

LUOTETTAVAN pH-MITTAUSJÄRJESTELMÄN
SUUNNITTELU JA TOTEUTUS

Petri Turusenaho
2010
Oulun seudun ammattikorkeakoulu

LUOTETTAVAN pH-MITTAUSJÄRJESTELMÄN
SUUNNITTELU JA TOTEUTUS

Petri Turusenaho
Opinnäytetyö
28.9.2010
Tekniikan yksikkö
Oulun seudun ammattikorkeakoulu

Koulutusohjelma	Opinnäytetyö	Sivuja	+	Liitteitä
Tietotekniikka	Insinöörityö	54	+	2
Suuntautumisvaihtoehto	Aika			
Mittaus- ja testausjärjestelmät	2010			
Työn tilaaja	Työn tekijä			
OAMK:n Luonnonvara-alan yksikkö	Petri Turusenaho			
Työn nimi	Luotettavan pH-mittausjärjestelmän suunnittelu ja toteutus			
Avainsanat	pH-elektrodi, pH:n mittaus, AIV-rehu			

Työn aiheena oli luotettavan AIV-rehun pH-mittausjärjestelmän suunnittelu ja toteutus. pH-mittausjärjestelmän suunnittelu on osa AIV-rehun laadun mittaamiseen liittyvää järjestelmää, jossa ovat pH:n lisäksi mukana vedyn, lämpötilan sekä kosteuden mittaaminen. Pääsääntöisenä tehtävänä työssä oli kartoittaa vaihtoehtoiset pH-elektrodit ja suunnitella lopullinen pH:n mittausjärjestelmän toteutus.

Rehun laadun kannalta on pH:n mittaus tärkeässä osassa juuri rehun säilöntävaiheessa. pH:n avulla voidaan helposti tarkkailla rehun säilyvyyttä. pH-mittauksella nähdään suoraan, säilyykö rehu hyväkuntoisena vai alkaako se pilaantua. Pilaantunut rehu voi aiheuttaa suuriakin taloudellisia tappioita maitotilallisille ja maidon jalostajille.

Työ suoritettiin suurimmaksi osaksi Oulun seudun ammattikorkeakoulun tekniikan yksikön laboratoriosiivessä. Yksi kalibrointi suoritettiin kemian laboratorion tiloissa ja lopulliset mittaukset suoritettiin Oamkin luonnonvara-alan yksikön tiloissa.

Lopputuloksena tuotettiin vaadittavalla tarkkuudella toimiva pH-mittausjärjestelmä, jota voidaan tuloksellisesti pitää luotettavana. Järjestelmän suunnittelussa otettiin myös huomioon työn mahdollinen jatkokehitys.

Degree Programme	Thesis	Pages	+	Appendices
Information Technology and Telecommunications	B. Sc.	54	+	2
Study Option	Time			
Measurement and Testing Technology	2010			
Commissioned by	Author			
OUAS School of Renewable Natural Resources	Petri Turusenaho			
Thesis Title	Design and Execution of Reliable pH Measurement System			
Keywords	pH electrode, pH measurement, AIV fodder			

The subject of the thesis was to make a reliable pH measurement system for AIV-fodder. Designing the pH measurement system was a part of analysing the quality of the AIV-fodder. In addition to pH, there were three other variables that were being measured in the AIV-fodder quality system; hydrogen, temperature and humidity. The main task was to map all the alternative pH electrodes and design the final measuring system considering the pH.

pH measurement is crucially important when looking at the quality of fodder at the preservation stage. The preservation of fodder can be easily monitored with pH. With pH measurement, one can see if the quality of AIV-fodder is good or deteriorating straight away. Bad fodder can cause big financial harm to dairy farms and refineries.

The work was primarily done in a laboratory at the School of Engineering of Oulu University of Applied Sciences. One calibration was done in the chemistry laboratory of OUAS and the final measurements were conducted in the OUAS School of Renewable Natural Resources.

The end product was a pH measurement system that can be considered, based on the results, a reliable pH measurement system. Further development of the system was taken into consideration in the designing stage.

SISÄLTÖ

TIIVISTELMÄ	3
ABSTRACT	4
SISÄLTÖ	5
MERKKIEN SELITYKSET.....	7
1 JOHDANTO	8
2 REHUN KÄYMISEEN LIITTYVIÄ ARVOJA.....	10
2.1 pH-luku	10
2.2 Lämpötila.....	10
2.3 Maito- ja muurahaishappo.....	11
2.4 Voihappo	11
2.5 Sokeri	12
2.6 Josilac	12
3 pH:N MUODOSTUMINEN	13
4 pH-MITTAUS	15
4.1 Nernstin yhtälö	16
4.2 pH:n mittausjärjestelmä.....	17
4.2.1 Mittauselektrodi	18
4.2.2 Referenssielektrodi.....	19
4.2.3 Yhdistelmäelektrodi	19
4.3 pH-elektrodien kalibrointi.....	20
4.3.1 Analogisen pH-elektrodin kalibrointi	21
4.3.2 Uudelleenkalibrointi	22
4.4 Vasteaika	22
4.5 Ikääntyminen.....	23
4.5.1 pH-mittauselektrodin ikääntyminen	23
4.5.2 pH-referenssielektrodin ikääntyminen	24
4.6 pH-elektrodien käsittely	24
4.6.1 Varastointi ja säilytys	24
4.6.2 Puhdistaminen.....	25
5 ELEKTRODIEN KALIBROINTI JA TESTAAMINEN.....	26
5.1 Elektrodiin kalibrointi	26

5.2 Elektrodien testaus.....	27
5.3 Tietokanta	29
5.4 Anturiprotot.....	29
5.5 Vetyanturi	30
6 MITTAUKSET	31
6.1 Mittauksien alustus.....	31
6.2 Mittausten aloittaminen	31
7 TULOKSET	34
7.1 pH-mittaustuloksia mittausjaksoittain	34
7.2 pH-mittaustulokset kokonaisuutena	46
8 POHDINTA	50
LÄHTEET	52
LIITTEET	
Liite 1 Anturiprotujen kytkentäkuva	
Liite 2 Anturiprotujen piirikaavio	

MERKKIEN SELITYKSET

C_1 Aktiivisen vetyionin keskittymä liuoksessa C_1

C_2 Aktiivisen vetyionin keskittymä liuoksessa C_2

E Potentiaaliero (mV)

F Faradayn vakio ($96495,7 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

n Mitattavan ionin varausnumero

R Kaasuvakio ($8,31439 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T Absoluuttinen lämpötila Kelvineissä

1 JOHDANTO

Työn aiheena oli luoda luotettava AIV-rehun pH-arvon mittausjärjestelmä. pH:n tarkka arvo on tärkeä, kun kyseessä on AIV-rehun laatu ja sen tarkkailu. Pilaantunut rehu voi olla taloudellisesti erittäin kova isku maitotiloille ja maidon jalostajille, ja ilman luotettavaa rehunlaadun tarkkailujärjestelmää on mahdoton tietää, onko rehu todella pilaantunutta vai ei. Mikäli maitoa tuottavat lehmät syövät pilaantunutta rehua, samalla pilaantuu niiden tuottama maito, ja koska maitoa usein kuljetetaan monelta tilalta samalla kuljetuksella, pilaantuvat siinä samassa myös monen muun tilallisen tuotteet.

Projekti oli kokonaisuutena tärkeä rehunlaadun mittaamisen kannalta. AIV-rehun mittausjärjestelmässä oli mukana neljä mitattavaa suuretta, pH, vety, lämpötila ja kosteus. Vetyä omassa opinnäytetyössään käsitteli Juha-Pekka Roivainen. Lämpötila- ja kosteusanturit valittiin Marco Sikkon omassa opinnäytetyössään tekemän tutkimuksen perusteella. Muutoksista ja säädöistä anturi-prototyyppiin vastasi Mikko Karjalainen.

Ennen kuin mittauksia päästiin aloittamaan, täytyi tutkia, mitä erilaisia pH-elektrodivaihtoehtoja olisi käytettävänä. Tavoitteena työssä oli löytää ja testata pH-elektrodit, joilla voitaisiin mitata mahdollisimman luotettavasti pH-arvo kuivasta aineesta ja puolikosteassa tilassa. Tämä oli myös pienoinen ongelma työn alkuvaiheessa. pH-elektrodeja, jotka pystyvät mittaamaan pH:ta luotettavasti ilman, että ovat jatkuvassa kosketuksessa johonkin nesteeseen, oli aluksi vaikea löytää. Ensimmäisenä vaiheena työssä olikin kartoittaa eri elektrodivaihtoehtot, joilla mittauksia voisi suorittaa. Mittauksissa päädyttiin lopulta käyttämään Hamilton Companyn valmistamaa Flatrode-elektrodia (1). Elektrodin valinta tehtiin perustuen sen ominaisuuksiin toimia vaadituissa mittausolosuhteissa. Elektrodia suositteli Seppo Huttu Fennolabilta ja hänen sekä Fennolabin kautta käytetyt pH-elektrodit myös tilattiin. Työn teettäjänä toimi Oulun seudun ammattikorkeakoulun luonnonvara-alan yksikkö.

Mittauksia alustavat osat tehtiin Oulun seudun ammattikorkeakoulun tiloissa. pH-elektrodien testaus, kalibrointi ja muut tarvittavat säädöt, joita sekä pH-elektrodeihin että anturiprotoihin tehtiin, tehtiin ammattikorkeakoulun tekniikan yksikön laboratorion tiloissa. Ensimmäinen kalibrointi, joka elektrodeille täytyi tehdä, ennen kuin ensimmäisiäkään mittauksia niillä pystyttiin tekemään, tehtiin laboratorioinsinööri Joni Kosamon avustuksella Oamkin kemian laboratorion tiloissa ja häneltä saatiin myös tarvittavat pH-puskuriliuokset, joilla pH-elektrodien toimintaa testattiin. Mittaukset suoritettiin luonnonvara-alan yksikön rehulla, jota yksiköllä oli pakkasessa. Mittaukset myös suoritettiin luonnonvara-alan yksikön tiloissa.

2 REHUN KÄYMISEEN LIITTYVIÄ ARVOJA

2.1 pH-luku

Rehun pH-luku kuvaa sen happamuutta ja se määritetään rehun puristenes-teestä. Happamuus on oleellisin tekijä, kun halutaan estää rehua pilaavien bak-terien toiminta. Rehu voi happamoitua kahdesta eri syystä johtuen, joko re-huun lisättävän säilöntähapon, esimerkiksi muurahaishapon, tai sokerin maitohappokäymisen vaikutuksesta. Kasvavan nurmen pH-luku on lähellä neutraalia eli noin 6–7. Kun esikuivaamattomaan heinään lisätään 80 prosent-tista muurahaishappoa suhteella viisi litraa tonnille, laskee rehun pH-arvo noin 4:ään, jota pidetään tuoreen säilörehun tavoitearvona. Tavoitearvoon pääsemi-sellä pystytään hidastamaan oleellisesti rehua pilaavien mikrobien toimintaa. Rehun pH-arvo voi laskea tavoitetasolle myös luonnollisen maitohappokäymi-sen ansiosta, mikäli raaka-aineen sokeri tähän riittää. (2, s. 1.)

2.2 Lämpötila

Säilörehun valmistuksessa ongelmaksi rehuntekijän kannalta nousee rehun hengittäminen. Kun kasvusto hengittää, sen saama happi yhtyy orgaaniseen aineeseen polttaen sitä. Niittämisen jälkeen kasvi jatkaa hengittämistä niin kau-an kuin olosuhteet ovat suotuisat. Niitetty rehu ei kuitenkaan käytä hengittämi-sestä saamaansa energiaa kasvuun vaan energiaa alkaa vapautua lämpönä. Suurten rehumassojen keskeltä ei lämpö pääse haihtumaan samalla tavoin kuin rehumassan pinnalta. Kuivan rehun lämpötilaa on vaikeampi hallita ja saa-da alas, koska sen tiivistäminen on vaikeaa. (3, s. 1.)

Rehun hengitystä voidaan hillitä rehun tehokkaalla tiivistämisellä sekä nopealla pH-arvon laskulla. Kun rehu tiivistetään hyvin, happi kuluu nopeasti pois jolloin myös lämpeneminen jää vähäiseksi. Tämä korostuu ennen kaikkea kevät- ja kesäaikaan tehtävässä säilörehussa, koska ympäristön lämpötila kasvattaa re-hun pilaantumisriskiä. (3, s. 1.)

2.3 Maito- ja muurahaishappo

Maito- ja muurahaishappo ovat rehua säilöviä happoja. Happojen määrä rehussa on suoraan verrannollinen käymisen voimakkuuteen ja/tai säilöntäaineen määrään rehussa. ”Tavoitearvo on rehun kuiva-aineesta ja säilöntäaineesta riippuen 50–100 g/kg ka (grammaa kilossa kuiva-ainetta). Happosäilötyssä rehussa, jota ei ole voimakkaasti esikuivattu, on happoja tyypillisesti 40–60 g/kg ka, kuiva-ainepitoisuuden noustessa arvo voi olla matalampikin. Käymiseen perustuvassa ymppirehu- eli biologisessa säilönnässä happoja voi olla jopa 100 g/kg ka tai yli.” (2, s. 1.)

Muurahaishappo eli metaanihappo koostuu yhdestä hiiliatomista ja kahdesta happi- ja vetyatomista. Tästä tulee sen kemiallinen kaava HCOOH . Muurahaishapon sulamispiste on $8,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja kiehumispiste $100,7\text{ }^{\circ}\text{C}$. Muurahaishapon HCOOH -yhdistelmän pH-arvo on 3,75. (2, s. 1.)

2.4 Voihappo

Voihappo on rehussa syntyvää haihtuvaa rasvahappoa, joihin myös etikkahappo kuuluu. Nämä hapot kuvaavat virheikäymisen määrää rehussa. Voihapon määrä rehussa kertoo kuinka paljon virheikäymistä rehun käymisprosessin aikana on tapahtunut. Hyvin säilyneelle rehulle voihapon tavoitearvo on alle 20 g/kg ka. Virheikäymistä rehussa auttaa rehun huono painottaminen eli rehun huono tiivistäminen. Myös ilman ja mullan pääsy rehun sisään käymisprosessin aikana sekä alhainen säilöntäaineiden määrä lisää virheikäymisen mahdollisuutta. Korkea voihapon tai muiden haihtuvien rasvahappojen määrä alentaa rehun maittavuutta eläimille, alentaa rehun valkuaisarvoa ja voi aiheuttaa makuvirhettä maittoon. (2, s. 1.)

Voihappobakteeria esiintyy maaperässä, mistä sitä voi rehunkorjuun yhteydessä päästä rehuun. Voihappobakteeri-itiöt kasvavat $30\text{--}37\text{ }^{\circ}\text{C}$:n lämpötilassa ja silloin, kun pH-arvo on 5,5–4,6. Voihappokäymisen voi estää rehun nopealla ja tehokkaalla säilönnällä ja sillä, että rehun pH-arvo saadaan nopeasti käymiselle haluttuun arvoon eli pH 4:ään. (4, s. 1; 5, s. 1.)

2.5 Sokeri

Rehussa oleva jäännössokeri kuvaa käymisen voimakkuutta. Säilöttävässä rehussa on tyypillisesti 80–120 g/kg ka sokeria. Tavoitteena on pitää sokeriarvona noin 50 g/kg ka. Tätä matalampi sokeripitoisuus lisää virhe- ja voihappokäymisen riskiä. Happorehussa, jossa yleensä happona käytetään muurahaishappoa, sokeripitoisuus on tyypillisesti 50–100 g/kg ka. Ymppe- eli biologisessa rehussa sokeripitoisuus on 20–50 g/kg ka tai se voi olla täysin loppuun kulutettu. (2, s. 1.)

2.6 Josilac

Josilac on säiliörehun valmistukseen tarkoitettu säilöntäaine, joka ajaa saman asian kuin muurahaishappo. Josilac oli ensimmäinen Suomessa markkinoitavaksi hyväksytty biologinen säilöntäaine. Muita biologisia säilöntäaineita on mm. Kemiran valmistama AIV Lactofast. (6, s. 1; 7, s. 1; 8, s. 1.)

