

Opinnäytetyö (AMK)

Kemiantekniikka

2025

Jenny Ventovaara

pH-mittausprosessin kehittäminen



Opinnäytetyö (AMK)| Tiivistelmä

Turun ammattikorkeakoulu

Kemiantekniikka

2025 | 44 sivua

Jenny Ventovaara

pH-mittausprosessin kehittäminen

Tämä opinnäytetyö tehtiin toimeksiantona lääketeollisuuden yritykselle. Opinnäytetyö keskittyi pH-mittausprosessin kehittämiseen. Työn tarkoituksena oli optimoida pH-mittarin viritykseen, elektrodien ylläpitoon ja vaihtofrekvenssiin liittyviä prosesseja toimeksiantajan laadunvalvontalaboratoriossa. Virityksen tarkastuksessa on ilmennyt haasteita farmakopeoiden vaatimusten täyttämässä, joten tässä tutkittiin myös viritysmenetelmien parantamista.

Teoriaosuudessa perehdyttiin pH-arvoon, pH-mittareihin ja elektrodihin. Työssä selvitettiin nykytilanne päivittäistarkastuksen osalta sekä tutkittiin pH-mittareiden käyttöaste ja nykyisten laitemallien kyvykyys virityksen automatisointiin ja pakotetun päivittäistarkastuksen toteuttamiseen. Lisäksi perehdyttiin muihin laitemalleihin. Elektrodien osalta tarkasteltiin ohjeistuksia käyttöiän pidentämiseksi sekä kartoitettiin elektrodien yleisimmät vikatilanteet.

Työn tavoitteena oli vähentää laboratoriovirheitä, vapauttaa työntekijöiden työaika varsinaisiin analyysiin sekä kehittää viritysmenetelmiä haasteiden ratkaisemiseksi. Lisäksi työssä tarkasteltiin mahdollisuutta pidentää elektrodien vaihtoväliä erityisesti käyttöiän pidentämisen näkökulmasta, jotta voitaisiin saavuttaa kustannussäästöjä ja vähentää käyttökatoista aiheutuvaa aikaa.

Tutkimuksessa saadut tulokset auttavat toimeksiantajaa tulevaisuudessa pohtimaan laitemallien valintaa sekä pohtimaan elektrodien käyttöikä ja kehittämään viritysmenetelmiä.

Asiasanat:

pH, kalibrointi, elektrodi, viritys

Bachelor's Thesis | Abstract

Turku University of Applied Sciences

Chemical engineering

2025 | 44 pages

Jenny Ventovaara

Improvement of pH measurement procedure

This thesis was conducted as a commission for a pharmaceutical company and focused on improving the validity of pH measurement. The aim of the study was to optimize processes related to the calibration of pH meters, electrode maintenance, and replacement frequency in the quality control laboratory of the commissioning company. Challenges had been identified in meeting pharmacopeia requirements during calibration inspections, so this study also explored ways to improve calibration methods.

The theoretical section covers pH values, pH meters, and electrodes. The study examined the current state of daily inspections, assessed the utilization rate of pH meters, and evaluated the capability of the existing device models to automate calibration and enforce daily verification. Additionally, alternative device models were explored. Regarding electrodes, the study reviewed guidelines for extending their lifespan and identified the most common failure modes.

The goal of this study was to reduce laboratory errors, free up employees' time for actual analyses, and enhance calibration methods to address existing challenges. Additionally, the study examined the possibility of extending electrode replacement intervals, particularly from the perspective of lifespan extension, to achieve cost savings and reduce downtime.

The results of this study will help the commissioning company in future considerations regarding the selection of device models, electrode lifespan, and the development of calibration methods.

