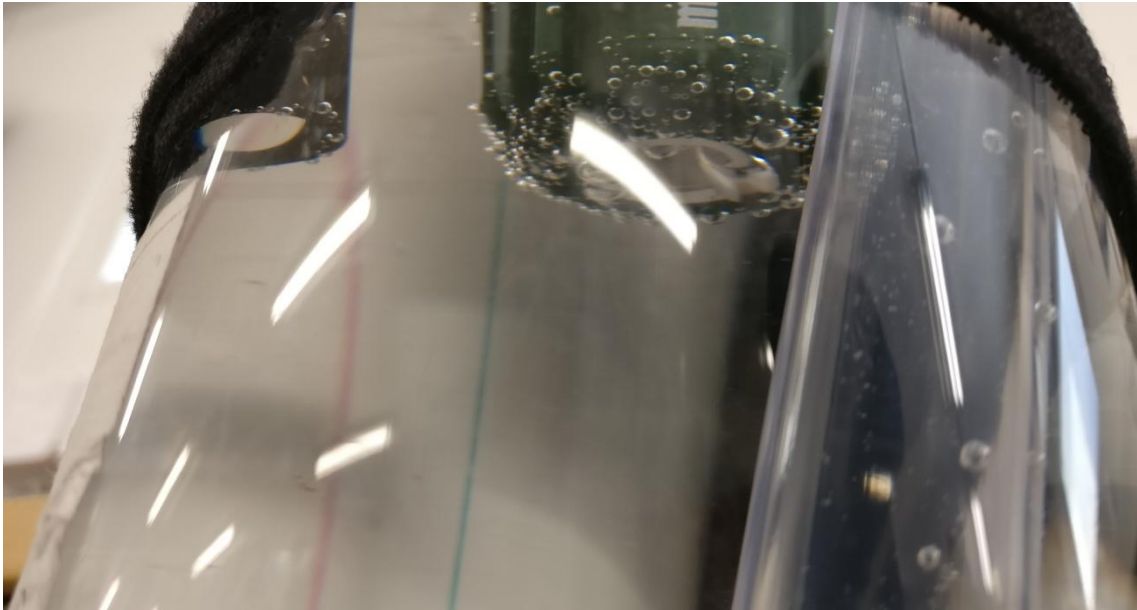
4.5 Virtausnopeuden vaihtelu

Nesteen virtausnopeuden vaihtelun vaikutusten selvittämiseksi käytettiin noin metrin korkuista kirkasta 110 mm akryyliputkea, jonka pohjassa on uppopumppu (kuva 20). Kokeessa käytettiin puskuriliuosta (FF285 eränumero: 270416), jonka pH oli 10. Virtauksen suunta oli putkessa ylhäältä alaspäin.



KUVA 20. Virtauskoetta varten tehdyt testimenettelyt

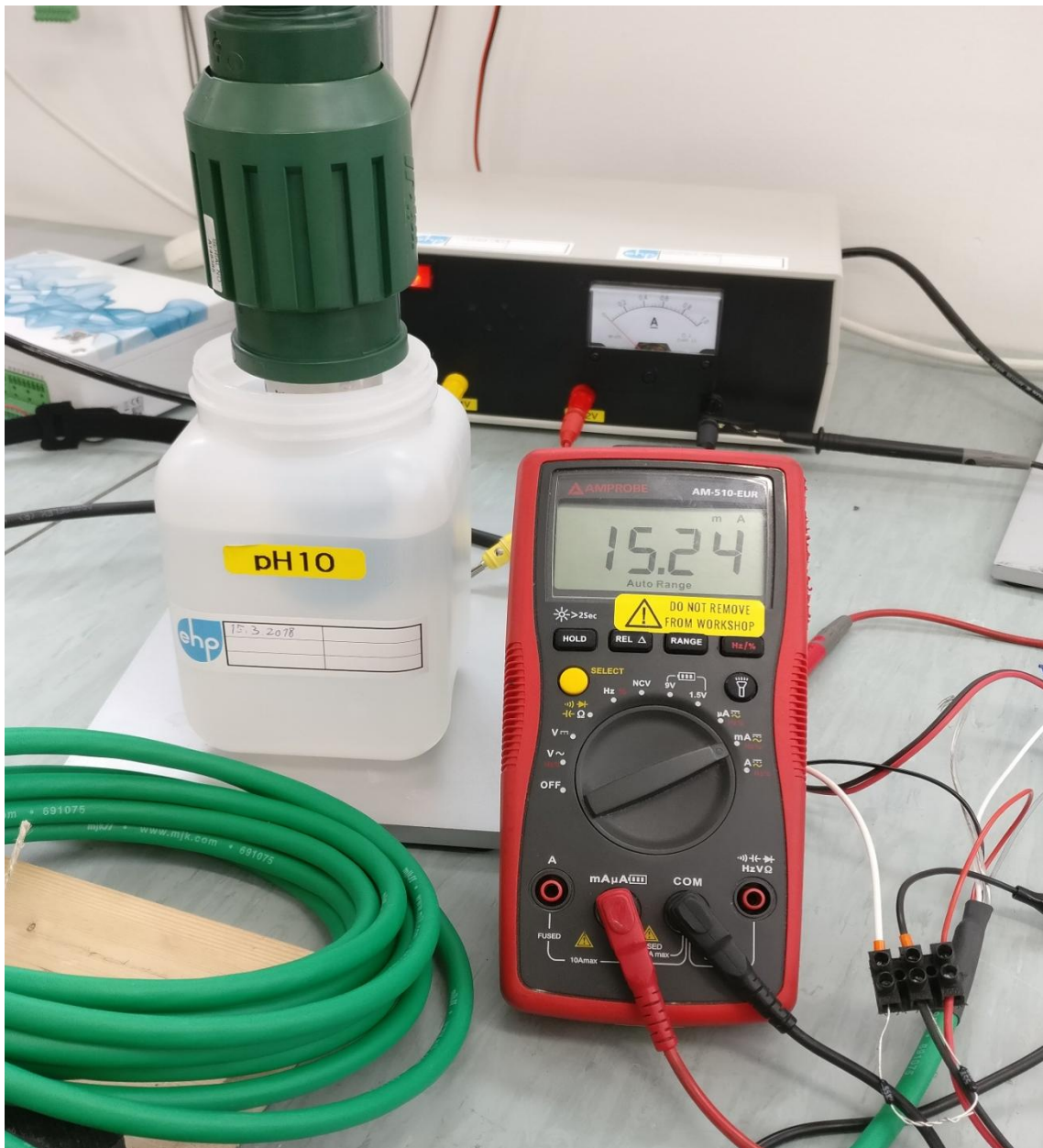
Eri virtausnopeuksia saatiin tehtyä muuttamalla uppopumpun syöttöjännitettä 10–15 VDC. Ensin otettiin kolme referenssilukemaa virtaamattomasta puskuriliuoksesta, jonka jälkeen säädettiin virtalähde 10 VDC jännitteelle saadaksemme aikaa pienen virtaaman. Seuraavaksi säädettiin virtalähde 15 VDC jännitteelle, jolla akryyliputkeen saatiin aikaan suurempi virtaus. Mittausintervalliksi oli asetettu 30 sekuntia ja jokaisesta virtausnopeudesta otettiin kolme tulosta ylös. Mittaustulokset ovat liitteessä 7. Kuvassa 21 näkyy, kuinka suurempi virtausnopeus aiheuttaa ilmakuplia antureiden pinnalle.



KUVA 21. Virtauksen aiheuttamia ilmakuplia antureiden pinnalla

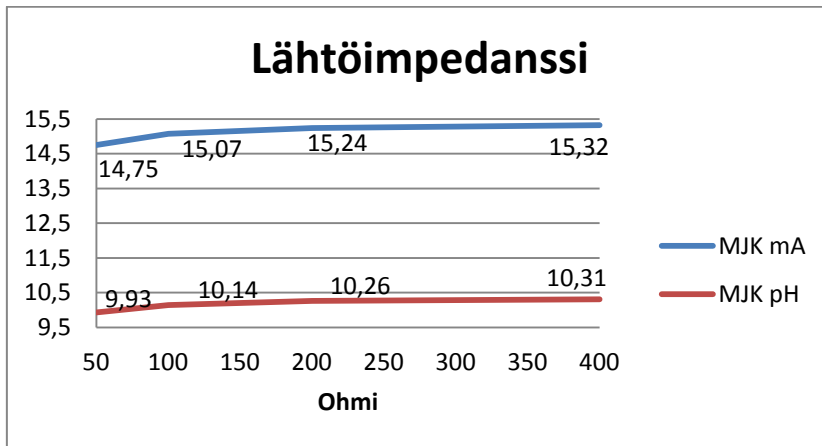
4.6 Lähtöimpedanssin vaikutus tulokseen

Lähtöimpedanssin muutoksen vaikutuksen selvittämiseksi, kokeessa käytettiin analogista MJK:n pH-anturia ja koe suoritettiin pH 10 (FF285 eränumero: 270416) puskuriliuoksessa. Kuvassa 22 ovat mittausjärjestelyt.