Josilac sisältää kahta eri maitohappobakteerikantaa ja entsyymejä, jotka sopivat kaikille säilöttäville rehukasveille. Maitohappobakteeriyhdistelmä nopeuttaa rehun käymistä, vähentää rehun käymishäviöitä ja parantaa rehun laatua. Entsyymien avulla taas parannetaan maitohappobakteerien ravinnon saantia. Josilac muodostaa rehukasvin sokereista maitohappoa, joka laskee sen pH-arvoa. (9, s. 3.)

3 pH:N MUODOSTUMINEN

pH-arvo määrittelee aineen happamuuden. pH on lyhenne sanoista pondus hydrogenii, joka tarkoittaa vedyn painoa. Ensimmäisenä tämän termin esitti tanskalainen biokemisti S.P.L Sørensen vuonna 1909. Yleisimmin pH-arvoa mitataan vesipohjaisista aineista eli nesteistä. Arvoa mitataan skaalalla 0–14 siten, että mitä pienempi arvo, sitä hapokkaampaa aine on. Akkuhappo on erittäin hapanta ja saakin luokituksessa pH-arvon 1. Puhdas vesi on neutraali aine ja saa pH-arvon 7. Esimerkiksi kotitalouksissa käytetty ammoniakki on taas erittäin emäksistä ja saa pH-arvon 13. (10, s. 5; 11, s. 1; 12, s. 1.)

pH-skaala muodostuu vety- ja hydroksidi-ionien aktiivisesta keskittymästä vesipohjaisessa aineessa (10, s. 5). Taulukossa 1 nähdään pH-skaalan muodostuminen.

TAULUKKO 1. pH-skaalan muodostuminen (10, s. 5)

Vetyionien H^+ keskittymä (moolia/litra)	Hydroksidi-ionien OH^- keskittymä (moolia/litra)	pH
1	0.000000000000001	0
0.1	0.00000000000001	1
0.01	0.0000000000001	2
0.001	0.000000000001	3
0.0001	0.0000000001	4
0.00001	0.000000001	5
0.000001	0.00000001	6
0.0000001	0.0000001	7
0.00000001	0.000001	8
0.000000001	0.00001	9
0.0000000001	0.0001	10
0.00000000001	0.001	11
0.000000000001	0.01	12
0.0000000000001	0.1	13
0.00000000000001	1	14

Koska pH-skaala kattaa vetyionien H^+ ja hydroksidi-ionien OH^- aktiivisen keskittymän, pH-arvo määritellään vesipohjaisessa aineessa aktiivisen vetyionin käänteislogaritmina, joka on esitetty kaavassa 1 (10, s. 5).

$$pH = \log \frac{1}{\text{vetyionien keskittymä (moolia / litra)}} \quad \text{KAAVA 1}$$

pH:n mittauksessa määritetään mitattavan aineen hydroksidi-ionien aktiivinen keskittymä, mutta ei aineen kokonaiskeskittymää. Tämä nähdään hyvin esimerkiksi puhtaan veden pH-arvon muutoksena, kun veden lämpötila muuttuu. Jos veden lämpötila nousee, lisääntyy hydroksidi- ja hydroksyyli-ionien dissosiaatio eli erottautuminen. Toisin sanoen aktiivisten ionien määrä vedessä lisääntyy ja pH-arvo muuttuu. Tässä tapauksessa pH-arvo lähtee laskemaan lämpötilan noustessa, vaikka vesi itsessään on edelleen neutraalia. Tämän takia pH:ta mitattaessa on tärkeää tietää lämpötilan ja dissosiaatiovakion suhde. (10, s. 5, 6.)

pH-skaala voidaan helpoiten selittää siten, että sekoitetaan suolahappoa, joka pH-arvoltaan on 0, ja natriumhydroksidia, joka pH-arvoltaan on 14. Sekoitetaan näitä keskenään sama määrä ja saadaan neutraalia, puhdasta vettä eli pH-arvoltaan 7 olevaa ainetta. Mikäli hydroksidi-ioneita olisi liuoksessa enemmän, saataisiin pH-arvoltaan hapanta eli alle 7 olevaa liuosta. Vastaavasti mikäli hydroksyyli-ioneita olisi liuoksessa enemmän, saataisiin pH-arvoltaan emäksistä eli yli 7 olevaa liuosta. (10, s. 6.)

4 pH-MITTAUS

Jotta saataisiin selville aktiivisten vetyionien määrä aineessa, pH-mittaus on välttämätön toimenpide. Yleisesti on käytössä kolme eri tapaa, jolla vesipohjaisen aineen pH-pitoisuus saadaan selville.

- Ensimmäinen tapa on pH-paperin käyttö, missä pH-arvo muodostuu normaalin väriskaalan perusteella.
- Toinen tapa on spektrofotometrin käyttö, joka mittaa värjätyn pH:lle alttiin liuoksen aallonpituutta.
- Kolmas tapa mitata pH:ta on potentiometrinen metodi, elektrokemiallinen mittaus, jossa mitataan kemiallisen reaktion synnyttämää emf:ää (Electromotive force – tarkoittaa laitteita, jotka varastoivat sähköenergiaa piiriin). (10, s. 7; 11, s. 1.)

Näistä kolmesta pH:n mittausmenetelmistä potentiometrinen mittaus on ainoa tapa mitata vesipohjaisen aineen pH-arvo prosessin säädön yhteydessä jatkuvana yhdenmukaisena mittauksena. Potentiometrinen pH:n mittaus on se mittausmenetelmä, jota nähdään, kun on käytössä kahden elektrodin kokoonpano, johon kuuluu mittaus- ja referenssielektrodi. Yhdistelmäelektrodi käyttää myös samaa periaatetta. Suora potentiometrinen mittaus perustuu Nernstin yhtälöön. (10, s. 7; 11, s. 1; 13, s. 1.)

pH-paperin käyttö on ehdottomasti yksinkertaisin tapa pH:n selvittämiseen. pH-paperiin on valmistuksessa sisällytetty pH-indikaattori tai pH-indikaattoreiden sekoitus. Kun pH-paperi upotetaan aineeseen, jonka pH-arvo halutaan selvittää, värjäytyy se tietyllä värillä ja tämän jälkeen luettelosta selvitetään värin perusteella aineen pH-arvo. (14, s. 1.)

Spektrofotometrillä pH:n mittaus toimii siten, että mitattava aine reagoi tiettyjen kemiallisten yhdisteiden kanssa muodostaen värillisiä reaktiotuotteita, jotka ab-

sorboivat näkyvää valoa. Spektrofotometri mittaa syntyvien värillisten reaktiotuotteiden aallonpituutta ja siten aineen pH-arvoa. (10, s. 7; 15, s. 1.)

4.1 Nernstin yhtälö

pH:n mittaus perustuu kaavan 2 Nernstin yhtälöön, jossa tutkitaan määritellyn elektrodikokoonpanon galvaanisen potentiaalin ja ionikeskittymän kemiallisen aktiivisuuden välistä suhdetta (10, s. 7).

Elektrodikokoonpano koostuu aina mittauselektrodista, joka on herkkä mitattavien ionien aktiivisuudelle, sekä vertaus- eli referenssielektrodista. pH:n mittaus toimii seuraavalla tavalla. Jos kaksi vetyelektrodia on upotettuna kahteen liuokseen, joissa molemmissa on eri vetyionikeskittymä, kumpikin elektrodi tuottaa potentiaalin, joka riippuu sen liuoksen vetyionien aktiivisuudesta, johon elektrodi on upotettu. Jotta tätä potentiaalia voitaisiin mitata, täytyy liuokset yhdistää elektrolyyttisillä ja mittaelektrodit yhdistää korkeaimpedanssiseen jännitemittariin. (10, s. 8.)

$$E = \frac{R * T}{n * F} * \log \frac{C_1}{C_2}$$

KAAVA 2

Nernstin yhtälössä arvot R ja F ovat vakioita. Varausarvo n on määrätty jokaiselle ionille erikseen ja lämpötila-arvo voidaan laskea mitatusta Celsius-arvosta. Esimerkiksi 25 °C:n lämpötilassa saadaan Nernstin yhtälön T :n arvoksi 273,15 K + 25 °C = 298,15 K. Kun ioniaktiivisuus on lämpötilariippuvainen, niin on myös Nernstin potentiaali. Taulukosta 2 selviää, miten potentiaali muuttuu lämpötilan muuttuessa. (10, s. 9.)

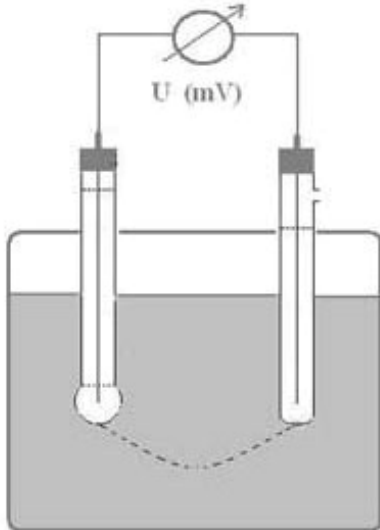
TAULUKKO 2. Nernstin potentiaalin lämpötilariippuvuus (10, s. 9)

T (°C)	U_N (mV)	T (°C)	U_N (mV)	T (°C)	U_N (mV)
0	54,20	35	61,14	70	68,08
5	55,19	40	62,13	75	69,08
10	56,18	45	63,12	80	70,07
15	57,17	50	64,12	85	71,06
20	58,16	55	65,11	90	72,05
25	59,16	60	66,10	95	73,04
30	60,15	65	67,09	100	74,04

Taulukon 2 arvot kertovat, mikä yhden kokonaisen pH-arvon (pH 0 – pH 1) välinen jännite on tietyssä lämpötilassa. Esimerkiksi lämpötilassa 25 °C suorite- tussa mittauksessa, kun pH-arvo putoaa pH 6:sta pH 5:een, muuttuu jännite +59,16 mV. Jos pH-arvo nousee välillä pH 8:sta pH 9:ään, muuttuu jännite vas- taavasti –59,16 mV. Tämä tarkoittaa sitä, että neutraali pH-arvo 7 on jännitear- voltaan 0 V. (10, s. 9; 16, s. 1.)

4.2 pH:n mittausjärjestelmä

Elektrodikokoonpano kuvan 1 mukaan koostuu aina mittauselektrodista, refe- renssielektrodista ja volttimittarista. Yksinkertaisimmillaan pH:n mittaus tapah- tuu siten, että asetetaan mittauselektrodi, toiselta nimeltään lasielektrodi, ja re- ferenssielektrodi aineeseen, jonka pH-arvoa halutaan mitata. Kun mittauselektrodi asetetaan aineeseen, elektrodin pinnalla olevat atomit alkavat ionisoitua. Tämä jättää elektrodin negatiivisesti varautuneeksi ja synnyttää mi- tattavaan aineeseen potentiaalieron, jota volttimittarin avulla mitataan. Potenti- aaliero mitataan siten, että liitetään mittaus- ja referenssielektrodi volttimittariin ja luodaan näin virtapiiri. (10, s. 10; 11, s. 1; 17, s. 1.)



KUVA 1. pH:n perinteinen mittausjärjestelmä (17, s. 1)

Elektrodeja, jota pH:n mittauksessa voidaan käyttää, on kolmenlaisia, mittaus-elektrodeja, referenssielektrodeja sekä yhdistelmäelektrodeja. Laboratorio- ja teollisuuskäytössä yleisimmin käytettyjä elektrodivaihtoehtoja ovat yhdistelmä-elektrodit. (10, s. 10.)

Tässä työssä käytetyt elektrodit olivat yhdistelmäelektrodeja. Tämä siitä syystä, että ensinnäkin elektrodin täytyi olla sen tyyppinen, että sillä onnistui mitata pH:ta puolikosteasta tilasta. Useimmilla pH-elektrodeilla pystyy pH:ta mittaamaan ainoastaan erittäin kosteista tiloista tai pelkästään nesteistä. Toisekseen, kahden eri elektrodin sijoittaminen mittausastioihin ei olisi mittausastioiden pienen koon takia onnistunut, joten helpoin ja selkein vaihtoehto oli ottaa käyttöön yhdistelmäelektrodi.

4.2.1 Mittauselektrodi

Mittauselektrodin tehtävänä on määrittää vesipohjaisen aineen pH-arvo. Kuten aiemmin mainittiin, yksinkertaisimmillaan elektrodikokoonpano koostuu kahdesta elektrodista eli mittaus- ja referenssielektrodista, joista mittauselektrodi on pH:lle herkkä elektrodi. Mittauselektrodi toimii siten, että kun se asetetaan vesipohjaiseen liuokseen, atomit elektrodin pinnalla ionisoituvat. Vesimolekyylit vetävät positiivisesti varautuneita ioneita puoleensa ja elektrodi muuttuu negatiivi-

sesti varautuneeksi. Varausten vaihtuminen luo tässä tapauksessa potentiaalieron. Potentiaali riippuu mitattavan aineen ionikeskittymästä. Tätä voidaan kutsua myös galvaaniseksi potentiaaliksi. (10, s. 10; 11, s. 1.)

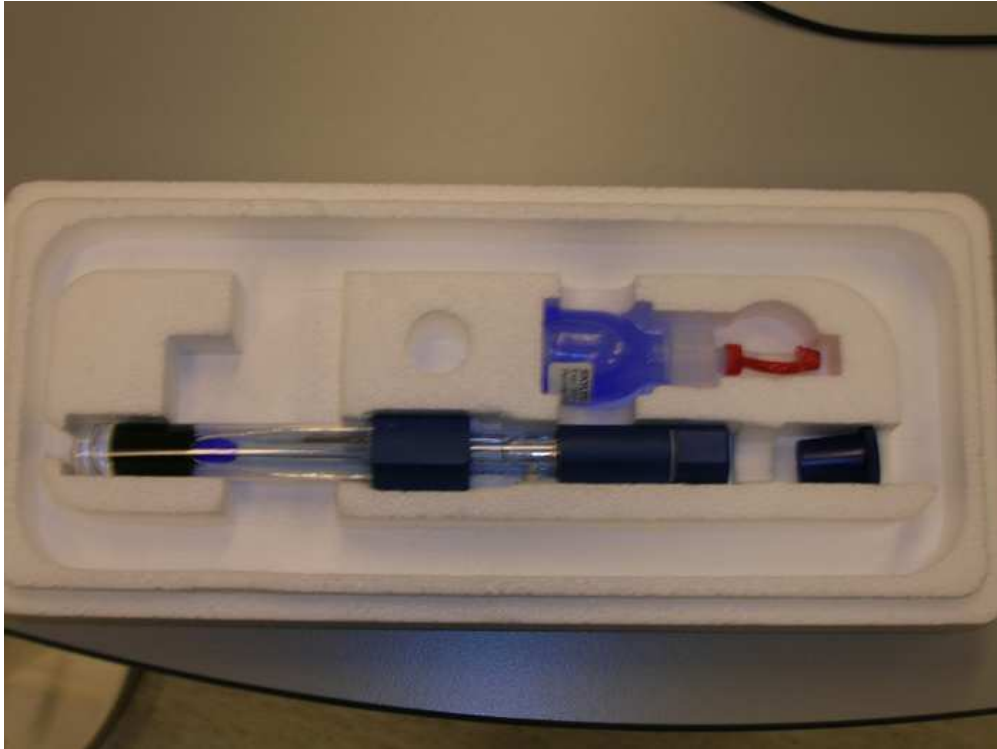
Vasta lasielektrodin kehityksen myötä pH:n mittaamisesta tuli helppo ja luotettava työkalu kaiken tyyppistä käyttöä ajatellen. Viime vuosina lasielektrodi on noussut käytetyimmäksi mittalaitteeksi pH:n mittauksessa. Tänä päivänä pH:n mittaaminen vesipohjaisesta aineesta voidaan luokitella yhtä yleiseksi toimenpiteeksi kuin lämpötilan tai paineen mittaaminen. Tähän on johtanut luotettavuus ja tarkkuus, jota lasielektrodi antaa. (10, s. 11.)