Keywords:

pH, calibration, electrodes

Sisältö

Käytetyt lyhenteet tai sanasto	9
1 Johdanto	10
2 Teoria	11
2.1 pH	11
2.2 pH-mittari	12
2.3 pH-elektrodi	13
3 Nykytilanteen selvitys	14
3.1 Päivittäistarkastus	15
3.2 pH-mittarien käyttöanalyysi	17
3.3 Viritys ja virityksen tarkastaminen haasteet	18
3.3.1 Viritysdata	18
3.3.2 Virityksen tarkastus	20
4 Käytössä olevat pH-mittarit	23
4.1 Mittauksen estäminen ennen virityksen suoritusta	23
4.2 Virityksen automatisointi	24
5 Vaihtoehtoiset laitteet ja menetelmät	26
6 Elektrodit	28
6.1 Elektrodin valinta	28
6.2 Yleistä elektrodien ylläpidosta ja elektrodin käyttöikä	29
6.3 Toimeksiantajan ylläpito-ohjeistus	30
6.3.1 Liuoselektrodin elvyttäminen	31
6.3.2 Elektrodin tehopesu (Viscous Pro)	31
6.4 Elektrodin vaihto ja elinikä	32
6.4.1 Elektrodin vaihto määräaikaistyönä	32
6.4.2 Elektrodin vaihto vikaantuessa	32
6.5 Elektrodien vaihdot vuosittain	33

7 Kustannusten ja työajan säästö	36
7.1 pH-mittareiden käytön analyysi ja työajan säästämähdollisuus automaattisen virityksen avulla	36
7.2 Laitteiden hinnat ja hintavertailu	37
7.3 Kustannus- ja työaikasäästöt	38
8 Yhteenveto	40
Lähteet	42

Kuvat

Kuva 1. pH-asteikko (Clifton, 2024)	12
Kuva 2 pH-mittarien käyttö vuonna 2024	17
Kuva 3 Viscous Pro ISM -elektrodi virityksdata ajalla 17.08.2023-06.03.2025	19
Kuva 4 Routine Pro ISM virityksdata ajalla 20.07.2023-27.02.2025.	20
Kuva 5 Viscous Pro ISM-elektrodimallilla suoritettut virityksen tarkastukset pH 8,00 pusurilla ajalla 17.08.2023-06.03.2025	21
Kuva 6 Viscous Pro ISM-elektrodimallilla suoritettut virityksen tarkastukset pH 5,00 puskurilla ajalla 17.08.2023-06.03.2025	21
Kuva 7 Routine Pro ISM-elektrodimallilla suoritettut virityksen tarkastukset pH 5,00 puskurilla ajalla 20.07.2023-27.02.2025	22
Kuva 8 Routine Pro ISM-elektrodimallilla suoritettut virityksen tarkastukset pH 5,00 puskurilla ajalla 20.07.2023-27.02.2025	22
Kuva 9 InMotion-autosampler (Shinde, 2025)	25
Kuva 10 Viscous Pro ISM vaihdot vuosina 2020-2024	34
Kuva 11 Routine Pro ISM vaihdot vuosina 2020-2024	34

Taulukot

Taulukko 1 Elektrodiin kustannussäästöt viiden vuoden ajalla	38
Taulukko 2 Kalibroijan työajansäästö viiden vuoden ajalla	39

Käytetyt lyhenteet tai sanasto

Viritys – Virityksellä tarkoitetaan mittarin säätöä virityspuskuriliuksilla. Virityksen tarkoituksena on muuttaa mittarin lukema vastaamaan virityksessä käytettyä jäljitettävää todellista mitta-arvoa.

Virityksen tarkastus – Virityspuskuriliuksilla tehtävä mittaus, jossa verrataan mitattua pH-arvoa teoreettiseen arvoon mittauslämpötilassa.

SAP - System Applications and Products in Data Processing

LIMS - Laboratory Information Management System

1 Johdanto

Tämä opinnäytetyö tehtiin toimeksiantona lääketeollisuuden yritykselle.

Opinnäytetyön tarkoituksena oli optimoida pH-mittarin viritykseen sekä elektrodien ylläpitoon ja vaihtofrekvenssiin liittyviä prosesseja.