KUVA 22. Lähtöimpedanssin muutoksen vaikutus pH-arvoon

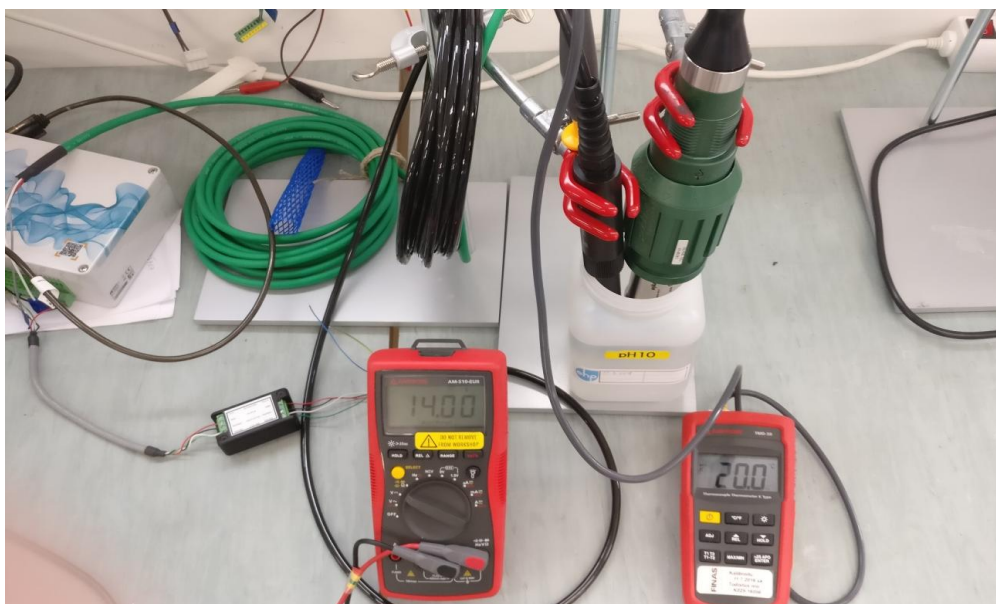
Vaikutuksen selvittämiseksi virtalähteeseen kytkettiin mA-mittari ja haluttu vastus sarjaan pH-anturin kanssa. Vastusta vaihtamalla saatiin helposti muutettua lähtöimpedanssia. Mittauksessa käytettiin 50, 100, 200 ja 400 ohmin lähtöimpedanssivastuksia. 100 ohmin vastus toimi tässä kokeessa referenssituloksena. Kuvassa 23 on mittaustuloksista piirretty kuvaaja ja tarkemmat mittaustulokset ovat liitteessä 8.



KUVA 23. Testituloksista piirretty kuvaaja

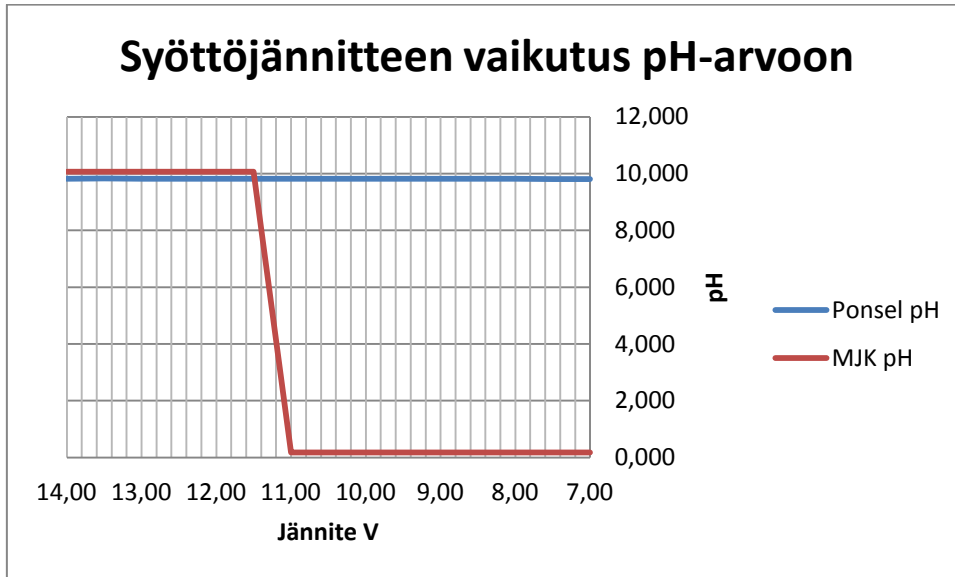
4.7 Syöttöjännitteen muutoksen vaikutus pH-arvoon

Syöttöjännitteen muutoksen vaikutusta pH-arvoon selvitettiin seuraavalla mittauskokeella. Koe aloitettiin upottamalla molemmat anturit pH 10 olevaan puskuriliuokseen (FF285 eränumero: 270416), jonka lämpötila oli 20,0 °C (kuva 24). Testin referenssijännitteenä toimi 12 VDC. Sen jälkeen valittiin säädettävästä virtalähteestä 14,00 VDC jännite ja alettiin pudottamaan jännitettä 0,50 VDC askeleissa niin kauan kunnes anturi lopetti mittaamasta tai dataloggerin alin toimintajännite 7 VDC saavutettiin.



KUVA 24. Jännitteen muutoksista johtuvien virheiden selvittämiseksi tehdyt mittausjärjestelyt

Kuvassa 25 on nähtävissä, kuinka Ponselin anturi toimii hienosti laajalla jännitealueella, kun taas MJK:n anturi sammui jo 11,5 VDC jännitteellä. Jännitteen muutoksella ei näyttäisi olevan merkitystä lopputulokseen, kun jännite pysyy valmistajien suosituksissa. Tarkemmat mittaustulokset ovat liitteessä 9.