4.2.2 Referenssielektrodi

Referenssielektrodi edustaa määrättyä sähköistä yhteyttä mitatun aineen ja pH-mittarin välillä. pH-mittauksen tarkkuus riippuu yleensä referenssielektrodista. Ideaalitulanteessa referenssielektrodi muodostaa ennalta arvattavan potentiaalilin, joka vastaa Nernstin yhtälön tulosta. Vakaalla referenssielektrodilla tulisi olla alhainen lämpötilakerroin eikä siinä saisi olla lainkaan lämpötilahystereesiä. Referenssielektrodi muodostuu sisäisestä elektrodista, samoin kuin mittaus-elektrodi, joka on upotettu valittuun elektrolyyttiin. (10, s. 12.)

4.2.3 Yhdistelmäelektrodi

Yhdistelmäelektrodi koostuu nimensä mukaisesti mittaus- ja referenssielektrodin yhdistelmästä. Yhdistelmäelektrodissa on itsessään sisäinen referenssisysteemi ja elektrodiin lisätään referenssielektrolyyttiä ennen suoritettavia mittauksia. Tänä päivänä yhdistelmäelektrodi on lähes poikkeuksetta laboratorio- ja teollisuuskäytössä. Ainoastaan silloin, jos mittaus- ja referenssielektrodin elinikäodotukset ovat huomattavan erilaiset, ovat kyseiset elektrodit käytössä yksittäisinä. (10, s. 13.) Kuvassa 2 nähdään yksi työssä käytetyistä Hamiltonin Flatrode-yhdistelmäelektrodeista.



KUVA 2. Yksi kolmesta työssä käytetystä pH-elektrodista

4.3 pH-elektrodien kalibrointi

pH-mittauskokoospanolla ei voi mitata arvoja tarkasti, ennen kuin se on kalibroitu suoritettavia mittauksia varten. pH-elektrodit ovat varsin herkkiä, joten niitä on käsiteltävä huolellisesti kalibrointia suoritettaessa. Kalibrointia ei suoriteta itse pH-mittauskokoospanolle, vaan kalibroinnilla tarkoitetaan jännitettä mittaavan instrumentin virittämistä. Kalibrointitoimenpide eroaa sen mukaan, onko kyseessä analogisesti vai mikroprosessorilla toimiva pH-elektrodi. (10, s. 33, 36.) Tässä työssä käytössä olleet elektrodit olivat analogisia pH-elektrodeja.

Analogisen pH-mittauskokoospanon tarkkuuden tarkistaminen on yksinkertainen toimenpide. Ensin tarkistetaan, löytyykö elektrodista päältäpäin katsottuna epäpuhtauksia. Elektrodi voidaan huuhdella ionipuhtaalla vedellä, mikäli sen pinnalta ei löydy kiinteää likaa. Tämän jälkeen elektrodille tehdään puskuritarkistus. Puskuritarkistus suoritetaan puskuriliuksilla (buffer solution). Yleisimmät puskuriliuokset ovat pH-arvoiltaan 7, 4 ja 10. (10, s. 33, 36; 18, s. 1; 19, s. 1.)

4.3.1 Analogisen pH-elektrodin kalibrointi

Kalibrointia aloitettaessa on valittava kaksi pH-arvoltaan erilaista puskuriliuosta. Ensimmäisen puskuriliuoksen pH-arvon on oltava mahdollisimman lähellä mittausjärjestelmän nollapistettä eli pH-arvoltaan neutraalia (pH 7). Toisen puskuriliuoksen pH-arvon tulisi sijaita mahdollisimman lähellä mitattavan mittausalueen ääripäätä. Tämän arvon tulisi poiketa neutraaliarvosta mahdollisimman paljon, kuitenkin siten, että ero on vähintään kaksi pH-yksikköä. Mikäli mittausalue kattaa sekä happamia että emäksisiä mittauksia, tarvitaan kalibrointiin vielä kolmas puskuriliuos. Tässä tapauksessa toisen puskuriliuoksen pH-arvo tulisi sijaita arvoltaan happamalla puolella ja kolmannen puskuriliuoksen pH-arvo taas emäksisellä puolella haluttua mittausaluetta. Molempien tulisi erota neutraalista mahdollisimman paljon. (10, s. 37; 18, s. 1.)

Koska puskuriliuosten pH-arvo voi hieman muuttua lämpötilan mukaan, tulee puskuriliuosten lämpötila mitata, jotta saadaan selville liuoksen oikea pH-arvo. pH-elektrodi huuhdotaan ionipuhdalla eli tislattulla vedellä, jotta elektrodin pinnasta saadaan kaikki epäpuhtaudet poistettua. Tämän jälkeen elektrodi upotetaan neutraaliin (pH 7 = 0 mV) puskuriliuokseen. Elektrodia tulee pitää puskuriliuoksessa noin minuutin ajan tai kunnes tulos tasoittuu lähelle haluttua arvoa. Tämän jälkeen saatu arvo sovitetaan nollapotentiaalilla avulla puskuriliuoksen tarkkaan arvoon. Elektrodi täytyy jälleen puhdistaa tislattulla vedellä ja kuivata paperiliinalla. Elektrodi kuivataan hellästi painellen paperiliinalla elektrodin pintaa. Elektrodin pintaan saattaa muodostua staattinen varaus, jos sitä hankaa liinalla. Tästä johtuen hankaaminen ei ole suositeltavaa. (10, s. 37–38; 18, s. 1.)

Neutraalin kalibroinnin jälkeen kokoonpano laitetaan toiseen puskuriliuokseen, joko happamalla tai emäksisellä puolella sijaitsevaan liuokseen sen mukaan, minkälainen mittausalue on käytössä. Kun tulos on tasoittunut lähelle puskuriliuoksen arvoa, sovitetaan se luiskapotentiaalilla (slope potentiometer) avulla liuoksen tarkkaan arvoon. Mikäli järjestelmän mittausalue kattaa sekä happaman että emäksisen alueen, otetaan tässä vaiheessa käyttöön kolmas puskuriliuos, joka toimii ns. vertailuliuksena. Toimenpide tässä on sama kuin edellä. Jotta

mahdollisilta lämpötilavirheiltä säästyttäisiin, on suositeltavaa, että kalibrointi suoritetaan samassa lämpötilassa, missä varsinaiset mittaukset tullaan tekemään. (10, s. 38; 18, s. 1.)

Kalibroinnin jälkeen käytetyt puskuriliuokset tulee heittää pois. Käytettyä puskuriliuosta ei tule koskaan käyttää uudelleen tai kaataa takaisin alkuperäiseen säilytysastiaansa. (10, s. 38.)

4.3.2 Uudelleenkalibrointi

pH-mittauskokoospanon kalibrointi tulisi uusia aika ajoin. Aikaväliä, jolloin järjestelmä tulisi kalibroida uudelleen, ei voida määrittää tarkasti. Uudelleenkalibroinnin aikaväli voi vaihdella tunneista päiviin, viikkoihin tai jopa kuukausiin, joten se täytyy määrittää yksilöllisesti jokaiselle sovellukselle. Aikaväliin, jolloin mittauskokoospano tulisi kalibroida uudelleen, vaikuttavat mm. mitattu pH-arvo, mitattava aine, mitattavan aineen lämpötila, mittauskokoospanon ikä sekä vaadittu tarkkuus. Uudelleenkalibroinnin aikaväliä voidaan alkaa pidentää, kun kalibrointiarvoissa ei enää havaita suuria muutoksia. (10, s. 39; 11, s. 1.)

Elektrodeja kalibroitiin alku- ja loppukalibrointien lisäksi muutamien testien yhteydessä. pH-elektrodeilla tehtiin noin puolenkymmentä testiä alku- ja loppukalibroinnin lisäksi ennen varsinaisten mittausten aloittamista.

4.4 Vasteaika

Kun pH-mittauskokoospano laitetaan kalibrointia suoritettaessa puskuriliuokseen, se ei näytä puskuriliuoksen pH-arvoa välittömästi. Kalibrointia suoritettaessa tulee olla kärsivällinen, sillä muuten saadut arvot voivat poiketa totaalisesti halutuista. Jotta päästään noin 0,01 pH:n tarkkuuteen, on mittauskokoospanon normaali vasteaika noin 30 sekuntia. Vasteaika voi hidastua merkittävästi, jos käytössä olevan puskuriliuoksen ja pH-mittauskokoospanon välinen lämpötilaero on enemmän kuin 10 °C. Sellaiset pH-mittauskokoospanot, jotka eivät ole käytössä, tulisi säilyttää 3 moolin KCl-

liuoksessa. Mikäli mittauskokoontumista säilyttää tislatussa vedessä, vasteaika kasvaa merkittävästi. (10, s. 40.)

4.5 Ikääntyminen

4.5.1 pH-mittauselektrodin ikääntyminen

Lasinen pH-mittauselektrodi käy läpi ikääntymisprosessin, vaikka sitä ei käytettäisi lainkaan. Ikääntyminen on jatkuva prosessi ja se alkaa välittömästi tuotteen valmistuksesta. Suurimpia ikääntymiseen vaikuttavia tekijöitä ovat (10, s. 31)

- lasikalvon kemiallinen koostumus
- kalvon sisäisen geelikerrostuman tasainen kasvu.

Ikääntymistä kiihdyttävänä efektinä toimivat (10, s. 31)

- kuumassa, yli 60 °C asteessa tehdyt mittaukset
- mittaukset, jotka tehdään hyvin happamissa tai erityisesti hyvin emäksisissä aineissa
- elektrodin virheellinen käsittely muuten kuin mittauksissa (puhdistus, varastointi).

Mittauselektrodin tyypillisimpiä ikääntymisen oireita ovat pidentynyt vasteaika ja kalvon lisääntynyt vastusarvo. Ikääntymiseen vaikuttaa myös laskeva luiska, varsinkin emäksisellä mittausalueella, sekä nollapisteen muutos. Kalibrointiprosessilla voidaan pienellä varauksella vaikuttaa kalvon lisääntyvään vastusarvoon sekä laskevaan luiskapotentiaaliin ja nollapisteen muutokseen. Mikäli vasteaika kasvaa liian suureksi käyttäjälle, ei ole muuta vaihtoehtoa kuin vaihtaa elektrodi uuteen. Kun elektrodin käyttöikä kasvaa ja sitä mukaa sen vasteaika kasvaa ja kun käyttäjä ei enää voi vaikuttaa elektrodin vasteaikaan elektrodin kalibroinnilla tai puhdistamisella, täytyy käyttäjän vaihtaa elektrodi uuteen. (10, s. 31.)

Mittauselektrodin kestoaikaa on mahdoton määrittää tarkasti, varsinkin silloin, jos edellä mainittuja ikääntymisen syitä tapahtuu samaan aikaan useampia. Elektrodien valmistajan antama elinikäarvio saattaa alittua, jos mittauksia suoritetaan korkeissa lämpötiloissa tietyn vahvuisilla aineilla. Hyvin emäksisiä aineita korkeissa lämpötiloissa mittaava elektrodi saattaa lakata toimimasta jo muutamana viikon jälkeen. (10, s. 31.)

4.5.2 pH-referenssielektrodin ikääntyminen

Referenssielektrodit eivät ikäänny varsinaisen käytön takia, mutta käytön ja varastoinnin aikana tapahtuva huolimaton käsittely voi vaikuttaa sen elinikään. Referenssielektrodissa täytyy aina käyttää identtistä, valmistajan käyttämää elektrolyyttiä. Muuten referenssipotentiaalista tulee epävakaata ja vasteaika voi alkaa hidastua. Kalvo, joka on referenssielektrodin tärkein osa, täytyy aina pitää puhtaana. Geelipohjaista elektrolyyttiä sisältävien referenssielektrodien sekä yhdistelmäelektrodien, jotka käyttävät geelielektrolyyttiä, elinikään vaikuttavat ennen kaikkea korkeat lämpötilat ja nopeat lämmönvaihtelut. Yhdistelmäelektrodilla, joka käyttää geelipohjaista elektrolyyttiä, ei tulisi koskaan suorittaa mittauksia yli 60 °C:n lämpötiloissa. (10, s. 32.)

4.6 pH-elektrodien käsittely

Jotta pH-mittauskokoönpano toimisi halutulla tavalla tai ollenkaan, se tulee huoltaa eli pitää kalibroituna ja puhtaana. Elektrodin oikeantyyppinen käsittely sen huollon aikana on erittäin tärkeää sen toiminnan kannalta. Virheellinen käsittely voi johtaa epätarkkoihin tuloksiin tai pahimmassa tapauksessa koko elektrodikokoönpanon rikkoutumiseen. (10, s. 42.)

4.6.1 Varastointi ja säilytys

pH-elektrodien säilytyksessä täytyy ottaa huomioon, minkä tyyppinen elektrodikokoönpano on kyseessä. Säilytys vaihtelee sen mukaan, onko kyseessä mittauselektrodi, referenssielektrodi vai yhdistelmäelektrodi. Säilytys vaihtelee

myös sen mukaan, onko kyseessä pitempiaikainen, viikkoja tai kuukausia kestävä säilytys tai lyhyempiaikainen säilytys. (10, s. 42.)

Tässä työssä käytettyjä yhdistelmäelektrodeja tulee säilyttää samalla tavalla kuin referenssielektrodeja. Sekä referenssi- että siis myös yhdistelmäelektrodeja tulee säilyttää nesteessä. Optimaalisin säilytysneste molemmille elektrodityypille on kunkin elektrodin käyttämä referenssielektrolyytti. Jos näitä elektrodeja säilyttää kuivana, referenssielektrolyytti läpäisee kalvon ja tällöin elektrodin mittapää kiteytyy. Tällöin elektrodi saattaa kuivua, mikä lisää kalvon vastusta ja voi johtaa suuriin mittavirheisiin tai tehdä mittaukset jopa täysin mahdottomiksi. Geelipohjaisten yhdistelmäelektrodien säilytys poikkeaa muista yhdistelmäelektrodeista hieman. Koska geelipohjaisissa yhdistelmäelektrodeissa ei ole täyttöaukkoa, josta elektrolyyttiä voitaisiin lisätä, täytyy niitä säilyttää 3 moolin KCl-liuoksessa. (10, s. 42.)

4.6.2 Puhdistaminen

Jokaista pH-mittauskokoontuloa tulisi aina pitää puhtaana. Koska puhdistuksen aikaväli riippuu aina mitattavasta aineesta, on se aina yksilöllinen. Elektrodikokoontulo tulisi siis puhdistaa jaksoittain ja puhdistusjaksot voivat vaihdella tunneista viikkoihin mitattavan aineen mukaan. Puhdistus tulisi hoitaa pelkästään huuhtelemalla tai upottamalla elektrodi puhdistusaineeseen. Elektrodeja ei missään nimessä tulisi yrittää puhdistaa mekaanisesti millään työkaluilla, koska elektrodit voivat mennä rikki. Elektrodien hankaaminen kankaalla on myös niille pahasta, koska se luo staattista sähköä elektrodiin ja tämä vaikuttaa elektrodin vasteaikaan. Puhdistuksen jälkeen elektrodi olisi hyvä laittaa liikoamaan sen omaan referenssielektrolyyttiin, joka normaalisti on 3 moolin KCl-liuosta, vähintään 12 tunniksi. Elektrodikokoontulo täytyy kalibroida uudelleen puhdistuksen jälkeen. (10, s. 44.)