Toimeksiantajan laadunvalvontalaboratoriossa suoritetaan pH-mittarilla jokaisena käyttöpäivänä elektrodin viritys ja virityksen tarkastus ennen analyysin suoritusta. Viritystä varten laitteelle on luotu menetelmä, mutta virityksen tarkastus tehdään manuaalisesti. Päivittäinen tarkastus ei ole pakotettu, eli on olemassa riski, että laitetta käytetään ilman tarkastusta. Virityksen tarkastuksessa on havaittu haasteita saada farmakopeoiden mukainen hyväksytty tulos.

Tavoitteena oli vähentää laboratoriovirheitä, vapauttaa työntekijöiden työaika varsinaisten analyysien suoritukseen ja parantaa viritysmenetelmiä, jotta haasteet virityksen tarkastuksessa selätetään.

Lisäksi tarkasteltiin mahdollisuutta pidentää elektrodien vaihtoväliä etenkin käyttöiän pidentämisen näkökulmasta, jolloin saataisiin kustannussäästöjä sekä lyhennettäisiin käyttökatoja.

2 Teoria

pH-mittaus on olennainen osa laadunvalvontaa ja pH-tasojen hallinta on erityisen tärkeää lääketeollisuudessa. Läketeollisuus on tarkasti säädelty ala, jossa tarkka pH-mittauksen hallinta on välttämätöntä lääkeaineiden tehon ja vakauden ylläpitämiseksi. Teollisia pH-mittareita käytetään koko tuotantoprosessin ajan, raaka-aineiden testauksesta lopputuotteen analysointiin. (Boqu Instrument, 2024)

pH-mittausten avulla lääketeollisuuden valmistajat voivat seurata ja säätää pH-tasoa varmistaakseen, että vaikuttavat aineet säilyvät tehokkaina ja stabiileina. Optimaalisten pH-olosuhteiden ylläpitäminen auttaa varmistamaan turvallisten ja tehokkaiden lääkkeiden valmistuksen. (Boqu Instrument, 2024)

2.1 pH

pH-mittaus on yksi yleisimmistä kemiallisissa laboratorioissa suoritetuista testeistä, koska monet kemialliset prosessit ja ominaisuudet ovat riippuvaisia pH-arvosta. pH:n määritelmä tarkoittaa vetyionien aktiivisuuden mittaamista liuoksessa tietyssä lämpötilassa. Matemaattisesti pH on vetyionien aktiivisuuden kymmenkanteisen logaritmin vastaluku. Tätä suhdetta havainnollistaa kaava (Chan 2004, 229):

$$pH = -\lg A(H^+) \quad (1)$$

Vesiliuoksessa esiintyy tasapainotila vetyionien (H^+) ja hydroksidi-ionien (OH^-) välillä seuraavasti:

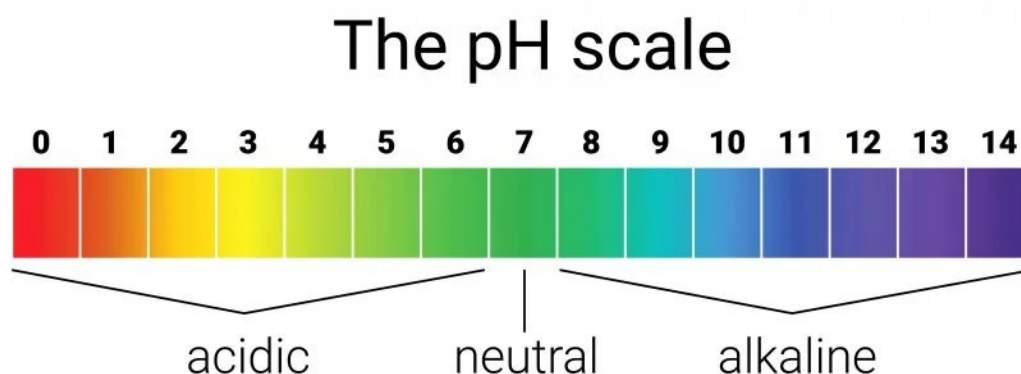


tai



pH-asteikko vesiliuoksille ulottuu nolasta neljääntoista, missä pH 7 tarkoittaa neutraalia. Esimerkiksi puhdas vesi on pH-arvoltaan 7. (Chan 2004, 229–230)