KUVA 25. MJK:n anturi ei toimi alle 11,5 V jännitteellä

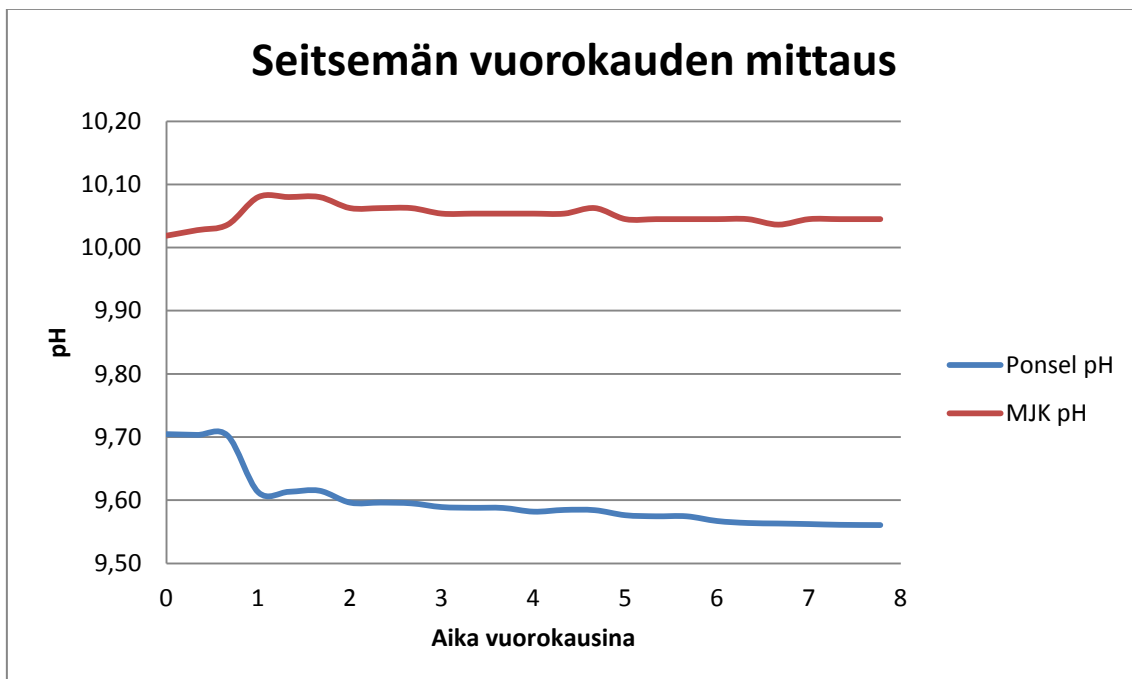
4.8 Seitsemän päivän muutos

Seitsemän päivää kestävällä mittauksella selvitettiin, kuinka paljon mittaustulokset muuttuvat tuona aikana. Mittauksessa käytettiin puskuriliuosta (FF285 eränumero:270416), jonka pH oli 10. Puskuriliuoksen haihtuminen estettiin kelmuttamalla sitä sisältävä astia pakkauskelmulla ja tekemällä siihen pienet reiät, joista anturit pystyttiin asettamaan mittausastian sisään (kuva 26). Mittaukset aloitettiin ottamalla ensin referenssiarvo ja sen jälkeen mittaustuloksia luettiin kolme kertaa 15 minuutin välein kerran 24 tunnissa, seitsemän päivän ajan. Mittausastiaa käytiin sekoittamassa joka vuorokausi samaan kellonaikaan, jotta saatiin aikaan mahdollisimman tarkka lopputulos.



KUVA 26. Mittausjärjestelyt seitsemän päivää kestävää mittausta varten

Kuvassa 27 on nähtävissä, kuinka Ponselin pH-anturin tulos ryömii koko ajan alaspäin. MJK:n pH-anturin tulos pysyi melko hyvin vakiona ja muutokset olivat niin pieniä, että ne voitiin laittaa mittalaitteen tarkkuuden syyksi. Lisätietoa mitaustuloksista on liitteessä 10.



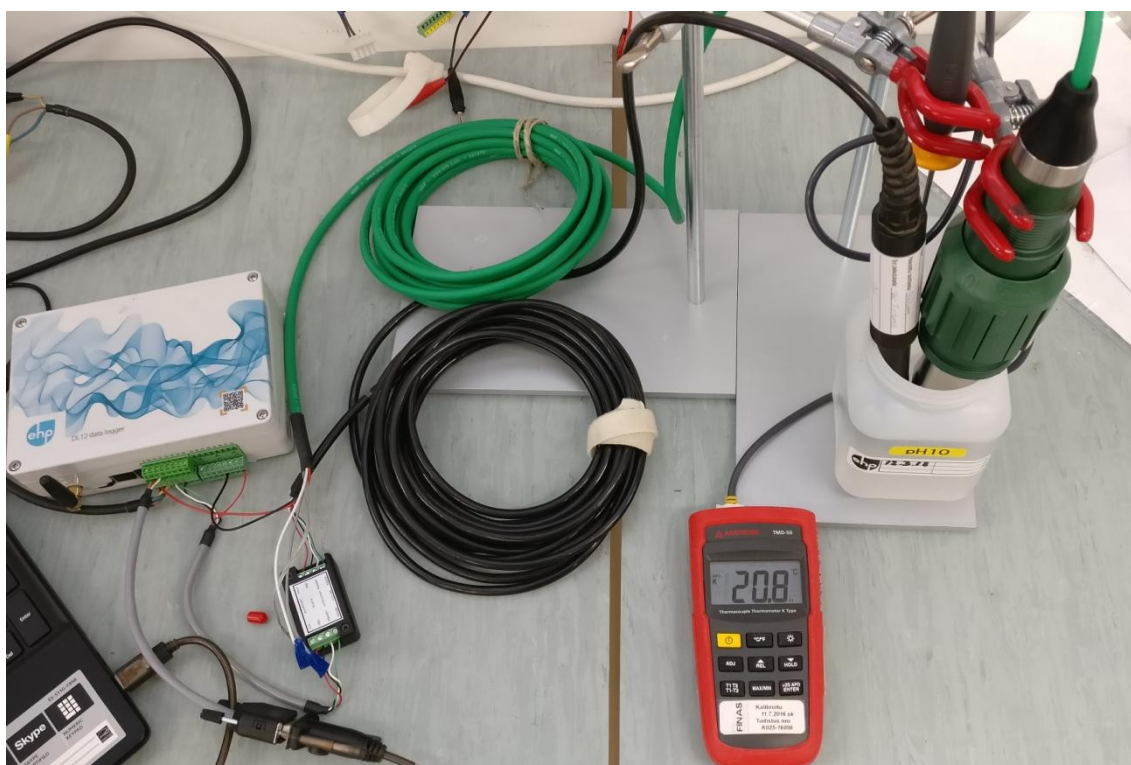
KUVA 27. Seitsemän päivän mittauksesta saadut tulokset

4.9 Virran katkeaminen

Virran katkeamisen seurauksena tapahtuvaa mahdollista asetusten muistista katoamista ei onnistuttu suorittamaan. Ongelmana oli, että asetuksia pystyi muuttamaan, mutta niiden jälkeinpäin lukeminen ei onnistunut. Voitiin kuitenkin olettaa asetusten pysyvän muistissa, sillä muuten mittaustulokset olisivat selkeästi muuttuneet alkuperäisistä.

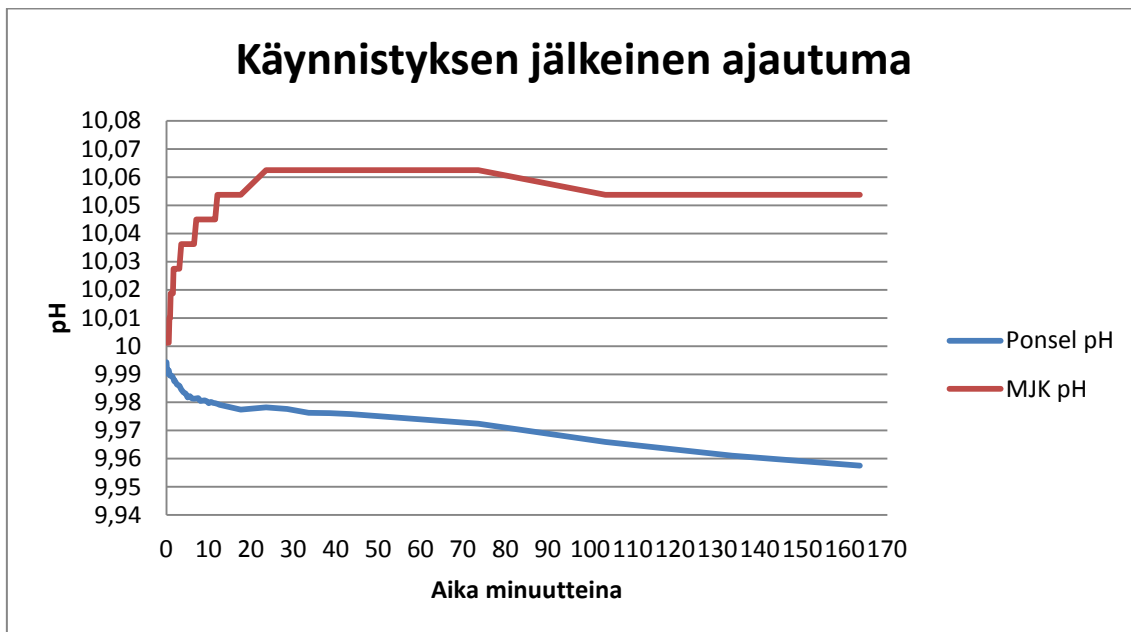
4.10 Käynnistyksen jälkeinen muutos

Käynnistyksen jälkeistä muutosta lähdettiin selvittämään seuraavalla tavalla. Molemmat anturit olivat virrattomina koko edellisen yön ja koe suoritettiin puskuriliuksella (FF285 eränumero: 270416), jonka pH oli 10. Lämpötila pysyi koko kokeen ajan 20,8 °C:n ja 20,6 °C:n välissä. Koe aloitettiin irrottamalla anturit dataloggerista, jotta dataloggeri saisi käynnistyä rauhassa ja olisi heti valmis mittaamaan 10 sekunnin intervallilla. Kun dataloggeri oli käynnistynyt, anturit kytkettiin takaisin oikeisiin liittimiin ja aloitettiin mittaukset (kuva 28).