5 ELEKTRODIEN KALIBROINTI JA TESTAAMINEN

5.1 Elektrodien kalibrointi

Käytössä olleille Hamiltonin Flatrode pH-elektrodeille tehtiin varsinaiset kalibroinnit puskuriliuoksilla kahdesti ennen kuukauden kestävän testin aloittamista. Ensimmäinen kalibrointi, jolloin elektrodit ensimmäisen kerran otettiin käyttöön, suoritettiin Oamkin kemian laboratorion tiloissa laboratorioinsinööri Joni Kosamon avustuksella. Kalibrointi suoritettiin kahdella puskuriliuoksella käyttäen pH 4:ää ja pH 7:ää. Ensimmäisessä kalibroinnissa elektrodit antoivat hieman poikkeavia tuloksia niin toisiinsa nähden kuin myös yksi elektrodi hieman eriäviä tuloksia keskiarvoon peilaten. Ensimmäisessä kalibroinnissa elektrodien vasteaika oli myös normaalia pidempi, mikä tosin oli odotettavissakin.

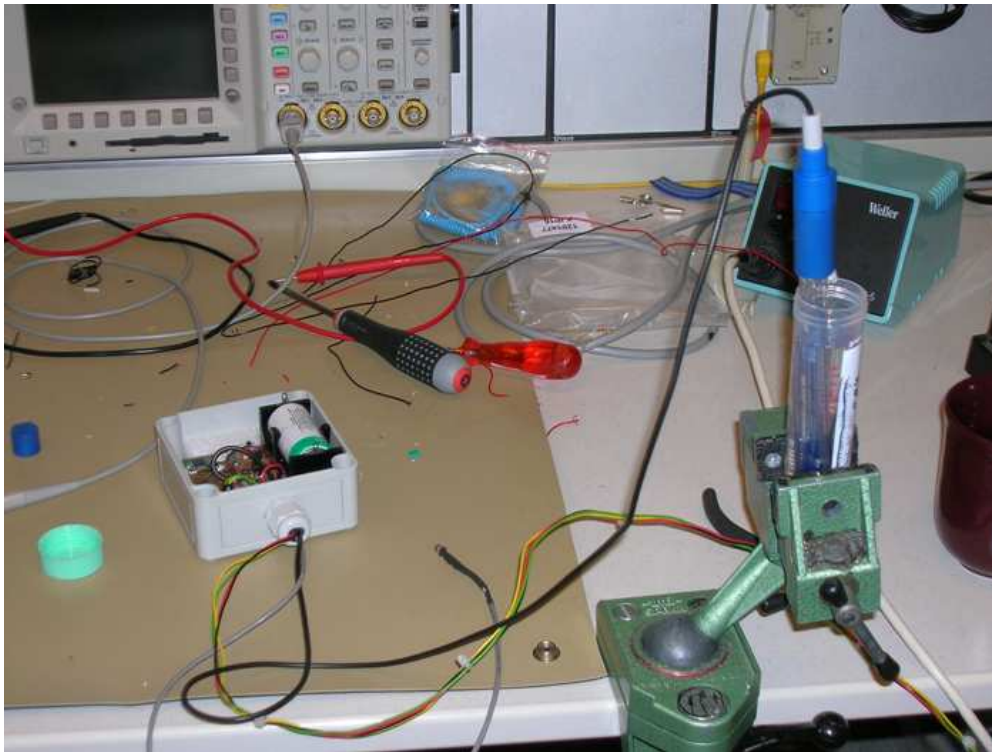
Aivan ensimmäiseksi, kun elektrodit oli poistettu pakkauksistaan, ne puhdistettiin tislatulla vedellä. Elektrodit täytyi puhdistaa ennen ensimmäisiä kalibrointeja tai mittauksia, koska näitä elektrodeja säilytetään elektrolyyttiliuoksessa. Elektrodeja säilytetään elektrolyyttiliuoksessa, jotta elektrodin referenssielektrolyytti ei kuivaisi ja näin aiheuttaisi elektrodin rikkoontumista. Puhdistuksen jälkeen elektrodit yksi kerrallaan laitettiin ensimmäiseen pH-puskuriliuokseen, joka tässä tapauksessa oli arvoltaan pH 4. Tuloksia saatiin reilun puolen minuutin kuluttua elektrodin liuokseen laitton jälkeen. Noin minuutin jälkeen pH-arvo alkoi näyttää sitä mitä pitikin ja tulos tasoittui näyttämään noin pH 4:ää. Mittauksen jälkeen elektrodi jälleen puhdistettiin, jotta puskuriliuokset eivät sekoittuisi ja jottei elektrodin pinnalle jäisi mitään muita vasteaikaan vaikuttavia tekijöitä. Seuraavaksi elektrodit laitettiin pH 7:n puskuriliuokseen. Tuloksien saamisessa kesti jälleen noin minuutti, jonka jälkeen elektrodi poistettiin puskuriliuoksesta, puhdistettiin tislatulla vedellä ja varastoitiin jälleen omaan laatikkoonsa elektrolyyttiliuokseen.

Loppukalibrointi elektrodeille suoritettiin vähän ennen kuukauden kestävän testin aloittamista, jotta elektrodit saataisiin kaikkien testien jälkeen sille tasolle,

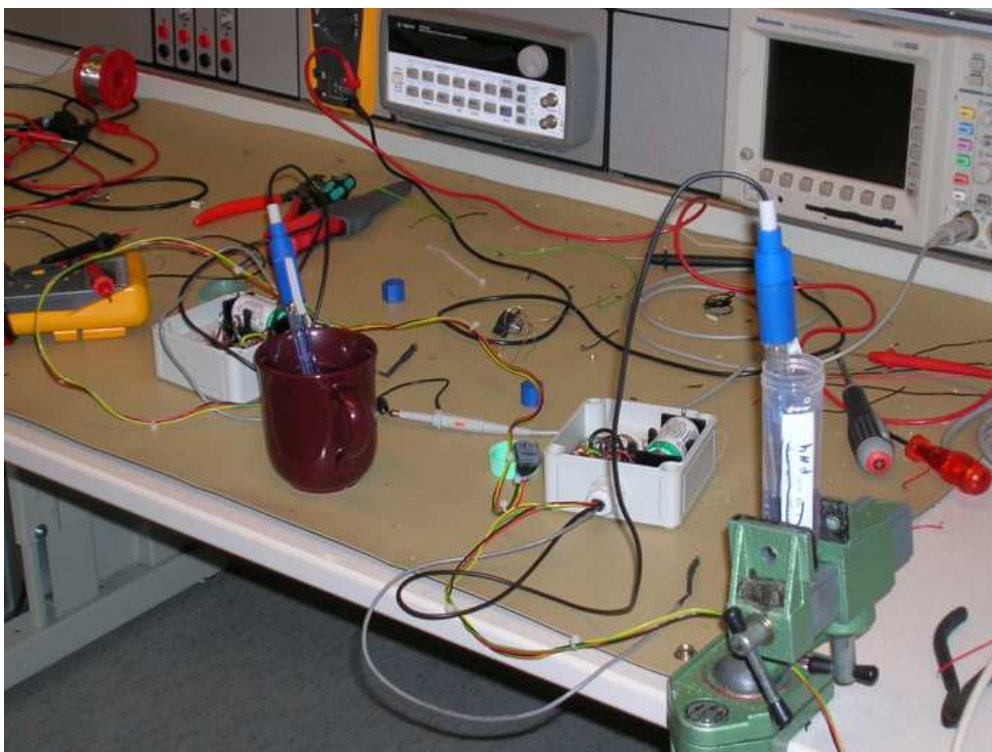
jolla niiden tuli olla mittausten suorittamista varten. Loppukalibrointi suoritettiin tekniikan yksikön laboratoriosiivessä käyttäen vastaavia puskuriliuoksia. Elektrodien vasteaika oli jo huomattavasti parempi kuin ensimmäisen kalibroinnin aikana, lähes välitön. Tämän jälkeen elektrodit ja anturiprotot olivat valmiita kuu-kauden kestävään testiin itse rehun kanssa.

5.2 Elektrodien testaus

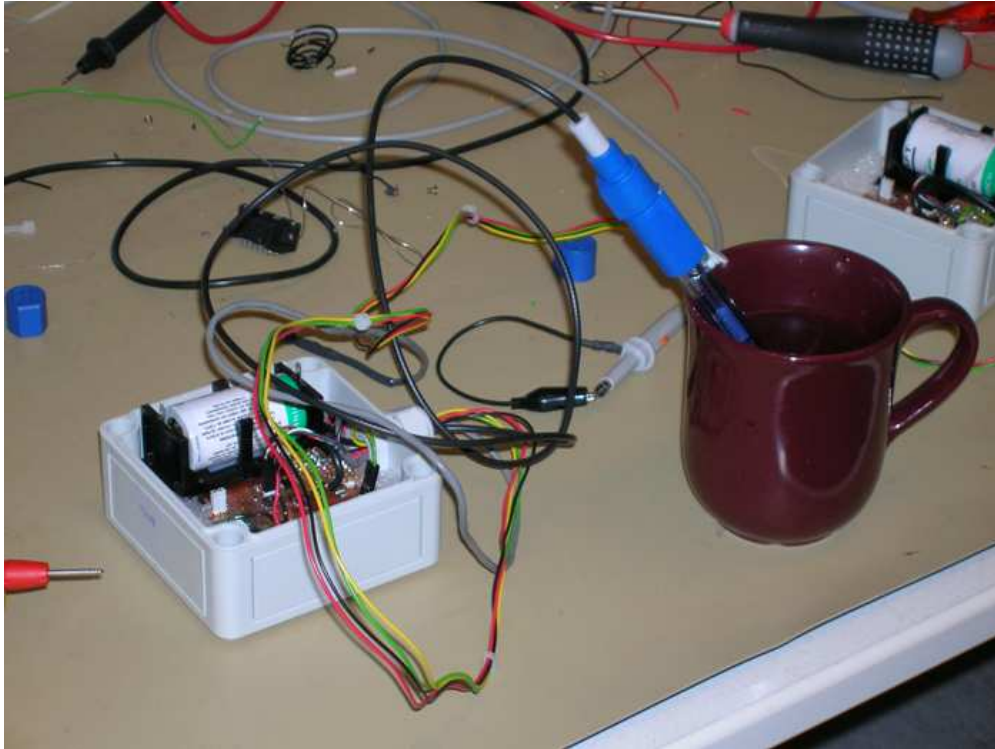
Alku- ja loppukalibroinnin välissä tehdyillä testeillä varmistettiin se, että elektrodit toimivat halutulla tarkkuudella. Testeissä tutkittiin myös elektrodien ja anturiprototien välistä toimivuutta. Työssä käytettiin kolmea anturiprototävyä, jotka oli tehty valmiiksi jo ennen projektin aloittamista. Ensimmäiset testitulokset pH-elektrodeille olivat kaukana oikeista arvoista. Testin jälkeen tultiin siihen johtopäätökseen, että elektrodi vaatii toimiakseen operaatiovahvistimen vahvistuksen. pH-elektrodit siirrettiin erilleen muista antureista, jotta siihen saataisiin operaatiovahvistimen vahvistus tulosten tarkkuuden parantamiseksi. Kaikkien kolmen elektrodin toimintaa testattiin kahdella anturiprotolla. Kaikissa testeissä käytettiin pH 4:n puskuriliuosta sekä tavallista vesijohtovettä. Testattavat mittalaitteistot ovat nähtävissä kuvissa 3, 4 ja 5. Vesijohtoveden pH on noin 7 eli neutraali. Elektrodien vasteaika oli myöhemmissä testeissä jo huomattavasti parempi kuin ensimmäisessä kalibroinnissa ja aiemmissa testeissä. Aikaisempien testien tulokset olivat epätarkkoja operaatiovahvistimen puuttuessa, joten vasteaika ja tulokset eivät olleet vertailukelpoisia myöhemmin suoritettuihin testeihin. Testit olivat varsin onnistuneet ja saadut tulokset olivat juuri sellaisia kuin pitikin.



KUVA 3. pH-elektrodin testaaminen pH 4:n puskuriliuoksessa



KUVA 4. Kahden pH-elektrodin testaaminen pH 4:n puskuriliuoksessa ja vesi-johtovedessä



KUVA 5. pH-mittaus vesijohtovedestä

5.3 Tietokanta

Mittaustuloksia pystyi seuraamaan Oamkin luonnonvara-alan yksikön Luovan omalla kannettavalla tietokoneella, johon oli asennettu tarvittava MySQL-tietokantaohjelmisto. Tietokannasta tuloksia oli helppo seurata, koska tulokset kirjautuivat tietokantaan päivämäärän mukaan, joten oli helppoa määrittää, milloin reaktio rehun sisässä käynnistyi ja alkoi vaikuttaa. Tuloksia voitiin seurata joko päivittämällä tietokantaa tai suoraan reaaliajassa DOS-kehotteen kautta.

5.4 Anturiprotot

Työssä käytetyissä anturiprototissa oli neljä eri mittausanturia, lämpötila-, kosteus- ja vetyanturit sekä pH-elektrodit. Laitteita oli kolme ja kaikki sisälsivät vastaavat anturit. Kuvassa 6 nähdään anturiprotot valmis piirilevy. Kolme anturia, lämpötila-, kosteus- sekä vetyanturit oli asennettu varsinaisella piirilevyllä. pH-elektrodi oli erillään muista antureista, koska elektrodi vaati toimiakseen ja todellisia tuloksia saadakseen operaatiovahvistimelta tulevan vahvistuksen. Käy-

tetty vahvistin on AD623-operaatiovahvistin yksipuoleisella +5 V:n käyttöjännitteellä. (20.) Anturiproton piirikaavio ja piirilevyn kytkentäkuva ovat liitteinä 1 ja 2.



KUVA 6. Anturiproton piirilevy ja kotelo

5.5 Vetyanturi

Vety on ilmaa kevyempi kaasu, ja sitä muodostuu rehun käymisprosessin aikana syntyvästä voihaposta. Koska vety ja happi eivät sekoitu kovinkaan hyvin keskenään, teki se vedyn mittaamisesta hieman ongelmallista tämän työn kannalta. Vety kevyempänä kaasuna nousee suljetussa mittaustasiassa astian yläosaan muodostaen sinne kaasukerroksen. Tästä johtuen työssä käytetty anturi ja mittaustyyppi oli on-/off-tyyppinen, eli joko vetyä muodostui astian yläosaan tai sitä ei muodostunut lainkaan. Vetyanturin tehtävänä työssä oli siis mitata vedyn muodostumista. Vetyä ja vetyanturia omassa opinnäytetyössään tutki Juha-Pekka Roivainen. (21, s. 13, 16.)

6 MITTAUKSET

6.1 Mittauksien alustus

Ennen kuin varsinaiset mittaukset aloitettiin, tehtiin anturiprotoille ja pH-elektrodeille vielä viimeinen tarkistus molempien kunnosta ja valmiudesta mittauksien aloittamiseen. pH-elektrodeista tarkistettiin, onko kaikkien kolmen elektrodin elektrolyyttitaso riittävä. Anturiprotoista tarkistettiin ennen kaikkea mittaustulosten lähetysväli. Kyseinen aikaväli oli testien aikana kerran sekunnissa, koska muuten testaaminen olisi ollut tuskallisen hidasta. Varsinaiseen mittaukseen lähetysväli muutettiin noin 40 minuuttiin. Anturiprotoista tarkistettiin ja säädettiin vielä käytössä olleet vetyanturit. Vetyanturit säädettiin maksimiarvoonsa, jotta vedyn muodostuminen olisi helppo havaita ja sitä olisi helppo seurata. Käytössä olleet mittausastiat olivat 25 litran ämpäreitä. Ennen mittauksien aloittamista astiat otettiin tekniikan yksikköön, jotta voitaisiin testata anturiprotojen ämpäreihin kiinnitys ja asettelu sekä testata vetyanturin toimintaa varsinaisissa mittausastioissa.