Tarkka pH:n mittaus onnistuu vain käyttäen potentiometrisiä elektrodeja, jotka liitetään jännitemittariin eli pH-mittariin. Näillä elektrodeilla mitataan jännitteen muutoksia, jotka johtuvat vetyionien (H^+) pitoisuuksien eroista. Mitä enemmän vetyioneja liuoksessa on, sitä happamampi se on. Vastaavasti, mitä enemmän hydroksidi-ioneja on, sitä emäksisempi eli alkalinen liuos on. (Chan 2004, 230)



Kuva 1. pH-asteikko (Clifton, 2024)

2.2 pH-mittari

pH-mittarit ovat tärkeitä työkaluja laadunvalvontaprosesseissa. Ne mahdollistavat tarkan pH-mittauksen, mikä varmistaa säädösten noudattamisen, tuotteiden turvallisuuden ja laadunvarmistuksen.

Lääketeollisuudessa pH-mittarit ylläpitävät lääkkeiden valmistuksen tehokkuutta ja vakautta, ja monipuolisilla sovelluksillaan teolliset pH-mittarit ovat keskeisiä laadunvalvonnan työkaluja eri teollisuudenaloilla. (Boqu Instrument, 2024)

pH-mittari on jännitemittari, joka mittaa potentiaalieron (mV) mittauselektrodin ja vertailuelektrodin välillä ja muuntaa sen pH-arvoksi. pH-mittauksessa elektrodi

tuottaa jännitesignaalin (mV), joka muuttuu lineaarisesti pH-arvon mukaan. Tämä perustuu Nernstin yhtälöön, joka kuvaa, miten elektrodin mittaama potentiaali riippuu ionikonstentraatiosta. Kulmakerroin (slope) kertoo, kuinka paljon jännite muuttuu, kun pH muuttuu yhdellä yksiköllä. Teoreettisesti lämpötilassa 25°C pH-elektrodin potentiaalimuutoksen pitäisi olla 59,16 mV/pH-yksikkö. (Chan 2004, 234)

2.3 pH-elektrodi

pH-elektrodi koostuu kahdesta puolikennosta, joista toinen on indikoiva lasielektrodi ja toinen vertailuelektrodi, joka usein on hopea-hopeaelektrodi. Näiden välille muodostuu jännite-ero. Vetyionit kulkeutuvat lasimembraanin läpi ja muuttavat indikoivan elektrodin jännitettä, jolloin myös kahden puolikennon jännite-ero eli potentiaali muuttuu. (Opetushallitus, n.d.)

Kun elektrodi upotetaan happamaan liuokseen, pH-elementti päästää H^+ -ioneja kulkemaan lävitseen, mikä luo positiivisen potentiaalin. Vastaavasti emäksisessä liuoksessa H^+ -ionit siirtyvät pois elektrodista, mikä johtaa negatiiviseen potentiaaliin. pH-mittari mittaa tämän potentiaalieron ja muuntaa sen pH-arvoksi. (Sensorex, 2023)

3 Nykytilanteen selvitys

pH-elektrodin viritys on välttämätöntä tarkkojen ja luotettavien mittaustulosten saamiseksi. On suositeltavaa, että tämä tehdään vähintään kerran päivässä ennen mittauksen aloittamista. Tämä on tarpeen sen takia, että virityksessä määritetään elektrodin kulmakerroin (slope) ja jännite-ero (offset.) (Mettler Toledo, 2016)