KUVA 28. Käynnistyksen aiheuttamien muutosten testaamiseen tarvittavat mittausjärjestelyt

Koe aloitettiin kello 10.52 ottamalla mittaustuloksia ensimmäiset kaksi minuuttia 10 sekunnin välein ja siitä seuraavat 10 minuuttia 30 sekunnin välein. Koetta jatkettiin seuraavat 30 minuuttia ottamalla mittaustuloksia viiden minuutin välein ja viimeiset kaksi tuntia mittaustuloksia otettiin 30 minuutin välein. Koe loppui kello 13.35. Kuvassa 29 näkyy, kuinka molempien antureiden mittausravot muuttuvat käynnistyksen jälkeen. Nämä muutokset ovat niin pieniä, etteivät ne vaikuta lopputuloksiin, sillä mittaustarkkuus on molemmilla antureilla noin 0,1 pH yksikköä. Tarkemmat mittaustulokset ovat liitteessä 11.



KUVA 29. Virtojen kytkemisen jälkeen tapahtuneet muutokset

5 TULOKSET

Ponselin pH-anturilla vasteaika on keskimäärin 14 sekuntia nousevassa askeleessa ja 16 sekuntia laskevassa askeleessa. MJK:n pH-anturilla vasteaika on keskimäärin 44 sekuntia nousevassa askeleessa ja 26 sekuntia laskevassa askeleessa. Laajennettu mittausepävarmuus on Ponselin pH-anturilla pH 0,34 ja MJK:n anturilla pH 0,26. Tulokset ovat kerrottuina kattavuuskertoimella kaksi, jotta saadaan luotettavuusväliksi 95%. pH-mittauksista saadut tulokset on esitetty taulukossa 3.

Käynnistyksen jälkeinen muutos puskuriliuoksessa, jonka pH oli 10, on Ponselin pH-anturilla pH $9,96 \pm 0,08$, joka saavutettiin välittömästi käynnistyksen jälkeen. MJK:n pH-anturilla tulokseksi saatiin pH $10,05 \pm 0,08$, joka myös saavutettiin välittömästi käynnistyksen jälkeen.

TAULUKKO 3. Mittausepävarmuudet sekä laajennettu mittausepävarmuus

	Ponsel		MJK	
Systemaattinen virhe	0,06	pH	0,05	pH
Toistettavuus	0,03	pH	0,06	pH
Lineaarisuus	0,08	pH	0,04	pH
Lämpötilan muutos	0,10	pH	0,09	pH
Virtausnopeuden muutos	0,00	pH	0,01	pH
Lähtöimpedanssin muutos	-	pH	0,01	pH
Syöttöjännitteen muutos	0,00	pH	0,00	pH
Seitsemän päivän muutos	0,08	pH	0,03	pH
Laajennettu mittausepävarmuus	0,34	pH	0,26	pH

6 YHTEENVETO

Opinnäytetyön tavoitteena oli kehittää langattomien jatkuvatoimisten pH-mittausten validointimenetelmä, tutkia ja selvittää tarvittavat mittauskokeet ja toteuttaa ne parhaalla mahdollisella tavalla. Mittauskokeet tehtiin EHP Environment Oy:n tiloissa keväällä 2018.

Aluksi kartoitettiin minkälaisia mittauksia vaaditaan ja kuinka ne saataisiin toteutettua. Mittaukset aloitettiin mittalaitteiden tarkastuksella ja vasteajan määrittämisellä. Mittauksiin, joissa pH-anturit asetettiin erilaisiin mittausolosuhteisiin ja jotka simuloivat muun muassa luonnon olosuhteita, meni aikaa noin kaksi viikkoa ja niitä tehtiin yhteensä yhdeksän kappaletta.

Mittauskokeiden perusteella selvisi, että Ponselin ja MJK:n pH-antureiden laajennettu mittausepävarmuus on noin pH 0,3 luotettavuusvälillä 95%. Tämä tulos tukee hyvin EHP Environment Oy:n kesällä 2017 tekemiä kenttätestejä, joissa laajennettu (95%) mittausepävarmuus oli myös pH 0,3 luokkaa.

Mittauksien aikana huomattiin, kuinka haastavaa pH:n mittaaminen on etenkin pienillä ja suurilla pH-pitoisuuksilla. Suurilla pH-pitoisuuksilla tapahtuvat MJK:n mittaus ongelmat johtuivat mittauselektrodin (160310) nollapisteestä, joka oli pH 4,6:ssa. Mitattaessa hyvin emäksisiä näytteitä, tulisi valita elektrodi, jonka nollapiste on pH:ssa 7. Mittauksien perusteella MJK:n pH-anturi osoittautui hieman tarkemmaksi ja täsmällisemmäksi kuin Ponselin pH-anturi, mutta sen suuri koko ja 12 VDC:n alin suositeltu käyttöjännite asettavat sille hieman rajoitteita etenkin akkukäyttöisillä mittausasemilla. Ponselin pH-anturin hyviä puolia ovat etenkin sen fyysinen koko, mittausten vasteaika sekä todella alhainen alin käyttöjännite.

Tutkimusta voisi laajentaa tekemällä kenttäkokeita, jotka kuuluvat myös pH-mittausten validointiin. Kyseisiä kokeita ei vuodenajan ja rajallisen aikataulun vuoksi sisällytetty opinnäytetyöhön.

LÄHTEET

1. Lehtonen, Pekka O. - Sihvonen, Marja-Liisa 2004. Laboratorioalan analyytinen kemia. Helsinki: Opetushallitus 2004.
2. pH-meter. 2005. Saatavissa: <http://www.ph-meter.info>. Hakupäivä 4.2.2018
3. YSI 2018. ORP / Redox. Saatavissa: <https://www.ysi.com/parameters/orp-redox>. Hakupäivä 9.2.2018.
4. Ponsel. 2014. GAMME ODEON. Saatavissa: http://www.ponsel-web.com/cbx/_ftp/usermanuelodeonphotopod.pdf. Hakupäivä 4.2.2018.
5. Sievin lukio. 2016. Happo-emästitraukset. Saatavissa: https://peda.net/sievi/sievin-lukio/oppiaineet2/kemia/kemia-5/tkap/luku-3-3:file/download/138fd490a4c4248143d235ab167807a3f32cffd2/Reaktiot_ja_tasapaino_KE5_LUKU3.3.pdf. Hakupäivä 11.4.2018.
6. MJK. 2004. Phix compact pH and Redox Transmitter. Saatavissa: <http://www.hydroscientificwest.com/cms/docs/pHix%20Compact%20Manual.pdf>. Hakupäivä 4.2.2018.
7. MJK. 2018. Phix compact pH, redox and temperature transmitter. Saatavissa: <http://pt.mjk.com/mjk-product-line/analytical/ph-redox-temperature-com/#c270>. Hakupäivä 8.2.2018.
8. EHP. 2017. EHP DL12+
9. EHP. 2013. EHP DL12 gprs communication protocoll
10. Zeus tech. 2013. Validointi. Saatavissa: <http://www.zeus.fi/validointi.html>. Hakupäivä 28.2.2018.