6.2 Mittausten aloittaminen

Varsinaiset mittaukset käynnistettiin Oulun seudun ammattikorkeakoulun luonnonvara-alan yksikön Luovan tiloissa keskiviikkona 18.11.2009. Mittaukset suoritettiin kolmessa eri mittausastiassa, joihin kaikki kolme käytössä olevaa anturiprotoa ja pH-elektrodit asennettiin. Rehua, jota Luovalla oli pakastettuna, sulatettiin ja laitettiin astioihin. Rehu täytyi säilymisen takia sekä oikeanlaisten olosuhteiden luomisen takia puristaa todella tiiviiseen muotoon mittausastioihin. Mittauksen tässä vaiheessa ei vielä käytetty säilöntäainetta rehun säilömiseen, koska ei pystytty varmasti sanomaan, kestävätkö kaikki anturit ja anturiprotojen kotelot sen vaikutusta.

Ensiksi rehua lisättiin astioihin ja puristettiin tiiviiseen muotoon. Tämän jälkeen laitettiin sekä pH-elektrodit että lämpötila- ja kosteusanturit rehun sisään. Näi-

den päälle lisättiin hieman rehua, jotta rehu peittäisi anturit, ja välikannet, jotka painettiin rehun päälle niin tiiviisti kuin suinkin oli mahdollista. Välikansien päälle lisättiin muutamia kiviä tiiviyden säilyttämiseksi. Vetyanturit kiinnitettiin astioiden kansiin ja anturiprotot asetettiin välikansien päälle. Lopuksi anturiprotot kytkettiin päälle, varmistettiin että ne lähettävät mittausdataa ja suljettiin sekä protojen että astioiden kannet.

Mittausten tulosten tarkentamiseksi mittausta ei voitu suorittaa pelkästään puhtaalla rehulla. Vertauskohdaksi valittiin kaksi muutakin astiaa, joihin toiseen rehun lisäksi laitettiin multaa ja kolmanteen astiaan laitettiin rehun lisäksi sekä multaa että lantaa.

Mittausten kokonaispituus oli yhden kuukauden. Tässä ajassa nähtiin, miten reaktio lähti eri astioissa vaikuttamaan, toisin sanoen niissä kahdessa astiassa, johon oli laitettu sekä multaa että lantaa. Anturiprotot ovat numeroitu heksaluvuin ja ne jaettiin ämpäreihin siten, että ämpäri, johon tuli sekä multaa että lantaa, oli numerolla 0x15, puhdas eli puhdasta rehua sisältävä ämpäri oli 0x16 ja mullattu 0x17. Kuvissa 7 ja 8 nähdään valmiiksi asennetut mittausastiat.



KUVA 7. Kaikki kolme mittausastiaa, joissa mittaukset suoritetaan



*KUVA 8. Lähikuva kolmannesta mittausastiasta, jossa on sekä multaa että lan-
taa*

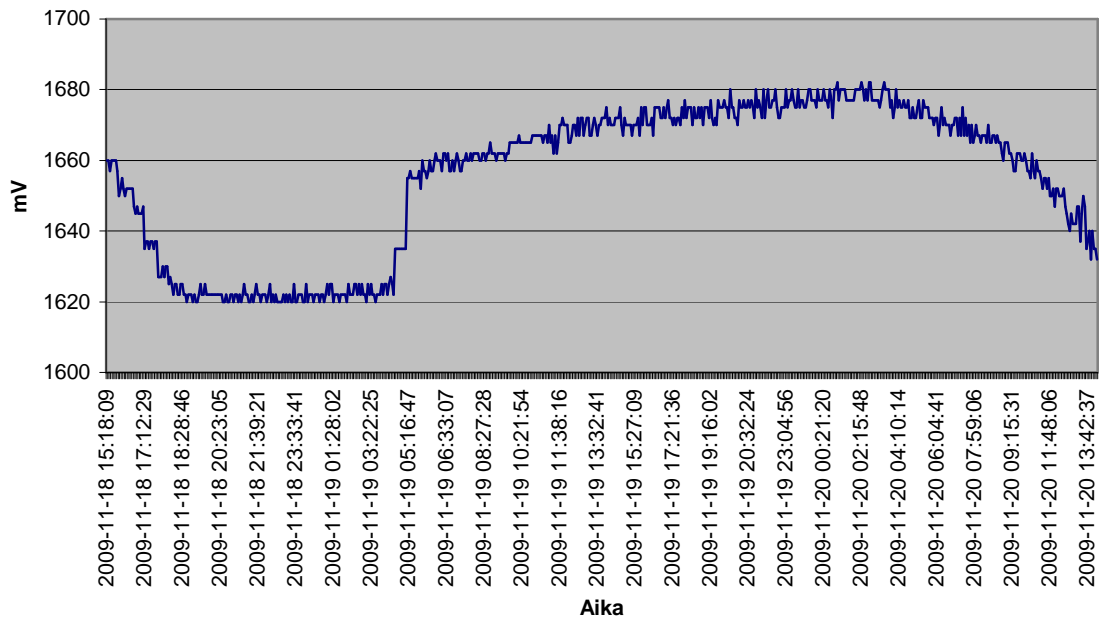
7 TULOKSET

Mittausjakson kokonaispituus oli noin yhden kuukauden. Paristot kestivät yhtäjaksoisessa käytössä vain noin kaksi viikkoa ja tästä johtuen mittaustuloksissa on muutamien päivien katkoksia. Mittauksia saatiin siten, että eripituisia, pienempiä mittausjaksoja tuli kuukauden aikana neljä. Siitäkin huolimatta, että mitaukset välillä katkesivat, pystytään selvästi näkemään eroja puhtaan ämpäriin ja saastutettujen ämpärien välillä. Puhtaan ämpäriin ja multaa sekä lantaa sisältäneen astian tuloksissa eivät erot ole kokonaisuutena suuret, mutta huomattava ero pH-arvossa kuitenkin on. pH-arvon luku mV:issa tapahtuu siten, että kun jännitearvo noin 1520–1570 mV, on pH-arvo 7. Jänniteväli on noin suuri sen takia, että jokaisen elektrodin mittaskaalat ovat toisistaan hieman poikkeavia. Jännitteenä katsottuna yhden pH:n muutos eli muutos esimerkiksi pH 7:sta pH 6:een on noin 60 mV. Puhdasta rehua sisältävälle astialle haluttu pH-arvo oli siis 4, mikä tarkoittaa, että jänniteskaala täytyi asettaa 1700–1750 mV:iin, jotta tähän tavoitteeseen päästäisiin. Ensimmäinen mittausjakso, josta tuloksia saatiin, oli 18.11.–20.11.

7.1 pH-mittaustuloksia mittausjaksoittain

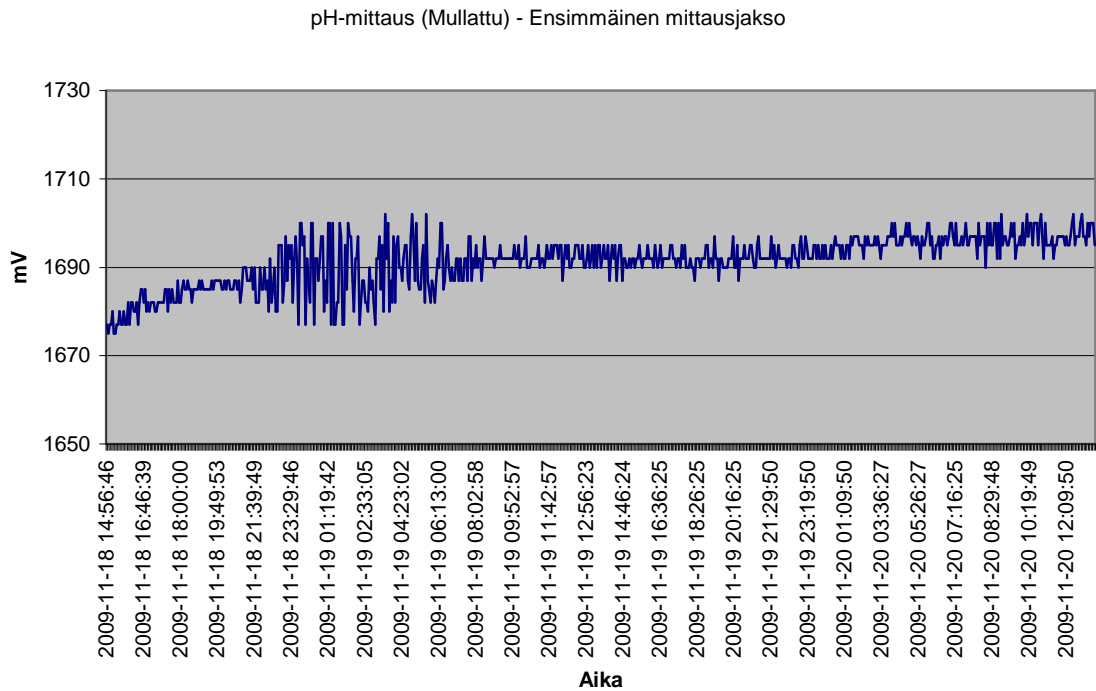
Kuvasta 9 voidaan todeta, että ensimmäisen mittausjakson aikana, joka kesti vain hieman alle kaksi vuorokautta, puhdasta rehua sisältäneen astian pH-arvo ei vielä laskenut haluttuun pH 4:ään. Pieni pH:n heittelehtiminen lähtöarvosta pH 5 loppuarvoon lähelle pH 6:ta oli odotettavissakin aivan aluksi, koska pH-elektrodeilla ottaa aikansa totuttautua mitattavaan aineeseen. Tässä tapauksessa aikaa kului vielä enemmän kuin normaalisti, koska mitattava aine oli kuivaa ja tila puolikostea.

pH-mittaus (Puhdas) - Ensimmäinen mittausjakso



KUVA 9. pH-mittau tuloksia puhtaasta astiasta (18.11.–20.11.)

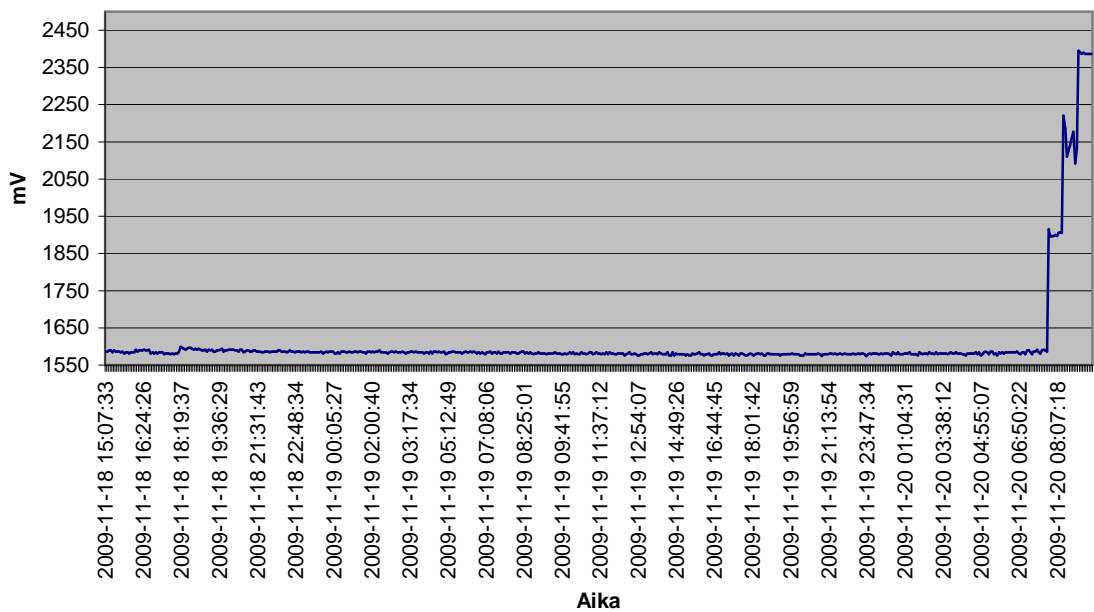
Mullatun rehun pH-tuloksia odotettiin mielenkiinnolla, koska ei ollut varmuutta siitä, minkälaisia pH-tuloksia olisi odotettavissa. Kuvasta 10 voidaan todeta mullatun rehun pH:n lähtöarvon olleen noin 5 ja pH-arvon hiljalleen hieman vähemmän laskeneen kohti pH 4:ää.



KUVA 10. pH-mittaustuloksia mullatusta astiasta (18.11.–20.11.)

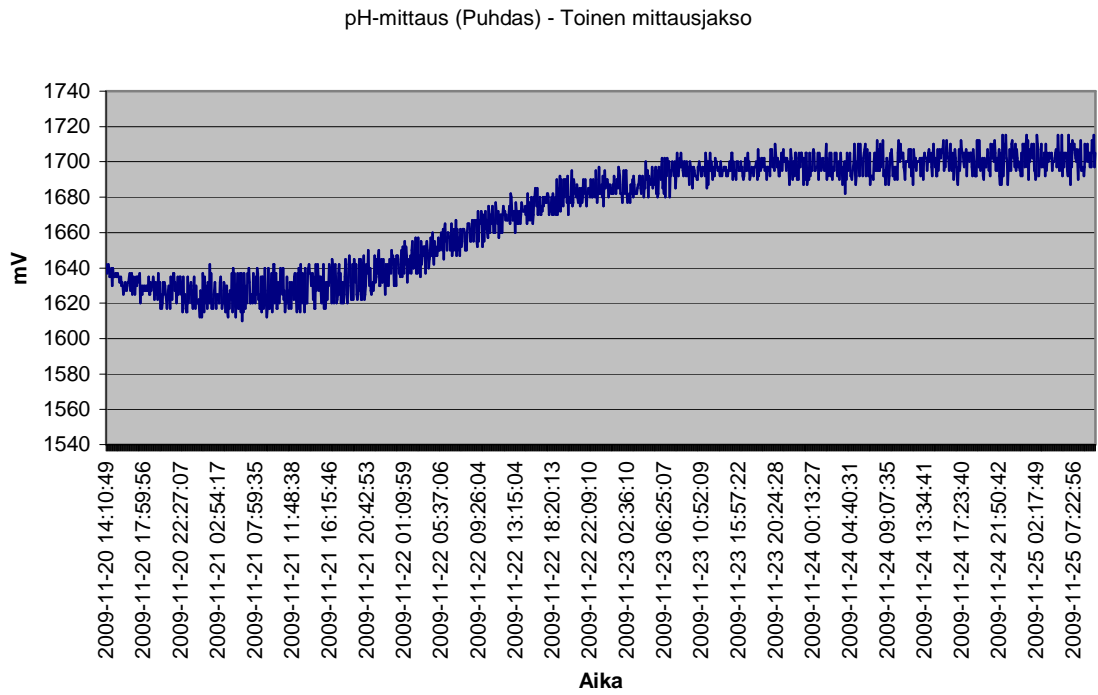
Samasta syystä kuin mullatunkin astian tuloksia odotettiin myös kuvan 11 multaa ja lantaa sisältäneen astian tuloksia. Kuvasta voidaan todeta, että pH:n lähtöarvo oli noin pH 7, eikä arvo siitä muutukaan ennen kuin vasta aivan lopussa, jolloin pH-arvo laski todella rajusti. Tämä nopea pH-arvon lasku johtui siitä, että laite jouduttiin käynnistämään uudelleen ennen seuraavan mittausjakson aloittamista. Samankaltainen piikki pH-arvossa voidaan myöhemmin todeta muidenkin astioiden tuloksissa.

pH-mittaus (Multaa + Lantaa) - Ensimmäinen mittausjakso



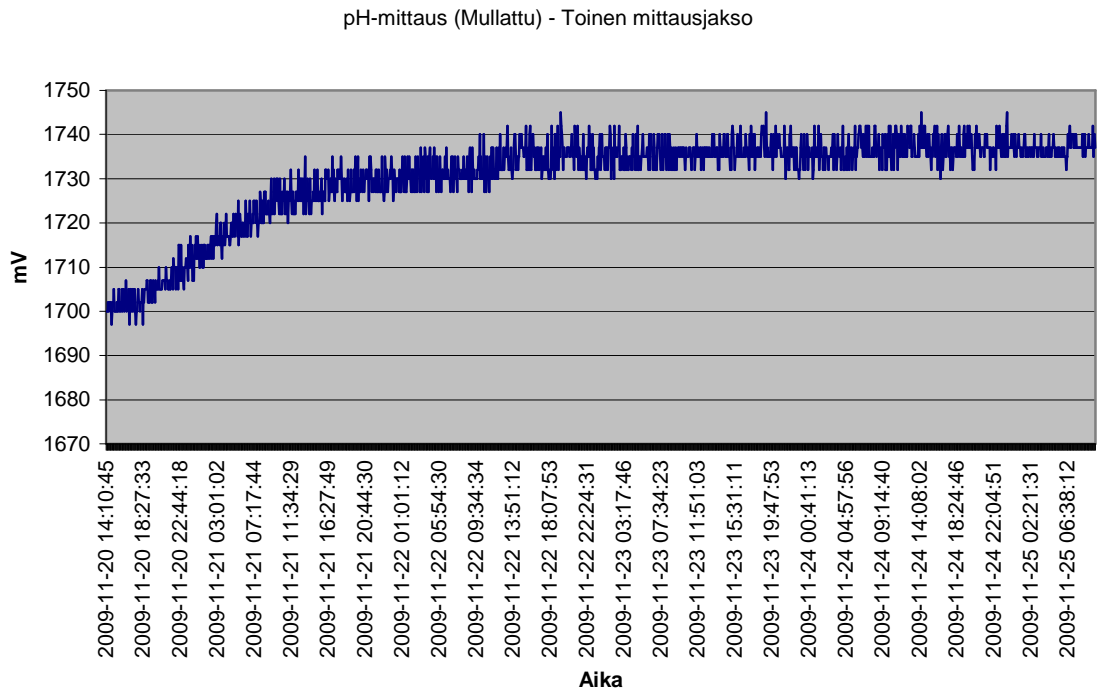
KUVA 11. pH-mittaustuloksia multaa ja lantaa sisältävästä astiasta (18.11.–20.11.)