Virityksen tärkeyttä voidaan selittää Nernstin yhtälön avulla. Tämä yhtälö yhdistää mitatun jännitteen (mV) ionipitoisuuteen, ja näiden kahden suhde on lineaarinen. Kun lämpötila on 25 °C, pH 7,0:ssa odotettu jännite-ero (offset) on 0 mV, ja slope on 59,16 mV/pH-yksikkö. Tämä tarkoittaa, että elektrodin tuottama jännite muuttuu 59,16 mV jokaista pH-yksikköä kohden. Todellinen offset-arvo mitataan käyttämällä pH 7,0 -puskuriliuosta. (Gschwind, 2020.)

Nernsin yhtälö (Gaskatel, 2025) :

$$E = -59 \text{ mV} * \lg[H^+] \quad (4)$$

Virityksessä saatu kaltevuusprosentti lasketaan seuraavasti (Hanna Instruments, n.d.) :

$$\% \text{ slope} = \frac{(\Delta mV / \Delta pH \text{ units})}{(59,16 mV / pH \text{ units})} \times 100 \quad (5)$$

jossa

ΔmV on puskuriliuosten välinen jännite-ero

ΔpH on puskuriliuosten välinen pH-ero ja

59,16 mV/pH on teoreettinen kaltevuus lämpötilassa 25 °C. (Hanna Instruments, n.d.)

Koska pH-elektrodin toimintaperiaate perustuu Nernstin yhtälöön, joka sisältää absoluuttisen lämpötilan, myös kaltevuus on lämpötilariippuvainen. Lämpötila

vaikuttaa pH-mittausten tarkkuuteen, minkä vuoksi pH-elektrodeissa on yleensä lämpötila-anturi, joka mittaa näytteen lämpötilan. Lämpötila-anturin lisäksi mittarissa on lämpötilan kompensointitoiminto, joka voi olla joko automaattinen (ATC) tai manuaalinen (MTC) (Cole-Parmer, 2018.) Virityksen aikana ATC-yksikkö mittaa ja tallentaa puskuriliuoksen lämpötilan. Kun varsinainen mittaus tehdään, ATC seuraa jatkuvasti näytteen lämpötilaa ja säätää pH-arvot vastaamaan virityslämpötilan pH-arvoa. (Bluelab, n.d.) MTC:ssä käyttäjän on syötettävä näytteen lämpötila itse. (Cole-Parmer, 2018.)

3.1 Päivittäistarkastus

Toimeksiantajan laadunvalvontalaboratoriossa suoritetaan pH-mittarilla jokaisena käyttöpäivänä elektrodin viritys ja virityksen tarkastus ennen analyysin suoritusta. Viritystä varten laitteelle on luotu menetelmä, mutta virityksen tarkastus tehdään manuaalisesti. Päivittäinen tarkastus ei ole pakotettu, eli on olemassa riski, että laitetta käytetään ilman tarkastusta. Virityksen tarkastuksessa on havaittu haasteita saada hyväksytty tulos farmakopeoiden mukaisesti, jolloin elektrodille suoritetaan huoltotoimenpiteitä (esim. puhdistus, sisäliuoksen vaihto, elektrodin elvytys) ja viritys ja virityksen tarkastus joudutaan toistamaan.

Laitteen käyttäjän tulee suorittaa viritys ja tarkastus jokaisena käyttöpäivänä. Jos laitteessa käytetään useampaa elektrodia, jokainen käytössä oleva elektrodi on viritettävä erikseen. Päivittäistarkastus ei ole pakotettu vaan käyttäjä vastaa siitä, että käytettävä elektrodi on viritetty ennen käyttöä. Lisäksi viritys on tehtävä aina, kun elektrodi vaihdetaan tai sen sisäliuosta lisätään tai vaihdetaan.