11. Hägg, Margareta 2016. Validoinnin suunnittelun opas. Espoo: Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy. Saatavissa: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/technology/2016/T276.pdf>. Hakupäivä 27.2.2018
12. prEN 17075:2017. 2017. General requirements and performance test procedures for water monitoring equipment. Technical committee CEN/TC 230.
13. MJK. 2018. Phix compact datasheet. Saatavissa: <http://mjk.com/media/2360/dk-410-phix-compact-datasheet-1801.pdf>. Hakupäivä 7.3.2018

LIITTEET

Liite 1 Ponsel SN-PPHRB tekniset tiedot

Liite 2 MJK pHiX Compact tekniset tiedot

Liite 3 EHP-DL12+ tekniset tiedot

Liite 4 Vasteajan määrittäminen

Liite 5 Systemaattinen virhe, lineaarisuus ja toistettavuus

Liite 6 Lämpötilan muutos

Liite 7 Virtausnopeuden vaikutus pH-arvoon

Liite 8 Lähtöimpedanssin vaikutus pH-arvoon

Liite 9 Syöttöjännitteen vaikutus pH-arvoon

Liite 10 Seitsemän päivän mittaus

Liite 11 Käynnistyksen jälkeinen ajautuma

Liite 12 Puskuriliuosten analyysitodistukset

pH measurement	
Measurement principle (pH)	pH/reference combined electrode: special glass, Ag/AgCl reference. Gel (KCl) electrolyte
Measurement range	0 – 14 pH
Resolution	0.01 pH
Accuracy	+/- 0.1 pH
Measurement of the Redox potential	
Measurement principle (Redox)	Redox/reference combined electrode: Platinum disk, Ag/AgCl reference. Gel (KCl) electrolyte
Measurement range	- 1000,0 à + 1000,0 mV
Resolution	0.1 mV
Accuracy	± 2 mV
Temperature measurement	
Measurement principle (T°C)	NTC thermistor
Operating temperature	0.00 °C to + 60.00°C
Resolution	0.01 °C
Accuracy	± 0.5 °C
GENERAL	
Storage temperature	0°C to + 60°C
Ingress rating	IP 68
Signal interface	Modbus RS-485 as standard (SDI-12 as an option)
Measurement refresh rate	< 1 second maximum
Dimensions	Electronics part: Diameter = 27 mm; Length without cable: 159 mm, Consumable part: Diameter = 21mm; Length = 92 mm
Weight	350 g
Materials in contact with the medium	PVC, POM-C, special pH glass, platinum
Maximum pressure	5 bar
Cable/Connection hardware	9-wire shielded conductor, polyurethane sleeve, sealed metal Fisher connector

(4, s. 14)

pHix Compact



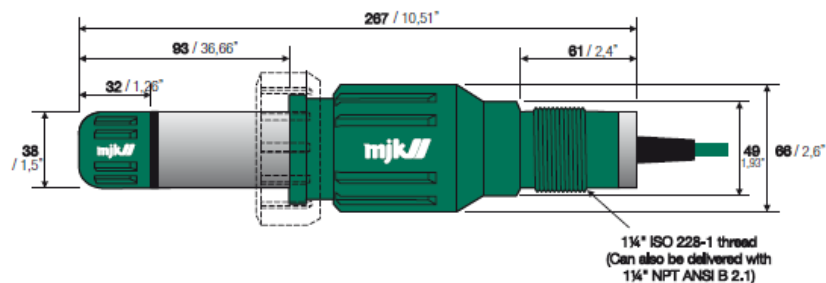
Specifications

pHix Compact	
Power supply	2-wire supply, 12-30 VDC
Input, pH and mV	0 - 14 pH / -1000...+ 1000 mV
Input Impedance, pH	> 2 x 10 ¹² Ω
Input Impedance and mV	> 2 x 10 ¹² Ω
Accuracy pH	± 0,01 pH / 1 mV
Accuracy Temperature	± 0,5 % FS
Linearity pH	± 0,01 pH / 1 mV
Linearity Temperature	± 0,2 %
Repeatability	± 1,0 %
Response Time pH	approx. 10 seconds
Response Time Temperature	95% in less than 60 seconds (when sensor is fully submerged)
Temperature Compensation	Built-in sensor, -20 ... +80 °C / -4...+176°F
Output	4-20 mA for pH / mV / temperature · Scaled:0-14 pH/-1000...+1000mV / 0 - 50 °C (32-122 °F)
Enclosure	IP 68
Materials	Ryton® (PPS) and stainless steel AISL316
Temperature range	- 20 ... +60 °C / -4...+140°F
Cable Length	6 meter (19.7 ft)
Weight	1,8 kg / 3,97lb
CE approvals	EN61000-6-4 2007-02-19, EN61000-6-2 2005-09-08

Notice: pHix Compact holds standard warranty, the changeable sensors are consumable, hence they hold a limited warranty

Electrodes			
	160310 pH electrode	160311 pH electrode	160312 Redox/ORP electrode
Membrane	Glass	Glass	Platinum
Reference System	Ag/AgCL, 3.5M KCl	Ag/AgCL, 3.5M KCl	Pt/KCL, 3.5M KCl
Reference system material	PTFE	PTFE	PTFE
Impedance	50 MΩ	50 MΩ	n/a
Measuring Range	0-14 pH	0-14 pH	-1000 / +1000 mV
Temperature Range	0-80 deg.C	0-80 deg.C	0-80 deg.C
0-Point pH	4,60 pH, +/- 0.2 pH	7,00 pH, +/- 0.2 pH	n/a
Response time	t95 - 5 sec.	t95 - 5 sec.	t95 - 5 sec.
Pressure	0-100 psig / 0-6,8 bar	0-100 psig / 0-6,8 bar	0-100 psig / 0-6,8 bar

Dimensions
mm & inch



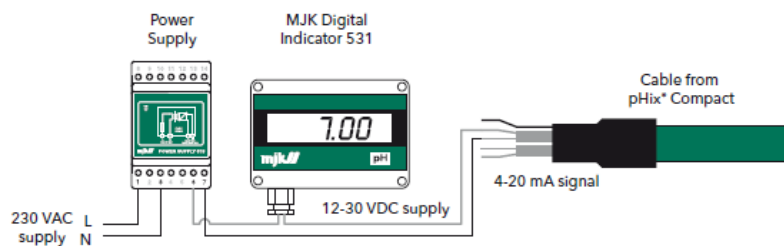


pHix Compact

Electrical Connections

pHix[®] Compact has either 1 or 2 x 4-20 mA signal outputs, and the PUR cable will therefore have either 3 or 5 wires respectively:

Nr.:	Designation:	Colour:	Channel:
1	Shield	(none)	
2	+ 12-30 V DC	1 Red	pH or redox signal
3	- 4-20 mA	2 Black	Output 1
4	+ 12-30 V DC	White	mA_temp signal
5	- 4-20 mA	Grå	Output 2



(13, s. 3)

2. TECHNICAL SPECIFICATIONS

Encapsulation	Built separately (IP66 or IP68)
GPS (optional)	Optional
Weight	0,2 kg
Dimensions	170 x 120 x 55 mm
Operating temperature	-40 °C _ +85 °C
Measuring channels	resolution 12 bit 2 Mio (digital/analog I/O) 4 A/D in (from which 2 possibly programmed as pulse inputs) With optional extension board: 2 digital I/O 6 analog inputs
Outputs	2 x 0-5V analog, 2Mio channels can be programmed to digital outputs Modbus (TCP-IP or RTU) 0-20 mA (optional)
Pathways	Ethernet, CAN, RS485, RS232, SDI-12
Measuring interval	Freely programmable
Data transfer interval	Freely programmable
Computational features (programmable)	Averaging, min. max values, false measurement cutoffs etc..
Programming	Wireless (OTA), via PC (USB port), parameter changes via SMS, user interface for software scripts
Modem	GPRS, 2G, 3G
Data transfer	GPRS, SMS, FTP, e-mail
Alarm limits	freely programmable
Alarms	SMS, e-mail
Power consumption (stand-by)	0,1 mA
Power consumption (active)	< 100 mA
Internal memory	10 MB, measurement data stored inside inside of possible technical problems
Operating voltage	7- 16 VDC
Power supply	accumulator/solar panels or accumulator/230 V charger or 12 V power source