Kuvasta 12 huomataan ensimmäisen mittausjakson kuvaajaan verrattuna, että mittaus jatkui lähes katkeamatta. Kuvasta voidaan myös todeta, että pH-arvo pienen nousun jälkeen laski noin pH 4:n tasolle.



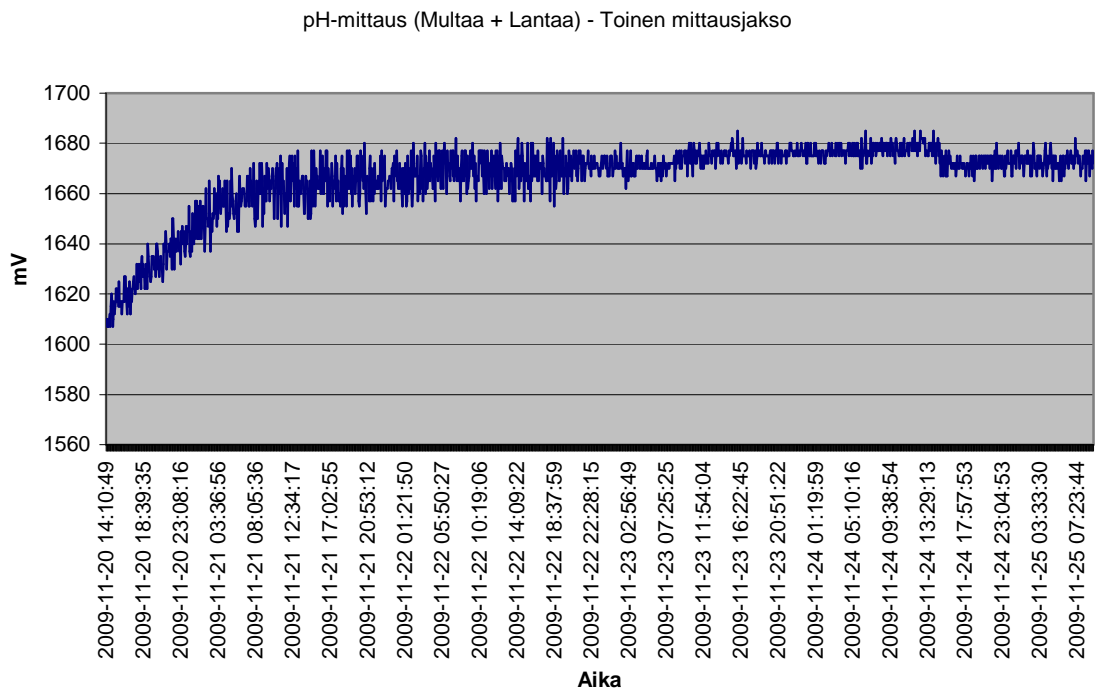
KUVA 12. pH-mittauksia puhtaasta astiasta (20.11.–25.11.)

Toisen mittausjakson aikana kuvan 13 mullatun astian pH-arvo pysyi pH 4:ssä.



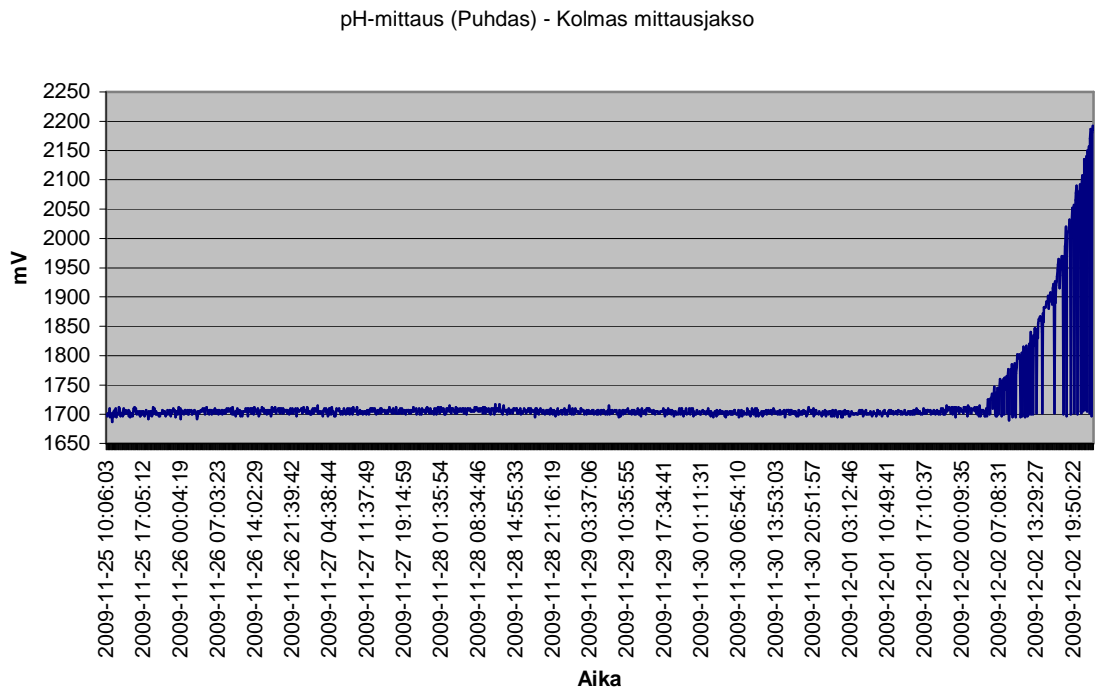
KUVA 13. pH-mittaustuloksia mullatusta astiasta (20.11.–25.11.)

Ensimmäisen mittausjakson kuvaajaan verrattuna multaa ja lantaa sisältäneen astian pH-tulokseen on suuri muutos. Kuvasta 14 voidaan todeta, että toisen mittausjakson aikana pH-arvo laski noin pH 7:sta noin pH 5:een.



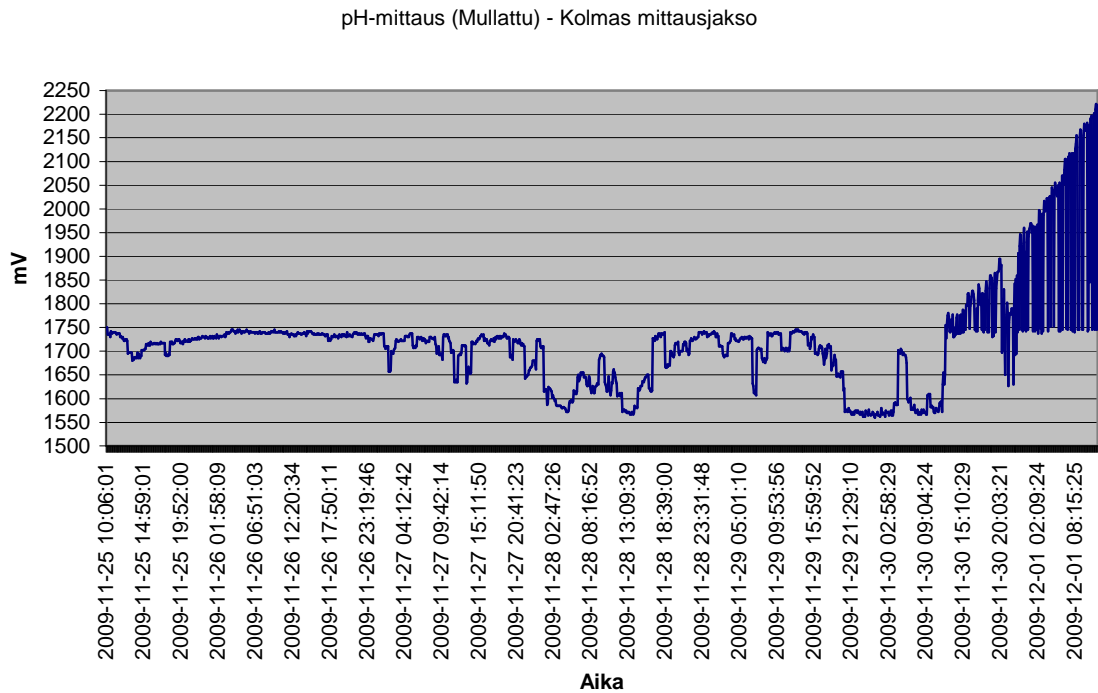
KUVA 14. pH-mittaustuloksia multaa ja lantaa sisältävästä astiasta (20.11.–25.11.)

Kuvassa 15 nähdään erinomaisesti, miten puhtaan astian rehun jo toisen mittausjakson aikana pH 4:ään laskenut pH-arvo pysyi tasaisesti halutussa arvossaan koko kolmannen mittausjakson ajan. Mittausjakson lopussa tuleva piikki on seurausta laitteen sammumisesta. Paristot jouduttiin myös vaihtamaan kolmannen mittausjakson jälkeen.



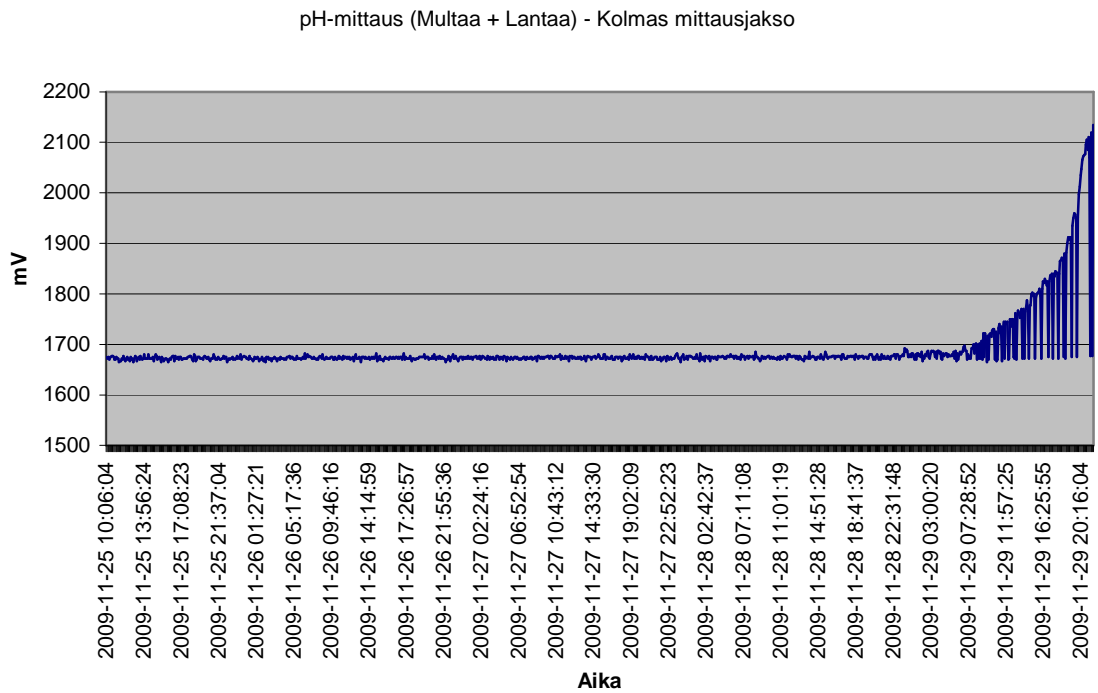
KUVA 15. pH-mittaustuloksia puhtaasta astiasta (25.11.–2.12.)

Mullatun astian tuloksista nähdään kuvassa 16 hyvin pH:n muutokset kolmannessa mittausjaksossa. Multa aiheutti rehusa reaktion, jonka takia rehu lähti pilaantumaan. Jakson lopussa tuleva piikki on seurausta laitteen sammumisesta. Paristot jouduttiin myös vaihtamaan kolmannen mittausjakson jälkeen.



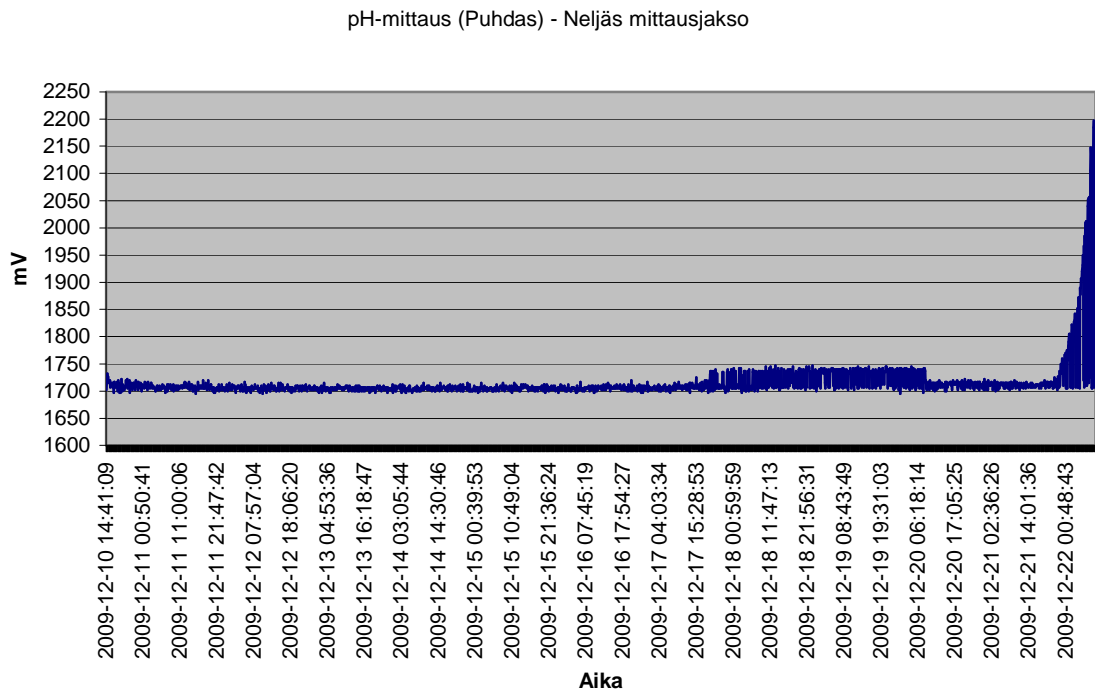
KUVA 16. pH-mittaustuloksia mullatusta astiasta (25.11.–1.12.)