Päivittäistarkastuksen suorittamiseen noudatetaan farmakopeavaatimuksia. Ph. Eur 2.2.3 Potentiometric determination of pH ja USP <791> pH.

Virityksessä vaatimukset slope-arvolle on 95 – 105 % ja Offset-arvolle -30 – 30 mV.

Farmakopeoiden mukaan viritys suoritetaan vähintään kahdella puskuriliuoksella ja virityksen tarkastus tehdään vähintään yhdellä virityssarjaan kuulumattomalla puskuriliuoksella. Jos käytössä on laajempi virityssarja (vähintään neljä puskuriliuosta), tarkastus on tehtävä kahdella virityssarjan ulkopuolisella puskuriliuoksella. Tarkastuksessa käytettävän puskuriliuoksen pH-arvon on sijoitettava kahden virityspuskuriliuoksen väliin, ja virityspuskureiden välillä on oltava vähintään kahden pH-yksikön ero. Mettler Toledon laitteissa suositellaan, että virityspuskureiden välinen ero on enintään kolme pH-yksikköä.

Esimerkki.

Virityssarja pH 1,09, 4,01, 7,0, 10,01, 12,45. Virityksen tarkastusliuokset pH 5,00 ja 8,00.

Käyttäjä valitsee laitteelta oikean menetelmän. Mikäli laitteessa on useampi pH-elektrodi, käyttäjä valitsee halutun elektrodin. Elektrodi huuhdellaan vedellä ja asetetaan se ensimmäiseen puskuriin. Kun puskuri on mitattu, laite ilmoittaa siitä. Tämä toistetaan kaikilla puskureilla, kunnes kaikki on mitattu. Laite tulostaa suoritettujen viritysten. Tulosten kohdat slope[%] ja offset- arvoa verrataan annettuihin raja-arvoihin. Mikäli tulokset eivät ole rajoissa, tarkastetaan puskuriliuokset ja puhdistetaan elektrodi sekä suoritetaan viritys uudelleen. Mikäli offset-arvo on suuri $> \pm 35\text{mV}$, elektrodi voi olla likainen tai vaurioitunut.

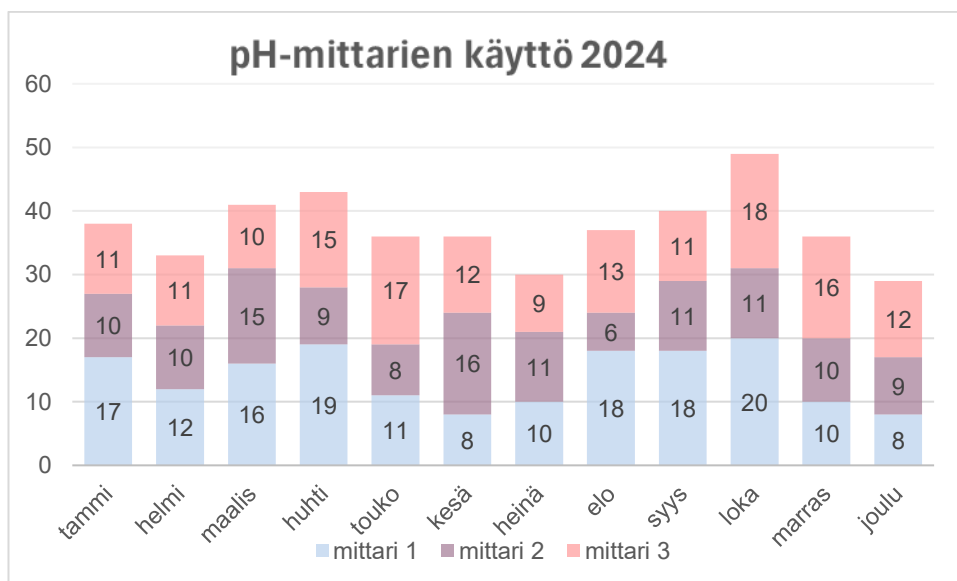
Käyttäjä suorittaa virityksen tarkistuksen mittaamalla valitun virityspuskurin näytteenä ja vertaa tulosta puskuripullossa ilmoitettuun tarkkaan arvoon. Tarkastuksen vaatimukset on $\pm 0,05$ pH-yksikköä standardin arvosta mittaustilassa. Mikäli pH-arvo poikkeaa vaatimuksista, viritetään laite uudelleen.