EHP ENVIRONMENT LTD

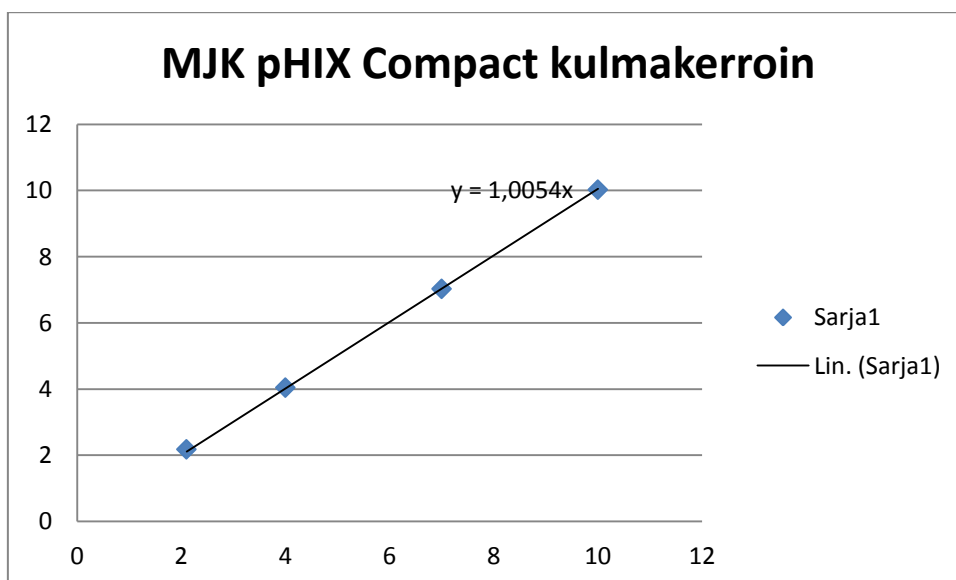
Tuotekuja 9
90410 Oulu
Finland

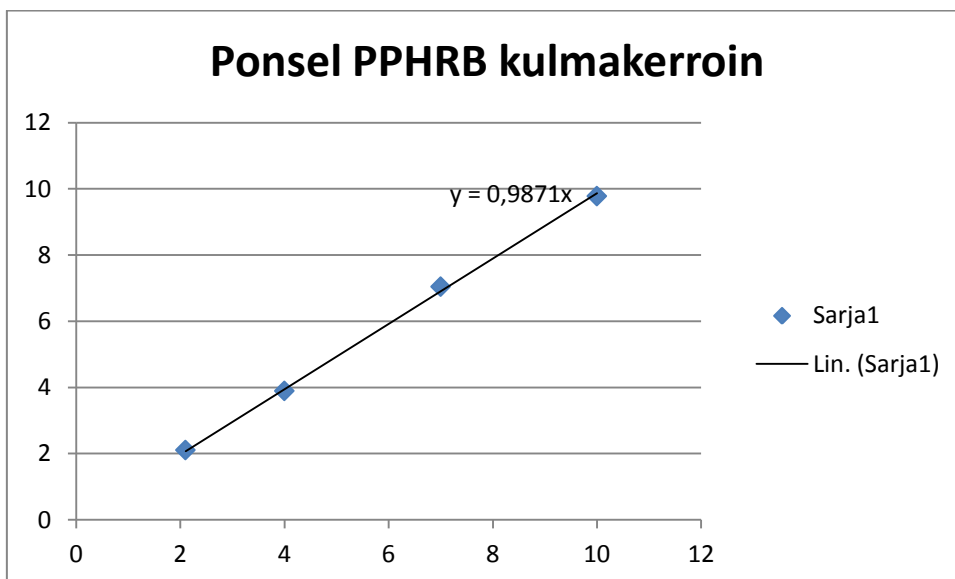
www.ehpenvironment.com

Ponsel	Nouseva	Laskeva	MJK	Nouseva	Laskeva
	14	18		47	15
	19	18		28	15
	9	14		48	67
	8	10		47	9
	20	20		48	25
Vasteajan keskiarvo sekunteina	14	16		43,6	26,2

Ponsel					
Testipiste	1	2	3	4	5
Referenssiarvo	2,10	4,00	7,00	10,00	12,00
Mittaus 1	2,12	3,95	7,07	9,81	11,01
Mittaus 2	2,12	3,91	7,07	9,80	11,08
Mittaus 3	2,12	3,91	7,05	9,79	11,01
Mittaus 4	2,11	3,88	7,04	9,78	11,00
Mittaus 5	2,11	3,88	7,04	9,77	11,02
Mittaus 6	2,10	3,87	7,02	9,76	11,00
Keskiarvo	2,11	3,90	7,05	9,79	11,02

MJK					
Testipiste	1	2	3	4	5
Referenssiarvo	2,10	4,00	7,00	10,00	12,00
Mittaus 1	2,16	4,01	7,00	10,04	0,02
Mittaus 2	2,21	4,06	7,10	10,02	0,02
Mittaus 3	2,20	4,05	6,94	10,03	0,02
Mittaus 4	2,18	4,07	7,06	10,05	0,02
Mittaus 5	2,18	4,04	7,03	10,02	0,02
Mittaus 6	2,18	4,06	7,08	10,04	0,02
Keskiarvo	2,18	4,05	7,03	10,03	0,02





Ponsel SN-PPHRB-2524 Systemaattinen virhe, toistettavuus					
Testipiste	1	2	3	4	5
Referenssiarvo	2,10	4,00	7,00	10,00	12,00
Systemaattinen virhe %	0,58	-2,52	0,71	-2,15	-8,15
Mittausepävarmuus %	-1,45				
Mittausepävarmuus pH	0,06				
Toistettavuus %	0,39	0,75	0,28	0,20	0,26
Toistettavuus pH	0,03				
Poikkeama %	1,88	-1,27	2,01	-0,89	-7,57
Lineaarisuus %	1,16				
Lineaarisuus pH	0,08				

MJK pHiX Compact Systemaattinen virhe, lineaarisuus sekä toistettavuus					
Testipiste	1	2	3	4	5
Referenssiarvo	2,10	4,00	7,00	10,00	12,00
Systemaattinen virhe %	4,01	1,21	0,48	0,30	-
Mittausepävarmuus %	2,31				
Mittausepävarmuus pH	0,05				
Toistettavuus %	0,87	0,55	0,83	0,11	-
Toistettavuus pH	0,06				
Poikkeama %	3,31	0,66	-0,06	-0,23	-
Lineaarisuus %	1,91				
Lineaarisuus pH	0,04				

	Ponsel pH	MJK pH	Ponsel %	MJK %
5 °C ref 7,07 pH	7,16	6,98	1,31	-1,24
	7,17	6,90	1,41	-2,35
	7,17	6,99	1,43	-1,11
Keskiarvo	7,17	6,96	1,39	-1,57
22 °C ref 7,00 pH	7,03	7,06	0,49	0,88
	7,02	7,06	0,31	0,88
	7,02	7,06	0,29	0,88
Keskiarvo	7,03	7,06	0,36	0,88
30 °C ref 6,98pH	6,96	7,18	-0,32	2,79
	6,96	7,18	-0,34	2,79
	6,95	7,17	-0,42	2,67
Keskiarvo	6,95	7,17	-0,36	2,75
Keskivirhe	0,18	0,16	0,15	0,28
Mittausepävarmuus	0,10	0,09	0,09	0,16

19,4 °C ref pH 10.00	Ponsel pH	MJK pH	Ponsel %	MJK %
Referenssitulos	9,74	10,05	-2,58	0,54
	9,74	10,06	-2,58	0,63
	9,74	10,06	-2,58	0,63
keskiarvo	9,74	10,06	-2,58	0,60
Pieni virtausnopeus	9,74	10,07	-2,59	0,71
	9,74	10,07	-2,60	0,71
	9,74	10,06	-2,60	0,63
Keskiarvo	9,74	10,07	-2,60	0,68
Suuri virtausnopeus	9,74	10,07	-2,63	0,71
	9,74	10,07	-2,62	0,71
	9,74	10,07	-2,64	0,71
Keskiarvo	9,74	10,07	-2,63	0,71
Keskivirhe	0,00	0,01	0,03	0,10
Mittausepävarmuus	0,00	0,01	0,02	0,06

MJK pH						
50 Ω	14,75	mA	-2,12	%	9,93	pH
100 Ω	15,07	mA	0,00	%	10,14	pH
200 Ω	15,24	mA	1,13	%	10,26	pH
400 Ω	15,32	mA	1,66	%	10,31	pH
Keskivirhe			0,23	%	0,02	pH
Mittausepävarmuus			0,13	%	0,01	pH