Kolmannessa mittausjaksossa ei juuri muutosta multaa ja lantaa sisältäneessä astiassa nähdä toiseen mittausjaksoon verrattuna. Kuvasta 17 nähdään, että pH-arvo pysyi hieman pH 4:n yläpuolella, lukuun ottamatta mittausjakson lopussa tapahtuvaa piikkiä. Laitteen sammumisen takia tämän astian kolmas mittausjakso jäi kahta muuta astiaa hieman lyhyemmäksi.



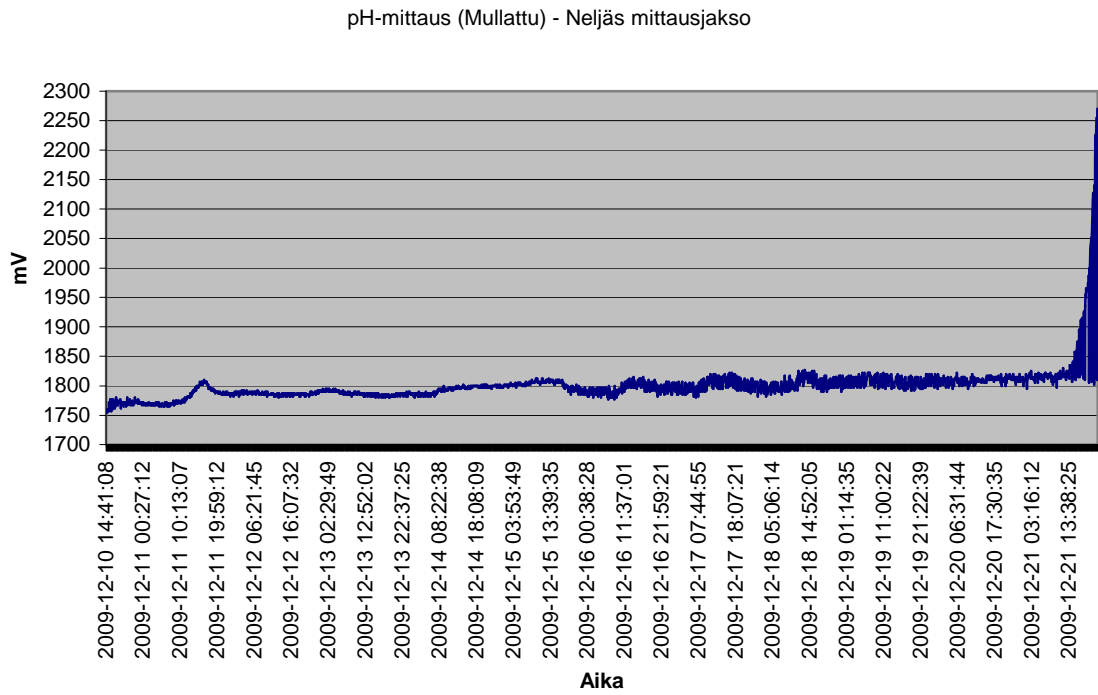
KUVA 17. pH-mittaustuloksia multaa ja lantaa sisältävästä astiasta (25.11.–29.11.)

Neljänteen mittausjaksoon lähdetessä oli edelliseen jaksoon muutaman päivän tauko paristojen vaihdon takia. Kuvasta 18 voidaan kuitenkin todeta, että puhtaan astian pH-arvo oli pysynyt pH 4:ssä, joka myös oli puhtaan rehun haluttu pH-arvo. Piikki pH-arvossa jakson lopussa johtuu laitteiden sammutuksesta.



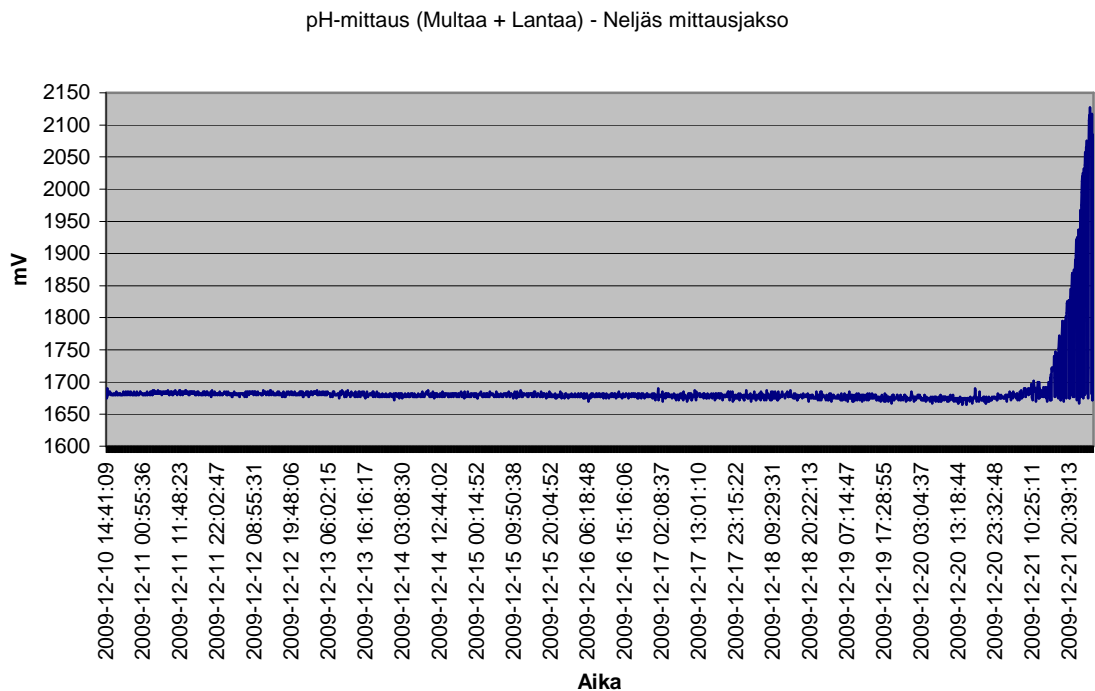
KUVA 18. pH-mittaustuloksia puhtaasta astiasta (10.12.–22.12.)

Mullatun astian pH-arvo heittelehti rajusti edellisen mittausjakson aikana pH 4:n ja pH 7:n välillä. Kuvasta 19 voidaan todeta, että neljännessä mittausjaksossa pH-arvo oli laskenut noin 3:een.



KUVA 19. pH-mittauksia mullatusta astiasta (10.12.–21.12.)

Kolmanteen mittausjaksoon ei muutoksia kuvan 20 multaa ja lantaa sisältäneen astian tuloksissa syntynyt. pH-arvo pysyi hieman pH 4:n yläpuolella.



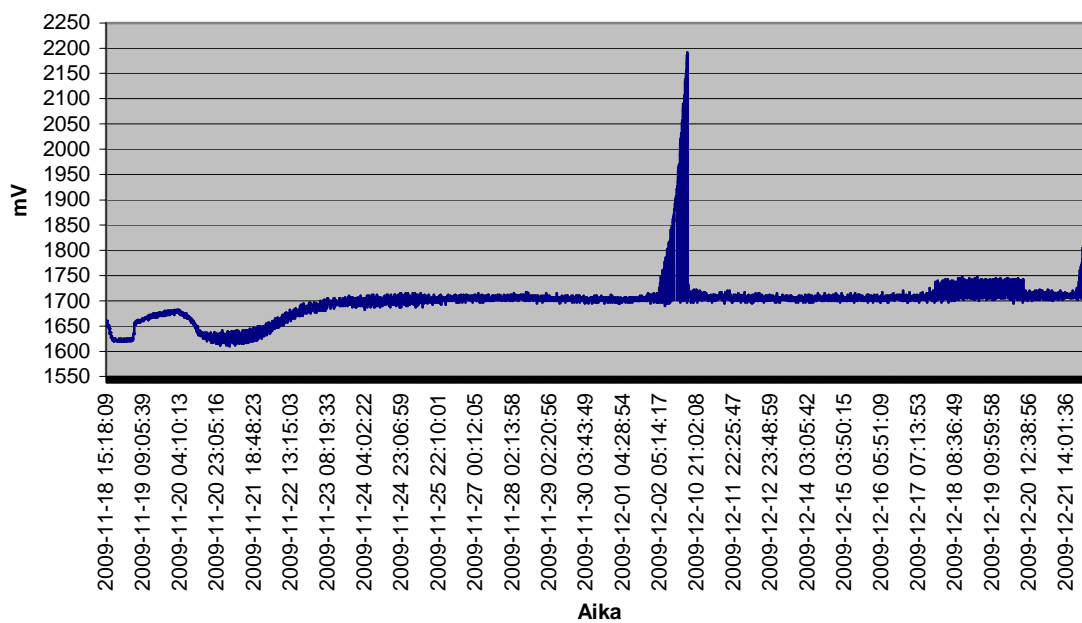
KUVA 20. pH-mittaustuloksia multaa ja lantaa sisältäneestä astiasta (10.12.–22.12.)

7.2 pH-mittaustulokset kokonaisuutena

pH-mittauksen tuloksia pystyy parhaiten tulkitsemaan, kun eri mittausjaksojen kaikki tulokset laitetaan yhteen kuvaan. Seuraavista kuvista nähdään hyvin, miten eri astioiden tulokset kehittyivät mittauksen edetessä.

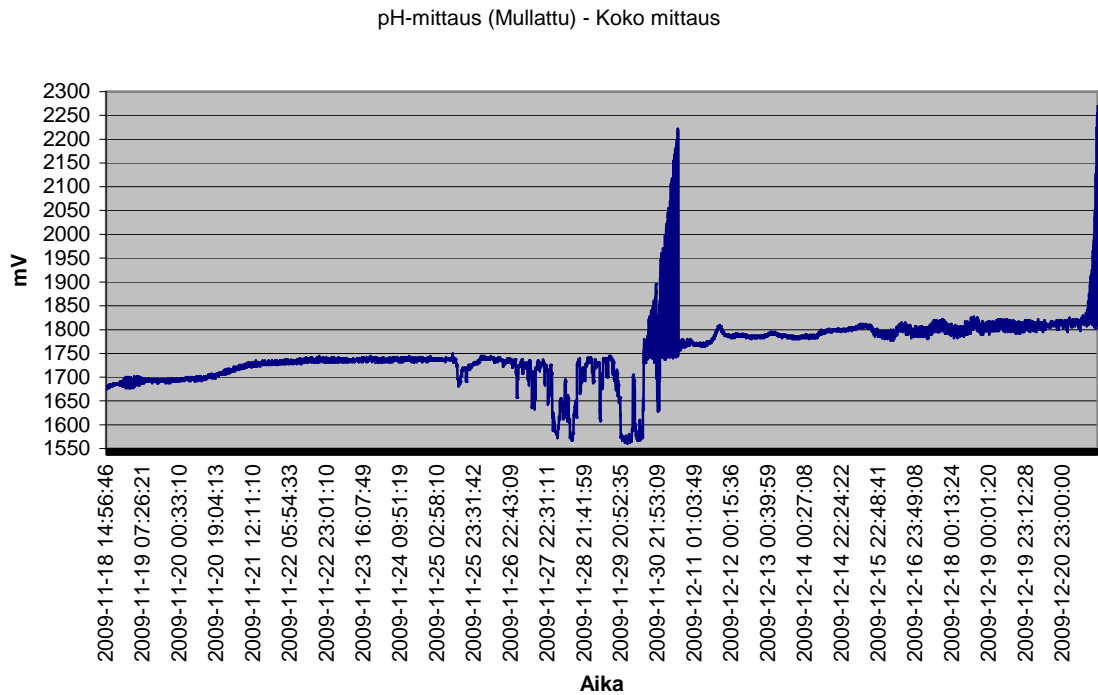
Kuvan 21 puhtaan astian mittauksen kokonaiskuvasta nähdään, miten pH-arvo alun pienen heittelehtimisen jälkeen tasoittui pH 4:n tasolle. Puhtaan rehun pH:n tavoitearvo oli 4. pH 4 tarkoittaa, että rehu on säilynyt hyvin eikä ole lähtenyt pilaantumaan. Piikit pH-arvossa kokonaisjakson keskellä ja lopussa johtuivat mittalaitteiden uudelleenkäynnistämisestä ja sammutuksesta.

pH-mittaus (Puhdas) - Koko mittaus



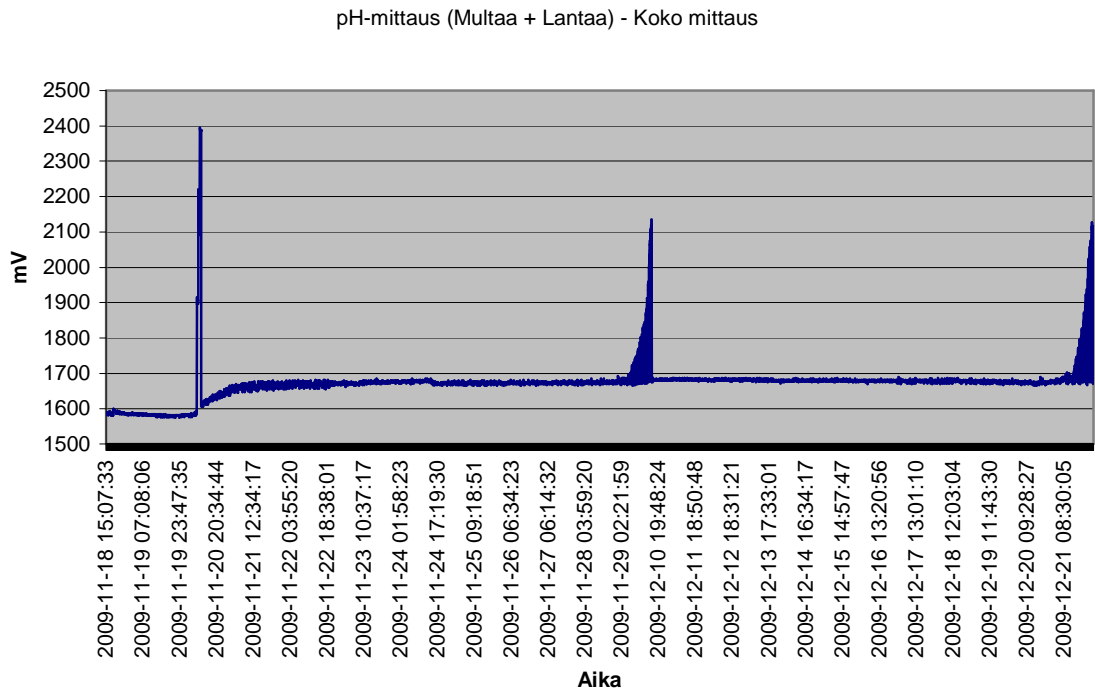
KUVA 21. pH-mittaustulokset puhtaasta astiasta (18.11.–22.12.)

Kuvan 22 mullatun astian kokonaiskuvasta nähdään, että oikeastaan missään vaiheessa pH-arvo ei tasoittunut millekään tietylle tasolle. Kuvasta voidaankin todeta, että hieman ennen mittauksen puolta väliä alkoi multa aiheuttaa reaktiota rehussa. Rehu alkoi pilaantua ja rehun pH-arvo laski loppua kohden noin pH 3:een. Piikit kokonaisjakson keskellä ja lopussa johtuivat mittalaitteiden uudelleenkyynnistämisestä ja sammutuksesta.



KUVA 22. pH-mittaustulokset mullatusta astiasta (18.11.–21.12.)

Kuvan 23 multaa ja lantaa sisältäneen astian mittauksen kokonaiskuvasta nähdään, että pH-arvo oli koko mittauksen ajan hyvin tasaisesti noin pH 6:n ja noin pH 4:n välillä. Vaikka rehuun lisättiin multaa ja lantaa, ei rehussa kuitenkaan tapahtunut samankaltaista reaktiota kuin mullatun astian tuloksissa nähtiin.