Jännite V	Ponsel pH	MJK pH	Ponsel %	MJK %
14,00	9,82	10,07	-1,75	0,71
13,50	9,83	10,07	-1,75	0,71
13,00	9,82	10,07	-1,77	0,71
12,50	9,82	10,07	-1,79	0,71
12,00	9,82	10,07	-1,78	0,71
11,90	9,82	10,07	-1,79	0,71
11,50	9,82	10,07	-1,80	0,71
11,00	9,82	0,18	-1,80	-
10,50	9,82	0,18	-1,82	-
10,00	9,82	0,18	-1,84	-
9,50	9,82	0,18	-1,84	-
9,00	9,82	0,18	-1,85	-
8,50	9,81	0,18	-1,85	-
8,00	9,81	0,18	-1,86	-
7,50	9,81	0,18	-1,88	-
7,00	9,81	0,18	-1,88	-
Keskivirhe	0,00	0,00	0,03	0,00
Mittausepävarmuus	0,00	0,00	0,02	0,00

20 °C ref pH 10,00	Ponsel pH	MJK pH	Ponsel %	MJK %
Referenssi arvo X0	9,70	10,02	-2,96	0,19
	9,70	10,03	-2,97	0,28
	9,70	10,04	-2,98	0,36
	9,70	10,03	-2,97	0,28
Keskivirhe	0,30	0,03	2,97	0,28
1 vuorokausi X1	9,61	10,08	-3,87	0,80
	9,61	10,08	-3,87	0,80
	9,62	10,08	-3,85	0,80
	9,61	10,08	-3,86	0,80
Keskivirhe	0,39	0,08	6,83	0,79
2 vuorokausi X2	9,60	10,06	-4,04	0,63
	9,60	10,06	-4,04	0,63
	9,60	10,06	-4,05	0,63
	9,60	10,06	-4,04	0,63
Keskivirhe	0,40	0,06	7,01	0,35
3 vuorokausi X3	9,59	10,05	-4,11	0,54
	9,59	10,05	-4,12	0,54
	9,59	10,05	-4,12	0,54
	9,59	10,05	-4,12	0,54
Keskivirhe	0,41	0,05	7,08	0,26
4 vuorokausi X4	9,58	10,05	-4,18	0,54
	9,58	10,05	-4,15	0,54
	9,58	10,06	-4,16	0,63
	9,58	10,06	-4,16	0,57
Keskivirhe	0,42	0,05	7,13	0,31
5 vuorokausi X5	9,58	10,05	-4,24	0,45
	9,57	10,05	-4,25	0,45
	9,57	10,05	-4,25	0,45
	9,58	10,05	-4,25	0,45
Keskivirhe	0,42	0,04	7,21	0,17
6 vuorokausi X6	9,57	10,05	-4,33	0,45
	9,56	10,05	-4,36	0,45
	9,56	10,04	-4,37	0,36
	9,56	10,04	-4,35	0,42
Keskivirhe	0,43	0,04	7,32	0,13
7 vuorokausi X7	9,56	10,05	-4,38	0,45
	9,56	10,05	-4,39	0,45
	9,56	10,05	-4,39	0,45
	9,56	10,05	-4,38	0,45
Keskivirhe	0,44	0,04	7,35	0,17
Suurin keskivirhe - X0	0,14	0,05	4,38	0,51
Mittausepävarmuus	0,08	0,03	2,53	0,30

	Ponsel pH	MJK pH
1min	9,99	10,02
Viimeinen stabili arvo (Vs)	9,96	10,05
Erotus 1min - Vs	0,03	-0,04
Toistettavuus (Sr) %	0,75	0,83
pH arvoksi muutettu Sr	0,08	0,08
VS ± Sr	9,96 ± 0,08	10,05 ± 0,08
Aika jossa saavutetaan VS ± Sr	0	0



FF-Chemicals



ANALYYSITODISTUS ANALYSCERTIFIKAT CERTIFICATE OF ANALYSIS

Tuote Produkt Product	FOSFAATTIPUSKURI pH 2,1 / 25 °C (A) FOSFATBUFFERT pH 2,1 / 25 °C (A) PHOSPHATE BUFFER SOLUTION pH 2,1 / 25 °C (A)
Tuote No. Produkt No. Product No.	FF2417 10 L
Erä No. Batch No. Lot No.	070318
Analyysipäivämäärä Analysdatum Date of analysis	7.3.2018
Viimeinen käyttöpv. Utgångsdatum Expiration date	6.3.2020
Analyysitulokset (pH) Analysresultat (pH) Mean value (pH)	2,096 ± 0,023 ¹⁾ / 25 °C
<p>¹⁾ Laajennettu kokonaismittausepävarmuus on laskettu mittaustuloksista standardiepävarmuutena kerrottuna kattavuuskertoimella k=2, joka vastaa normaalijakamalla luottamustasoa 95%.</p> <p>¹⁾ Den utvidgade sammanlagda mätosäkerheten har beräknats av mätresultaten i form av standardosäkerhet multiplicerad med täckningsfaktor k=2, vilket för en normaldistribution motsvarar en sannolikhet med 95%.</p> <p>¹⁾ The expanded uncertainty of measurement assigned to the measurement results is calculated by multiplying the standard uncertainty by the coverage factor k = 2. The measured value lies within the assigned range of values at 95% level of confidence.</p> <p>pH-mittausepävarmuuteen vaikuttavat tekijät ovat tulosten hajonta, menetelmän tarkkuus, lämpömittari, kalibrointiliuokset, pH-mittari, näytteen lämpötilavaihtelu ja homogeenisuus.</p> <p>Den pH-mätosäkerheten innehåller dispersion av resultatet, precision av metoden, termometer, kalibrering lösningar, kalibrering lösningar, pH-mätare, provets temperatur variation och homogenitet.</p> <p>The determination factors of pH measurement uncertainty are dispersion of results, accuracy of the method, thermometer, calibration solutions, pH-meter, sample temperature variation and homogeneity.</p> <p>Mittaukset on suoritettu vakioilmastoidussa huoneessa, jossa huoneen lämpötila on ollut +22,0 °C ± 1,0 °C ja liuosten lämpötila +25,0 °C ± 0,5 °C.</p> <p>Mätningarna är utfört i ett rum med konstant luftkonditionering, där rumstemperaturen var +22,0 °C ± 1,0 °C och lösningarnas temperatur var +25,0 °C ± 0,5 °C.</p>	

Oy FF-Chemicals Ab
Teollisuustie 4
90830 Haukipudas
FINLAND

Sähköposti/e-mail:
ff@ff-chemicals.fi
Puhelin/Tel.: +358 8 5663 193
Telefax: +358 8 5663 194

Sivu/Sida/Page 1/2



FF-Chemicals



ANALYYSITODISTUS ANALYSCERTIFIKAT CERTIFICATE OF ANALYSIS

Tuote Produkt Product	PUSKURILIUOS pH 4,00 / 20 °C (A) BUFFERTLÖSNING pH 4,00 / 20 °C (A) BUFFER SOLUTION pH 4,00 / 20 °C (A)
Tuote No. Produkt No. Product No.	FF164 15ml, FF164 500ml, FF165 1l, FF166 5l, FF746 50ml
Erä No. Batch No. Lot No.	220517
Analyysipäivämäärä Analysdatum Date of analysis	22.5.2017
Viimeinen käyttöpv. Utgångsdatum Expiration date	21.5.2019
Analyysitulokset (pH) Analysresultat (pH) Mean value (pH)	4,003 ± 0,012 / 20 °C
<p>¹⁾ Laajennettu kokonaismittausepävarmuus on laskettu mittaustuloksista standardiepävarmuutena kerrottuna kattavuuskertoimella k=2, joka vastaa normaalijakamalla luottamustasoa 95%.</p> <p>¹⁾ Den utvidgade sammanlagda mätosäkerheten har beräknats av mätresultaten i form av standardosäkerhet multiplicerad med täckningsfaktor k=2, vilket för en normaldistribution motsvarar en sannolikhet med 95%.</p> <p>¹⁾ The expanded uncertainty of measurement assigned to the measurement results is calculated by multiplying the standard uncertainty by the coverage factor k = 2. The measured value lies within the assigned range of values at 95% level of confidence.</p> <p>pH-mittausepävarmuuteen vaikuttavat tekijät ovat tulosten hajonta, menetelmän tarkkuus, lämpömittari, kalibroitiluuokset, pH-mittari, näytteen lämpötilavaihtelu ja homogeenisuus.</p> <p>Den pH-mätosäkerheten innehåller dispersion av resultatet, precision av metoden, termometer, kalibrering lösningar, kalibrering lösningar, pH-mätare, provets temperatur variation och homogenitet.</p> <p>The determination factors of pH measurement uncertainty are dispersion of results, accuracy of the method, thermometer, calibration solutions, pH-meter, sample temperature variation and homogeneity.</p> <p>Mittaukset on suoritettu vakioilmastoidussa huoneessa, jossa huoneen lämpötila on ollut +22,0 °C ± 1,0 °C ja liuosten lämpötila +20,0 °C ± 0,5 °C.</p> <p>Mätningarna är utfört i ett rum med konstant luftkonditionering, där rumstemperaturen var +22,0 °C ± 1,0 °C och lösningarnas temperatur var +20,0 °C ± 0,5 °C.</p>	

Oy FF-Chemicals Ab
Teollisuustie 4
90830 Haukipudas
FINLAND

Sähköposti/e-mail:
ffc@ff-chemicals.fi
Puhelin/Tel.: +358 8 5563 193
Telefax: +358 8 5563 194

Sivu/Sida/Page 1/2



FF-Chemicals



ANALYYSITODISTUS ANALYSCERTIFIKAT CERTIFICATE OF ANALYSIS

Tuote Produkt Product	PUSKURILIUOS pH 7,00 / 20 °C (A) BUFFERTLÖSNING pH 7,00 / 20 °C (A) BUFFER SOLUTION pH 7,00 / 20 °C (A)
Tuote No. Produkt No. Product No.	FF171 500ml, FF172 1l, FF173 5l, FF745 50ml
Erä No. Batch No. Lot No.	150517
Analyysipäivämäärä Analysdatum Date of analysis	15.5.2017
Viimeinen käyttöpv. Utgångsdatum Expiration date	14.5.2019
Analyysitulokset (pH) Analysresultat (pH) Mean value (pH)	7,003 ± 0,012 ¹⁾ / 20 °C
<p>¹⁾ Laajennettu kokonaismittausepävarmuus on laskettu mittaustuloksista standardiepävarmuutena kerrottuna kattavuuskertoimella k=2, joka vastaa normaalijakaumalla luottamustasoa 95%.</p> <p>¹⁾ Den utvidgade sammanlagda mätosäkerheten har beräknats av mätresultaten i form av standardosäkerhet multiplicerad med täckningsfaktor k=2, vilket för en normaldistribution motsvarar en sannolikhet med 95%.</p> <p>¹⁾ The expanded uncertainty of measurement assigned to the measurement results is calculated by multiplying the standard uncertainty by the coverage factor k = 2. The measured value lies within the assigned range of values at 95% level of confidence.</p> <p>pH-mittausepävarmuuteen vaikuttavat tekijät ovat tulosten hajonta, menetelmän tarkkuus, lämpömittari, kalibrointiliuokset, pH-mittari, näytteen lämpötilavaihtelu ja homogeenisuus.</p> <p>Den pH-mätosäkerheten innehåller dispersion av resultatet, precision av metoden, termometer, kalibrering lösningar, kalibrering lösningar, pH-mätare, provets temperatur variation och homogenitet.</p> <p>The determination factors of pH measurement uncertainty are dispersion of results, accuracy of the method, thermometer, calibration solutions, pH-meter, sample temperature variation and homogeneity.</p> <p>Mittaukset on suoritettu vakioilmastoidussa huoneessa, jossa huoneen lämpötila on ollut +22,0 °C ± 1,0 °C ja liuosten lämpötila +20,0 °C ± 0,5 °C.</p> <p>Mätningarna är utförda i ett rum med konstant luftkonditionering, där rumstemperaturen var +22,0 °C ± 1,0 °C och lösningarnas temperatur var +20,0 °C ± 0,5 °C.</p>	

Oy FF-Chemicals Ab
Teollisuustie 4
90830 Haukipudas
FINLAND

Sähköposti/e-mail:
ffo@ff-chemicals.fi
Puhelin/Tel.: +358 8 5563 193
Telefax: +358 8 5563 194

Sivu/Sida/Page 1/2



FF-Chemicals



**ANALYYSITODISTUS
ANALYSCERTIFIKAT
CERTIFICATE OF ANALYSIS**
FF183270416

Näyte Produkt Product	PUSKURILIUOS pH 10,00 / 20 °C (A) BUFFERTLÖSNING pH 10,00 / 20 °C (A) BUFFER SOLUTION pH 10,00 / 20 °C (A)
Tuote No. Produkt No. Product No.	FF182 500 ml, FF183 1l, FF285 5l, FF748 50 ml PUSKURILIUOS pH 10,00 / 20 °C (A) FF182 500 ml, FF183 1l, FF285 5l, FF748 50 ml BUFFERTLÖSNING pH 10,00 / 20 °C (A) FF182 500 ml, FF183 1l, FF285 5l, FF748 50 ml BUFFER SOLUTION pH 10,00 / 20 °C (A)
Erä No. Batch No. Lot No.	270416
Analyysipäivämäärä Analysdatum Date of analysis	27.04.2016
Analyysitulokset (pH) Analysresultat (pH) Mean value (pH)	<p>9,998 ± 0,013 ¹⁾ / 20 °C</p> <p>1) Laajennettu kokonaismittausepävarmuus on laskettu mittaustuloksista standardiepävarmuutena kerrottuna kattavuuskertoimella k=2, joka vastaa normaalijakamalla luottamustasoa 95%.</p> <p>1) Den utvidgade sammanlagda mätosäkerheten har beräknats av mätresultaten i form av standardosäkerhet multiplicerad med täckningsfaktor k=2, vilket för en normaldistribution motsvarar en sannolikhet med 95%.</p> <p>1) The expanded uncertainty of measurement assigned to the measurement results is calculated by multiplying the standard uncertainty by the coverage factor k = 2. The measured value lies within the assigned range of values at 95% level of confidence.</p> <p>pH-mittausepävarmuuteen vaikuttavat tekijät ovat tulosten hajonta, menetelmän tarkkuus, lämpömittari, kalibrointiliuokset, pH-mittari, näytteen lämpötilavaihtelu ja homogeenisuus. Den pH-mätosäkerheten innehåller dispersion av resultatet, precision av metoden, termometer, kalibrering lösningar, pH-mätare, provets temperatur variation och homogenitet. The determination factors of pH measurement uncertainty are dispersion of results, accuracy of the method, thermometer, calibration solutions, pH-meter, sample temperature variation and homogeneity.</p> <p>Mittaukset on suoritettu vakioilmastoidussa huoneessa, jossa huoneen lämpötila on ollut +22,0 °C ± 1,0 °C ja liuosten lämpötila +20,0 °C ± 0,5 °C. Mätningarna utfördes i ett rum med konstant luftkonditionering, där rumstemperaturen var +22,0 °C ± 1,0 °C och lösningarnas temperatur var +20,0 °C ± 0,5 °C. Measurements were performed in a temperature controlled environment, where the room temperature was +22,0 °C ± 1,0 °C and the temperature of the solutions +20,0 °C ± 0,5 °C.</p>

Oy FF-Chemicals Ab
Teollisuustie 4
90830 Haukipudas
FINLAND

Puhelin/Tel:
+358 8 5563 193

Telefax:
+358 8 5563 194

e-mail:
ffc@ff-chemicals.fi



FF-Chemicals



**ANALYYSITODISTUS
ANALYSCERTIFIKAT
CERTIFICATE OF ANALYSIS**

Tuote Produkt Product	PUSKURILIUOS pH 12,00 ± 0,10 / 20 °C BUFFERTLÖSNING pH 12,00 ± 0,10 / 20 °C BUFFER SOLUTION pH 12,00 ± 0,10 / 20 °C
Tuote No. Produkt No. Product No.	FF2078 1 L, FF2078 15 ML
Erä No. Batch No. Lot No.	030118
Analyysipäivämäärä Analysdatum Date of analysis	3.1.2018
Viimeinen käyttöpvm. Utgångsdatum Expiration date	2.1.2020
Analyysitulokset (pH) Analysresultat (pH) Mean value (pH)	12,04 /20 °C
Analyysimenetelmä Analysmetod Method of analysis	Potentiometrinen pH-määritys sisäisellä menetelmällä. Potentiometrisk pH-bestämning med egen metod. Potentiometric pH determination, in-house method.
Jäljitettävyys	NIST
Spårbarhet	NIST
Traceability	NIST