KUVA 23. pH-mittaustulokset multaa ja lantaa sisältäneestä astiasta (18.11.–22.12.)

Kertauksena pH:n mittauksesta voidaan todeta, että tulokset olivat toivotunlaisia. Puhtaan astian rehulle ei tapahtunut mitään odotetusta poikkeavaa ja rehun pH-arvo saatiin hyvissä ajoin laskeutumaan halutulle tasolle. Huomioitavaa on se, että mittauksessa ei käytetty minkäänlaisia säilöntäaineita rehun säilyvyyden parantamiseksi ja rehu kuitenkin säilyi erinomaisesti.

Mullatun sekä multaa ja lantaa sisältäneen rehun tuloksissa toivottiin ja odotettiin jonkinlaista reaktiota rehun pilaantumisesta, koska jotain vertauskohtaa puhtaalle astialle haluttiin nähdä. Mullatun astian rehuun syntyikin reaktio ja rehu alkoi pilaantua hieman ennen kokonaismittausjakson puolta väliä. Multaa ja lantaa sisältäneessä astiassa samaa reaktiota ei kuitenkaan tapahtunut.

8 POHDINTA

Työn aiheena oli suunnitella ja toteuttaa luotettava AIV-rehun pH:n mittausjärjestelmä. Suunnitteluvaiheessa tutkittiin, mitä eri pH-elektrodivaihtoehtoja oli tarjolla. Mittausolosuhteiden vaativuuden ja sitä kautta työn onnistumisen kannalta tämä vaihe oli tärkeä. Toteutusvaiheessa suoritettiin valituilla elektrodeilla testausta ja kalibrointia. Työ päättyi kuukauden kestäväseen mittaukseen Oamkin luonnonvara-alan yksikön Luovan tiloissa.

Projektina ja kokonaisuutena työ oli varsin laaja, kun otetaan huomioon, kuinka monta osakokonaisuutta työssä oli ja kuinka moni osallistui työn tekoon. Työn aloittaminen juuri ennen opettajien kesälomia hankaloitti työn fyysistä tekoa aiempaa luultua huomattavasti enemmän, koska elektrodien tilaus ja testaus siirtyi myöhempään syksyyn, mutta toisaalta työn valmistelua pystyi suorittamaan tarkemmin kuin ehkä muuten olisi ollut mahdollista. Kun työ saatiin kunnolla käyntiin elo-syyskuun 2009 tienoilla, päästiin varsinaisesti testausta vaativilla elektrodeilla ja antureilla tekemään tarvittavat testit varsin nopeasti. pH-elektrodien kanssa päästiin suhteellisen nopeasti johtopäätöksiin siitä, mihin suuntaan anturiprotoihin nähdessä täytyi mennä, jotta elektrodien oikeanlainen toimivuus varmistettaisiin.

pH-mittauksen tulokset olivat odotettuja, mutta toisaalta ehkä hieman yllättäviäkin. Puhtaan mittaustuloksen tulokset olivat varsin odotettuja ja haluttuja. Henkilökohtaisesti ainakin odotin astian tuloksia pienellä jännityksellä, koska mikäli puhtaan astian tulokset olisivat olleet jotakin muuta kuin mitä ne olivat, toisin sanoen pH-arvo olisi joko noussut päälle tai laskenut alle pH 4:n, olisi tämä tarkoittanut sitä, että rehu olisi jossain vaiheessa saastunut ja pilaantunut ja tehty työ olisi tietyllä tavalla mennyt hukkaan. Yllättävää saaduissa tuloksissa olivat mullatun sekä multaa ja lantaa sisältäneen astian kohtuullisen pienet muutokset verrattuna puhtaan astian tuloksiin. Varsinkin multaa ja lantaa sisältäneen astian tulos yllätti siinä, miten tasaisena pH-arvo pysyi ja miten lähellä se lopulta oli pH 4:ää.

Kaiken kaikkiaan työ oli mielestäni onnistunut, ainakin näin ensimmäisen vaiheen kokeiluna. Henkilökohtaisesti on vaikeaa ottaa kantaa muihin osaluueisiin kuin pH:hon, mutta ainakin Juha-Pekka Roivaisen suorittaman vetymittauksen tulokset olivat vähintäänkin suuntaa antavia. Hieman paremmalla ja tehokkaammalla ajankäytöllä oltaisiin varmasti saatu parempia ja ennen kaikkea luotettavampia tuloksia kokonaisuutena, mutta tämän jälkeen työtä on helppo jatkaa ja tehdä lisämittauksia. Seuraavassa vaiheessa voisi rehuun lisätä säilöntäainetta ja tutkia, saataisiinko tuloksia vielä tarkemmiksi. Anturiprotokollien kotelointia ja mahdollisesti vety-, lämpötila- ja kosteusantureiden kestävyyttä jouduttaisiin toki tarkastelemaan ennen säilöntäaineen lisäämistä.

LÄHTEET

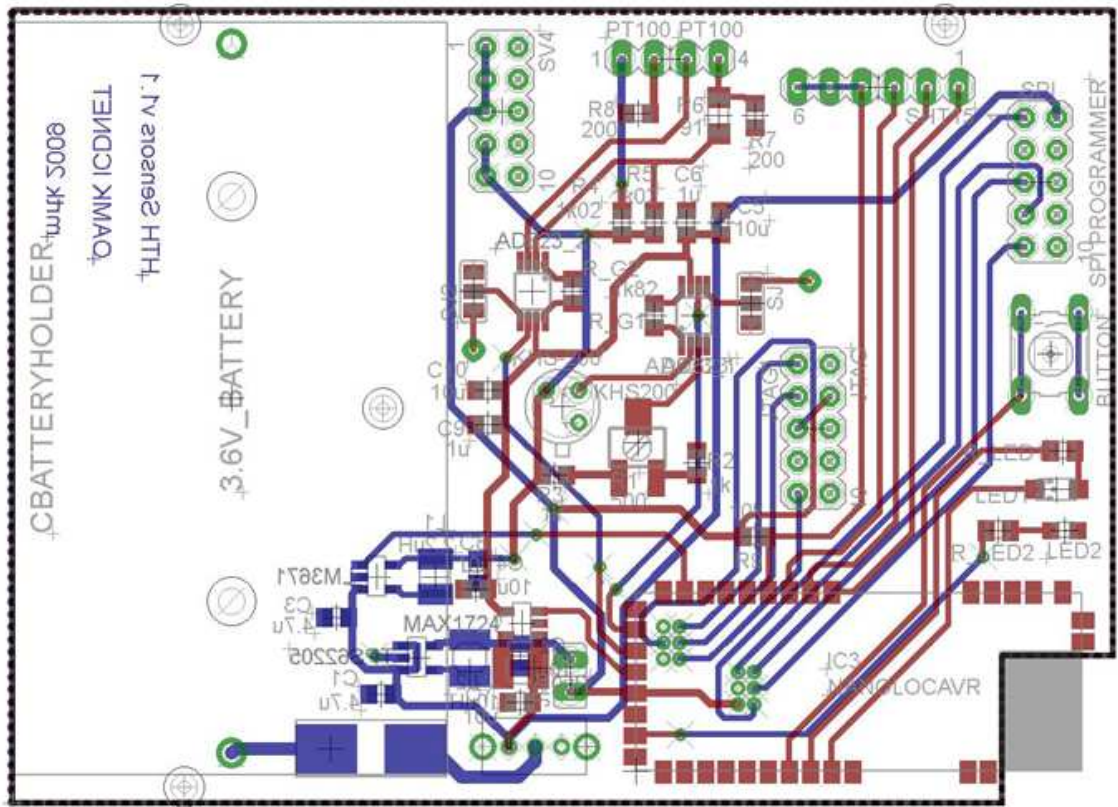
1. Hamilton Company. Hamilton Sensors, Lab pH. Saatavissa: <http://www.hamiltoncompany.com/Sensors/>. Hakupäivä 26.2.2010.
2. Nousiainen, Juha 2003. Mitä ARTTURI -rehuanalyysi kertoo ja miten sitä tulkitaan. Maito ja Me. Saatavissa: http://www.valio.fi/maitojame/sailorehu_03/mitaarttu.htm. Hakupäivä 30.8.2010.
3. Jaakkola, Seija 1999. Miksi säilörehu lämpenee? Maito ja Me. Saatavissa: <http://www.valio.fi/maitojame/sailorehu/lampenee.htm>. Hakupäivä 30.8.2010.
4. Helminen, Jaakko 1999. Säilörehun laatu on ykkösasia juustomeijerille. Maito ja Me. Saatavissa: <http://www.valio.fi/maitojame/sailorehu/voihappo.htm>. Hakupäivä 30.8.2010.
5. Niskanen, Heikki 2005. Rehujen arviointi ja ruokinnan suunnittelu käynnistää navettakauden. Maito ja Me. Saatavissa: <http://www.valio.fi/maitojame/sisaruoka05/navettakausi.htm>. Hakupäivä 30.8.2010.
6. Josilac - Biologinen säilöntämestari. K-maatalous. Saatavissa: <http://www.k-maatalous.fi/tuotteet/kotielaintalous/sailontaaineet/Sivut/aabbc86f.aspx>. Hakupäivä 30.8.2010.
7. Kemira AIV Lactofast. Farmit. Saatavissa: http://www.farmit.net/farmit/fi/02_kotielain/065_rehunsailonta/015_tuotevalikoima/04_kemira_aiv_lactofast/index.jsp. Hakupäivä 30.8.2010.

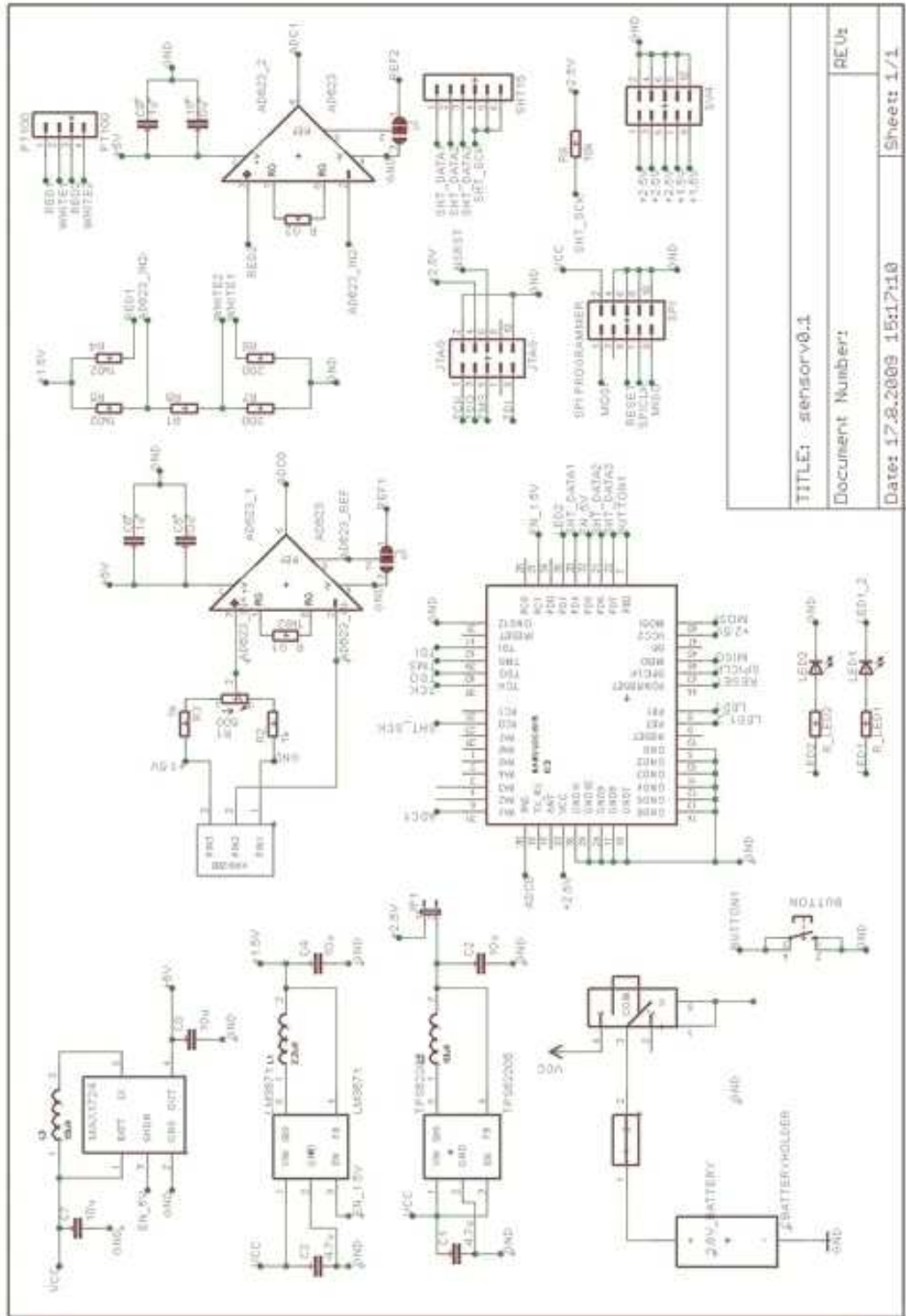
8. Linnakallio, Tuomo 2009. Valitse oikea säilöntäaine. Maito ja Me. Saatavissa: http://www.valio.fi/maitojame/sailorehu09/3teema2_09.htm. Hakupäivä 30.8.2010.
9. Josilac. K-maatalous. Saatavissa: <http://www.k-maatalous.fi/palvelut/asiakkuus/Sivut/josilac.htm>. Hakupäivä 25.5.2010.
10. Springer, Erich 2002. Innovation in Electrochemistry, pH Measurement Guide. Hamilton.
11. Understanding pH measurements. How they work. Saatavissa: <http://www.sensorland.com/HowPage037.html>. Hakupäivä 1.9.2010.
12. pH calculation. 2005. pH-meter.info. Saatavissa: <http://www.ph-meter.info/pH-scale>. Hakupäivä 1.9.2010.
13. Potentiometria. Laboratorioanalyysit, analyysimenetelmät. Saatavissa: http://www.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmat_6-2_potentiometria.html. Hakupäivä 1.3.2010.
14. pH strips. 2005. pH-meter.info. Saatavissa: <http://www.ph-meter.info/pH-measurements-strips>. Hakupäivä 1.9.2010.
15. Spektrofotometria. Solunetti, solubiologia. Saatavissa: <http://www.solunetti.fi/fi/solubiologia/spektrofotometria/>. Hakupäivä 1.3.2010.
16. pH-mittari. EDU.fi. Saatavissa: <http://www.edu.fi/pageLast.asp?path=498,529,7666,41737,41740,41777>. Hakupäivä 23.2.2010.
17. Your online guide to pH measurement. 2010. Saatavissa: <http://www.all-about-ph.com/ph-sensor.html>. Hakupäivä 1.9.2010.

18. pH electrode calibration. 2005. pH-meter.info. Saatavissa:
<http://www.ph-meter.info/pH-electrode-calibration>. Hakupäivä 1.9.2010.
19. Kesti, Juha 2005. pH-elektrodien kalibrointi. Saatavissa:
<http://www.metsoendress.com/metsoendress/julkaisut.nsf/WebWID/WTB-081028-2256F-F401C>. Hakupäivä 1.3.2010.
20. Single Supply, Rail-to-Rail, Low Cost Instrumentation Amplifier. Datasheet Catalog. Saatavissa:
<http://www.datasheetcatalog.org/datasheet2/f/0xetf4070lyuih7czo4187er4oyy.pdf>. Hakupäivä 23.2.2010.
21. Roivainen, Juha-Pekka 2009. Säilörehun laadun mittaust. Oulu: Oulun seudun ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.

ANTURIPROTOJEN KYTKENTÄKUVA

LIITE 1





TITLE: - sensorv0.1

Document Number:

Date: 17.8.2009 15:17:10

Sheet: 1/1