3.2 pH-mittarien käyttöanalyysi

Työssä haastateltiin pH-mittarin käyttäjää selvittäessä, kuinka kauan keskimäärin kuluu aikaa elektrodin virittämiseen ja virityksen tarkastukseen. Haastattelun perusteella suorittaminen kestää noin 30 minuuttia sisältäen virityksen ja virityksen tarkastuksen. Kuluva aika riippuu kuitenkin useista tekijöistä. Keskeisiä vaikuttavia tekijöitä ovat muun muassa tarvikkeiden, kuten puskuriliuosten, saatavuus. Mikäli puskuriliuokset tai muut virityksessä tarvittavat aineet loppuvat kesken prosessin, kuluva aika voi pidentyä. Lisäksi lukeman tasaantumisaika vaihtelee, mikä voi osaltaan vaikuttaa kokonaiskesto.

Kolmen eri pH-mittarin käyttöä tutkittiin vuoden 2024 ajalta. Käyttötiedot kerättiin seurantapäiväkirjoista ja siirrettiin Exceliin analyysin suorittamiseksi. Tiedon havainnollistamiseksi luotiin pylväskaavio, joka kuvaa mittareiden käyttöä kuukausittain. Yhteensä kaikki kolme pH-mittaria oli viritetty 448 kertaa vuoden 2024 aikana.

Pylväsdiagrammi (Kuva 2) havainnollistaa mittareiden käyttömäärät kuukausittain. Tuloksista voidaan havaita, että käyttöä pH-mittareille on koko vuoden ajalle.



Kuva 2 pH-mittarien käyttö vuonna 2024

3.3 Viritys ja virityksen tarkastaminen haasteet

Virityksen tarkastuksessa on havaittu haasteita saada pH 8,0 puskurilla mittausta hyväksytyksi farmakopeioiden mukaisesti. Haasteet ovat havaittu erityisesti Viscous Pro ISM-elektrodilla.

Toimeksiantajalla ei ole havaittu haasteita virityksen farmakopeakriteerien (slope ja offset) täyttymisessä.

pH-mittauksen viritys voidaan toteuttaa kahdella eri tavalla: lineaarisesti tai segmentoidusti.

Lineaarissa virityksessä kaikki virityspisteet yhdistetään yhdeksi yhtenäiseksi käyräksi lineaarisen regressioanalyysin avulla, jolloin saadaan yksi kaltevuusarvo. Tämä menetelmä ei kuitenkaan ole kovin tarkka laajoilla pH-alueilla, sillä elektrodin vaste ei ole täysin lineaarinen koko mittausalueella (0–14). Tähän vaikuttavat esimerkiksi alkaali- ja happovirhe. (Szczepocka-Kus, 2024)

Segmentoidussa virityksessä sen sijaan pH-alue jaetaan pienempiin osiin, joille määritetään omat virityskäyränsä. Esimerkiksi käyttämällä pH-liuoksia 4,01, 7,00 ja 9,21 voidaan muodostaa kaksi erillistä virityskäyrää: yksi alueelle 4,01–7,00 ja toinen alueelle 7,00–9,21. Näin kullekin alueelle saadaan oma kaltevuusarvo, mikä parantaa mittauksen tarkkuutta. (Szczepocka-Kus, 2024)

Segmentoitu viritys antaa realistisemmän kuvan elektrodin todellisesta käyttäytymisestä eri pH-arvoilla. (Szczepocka-Kus, 2024)

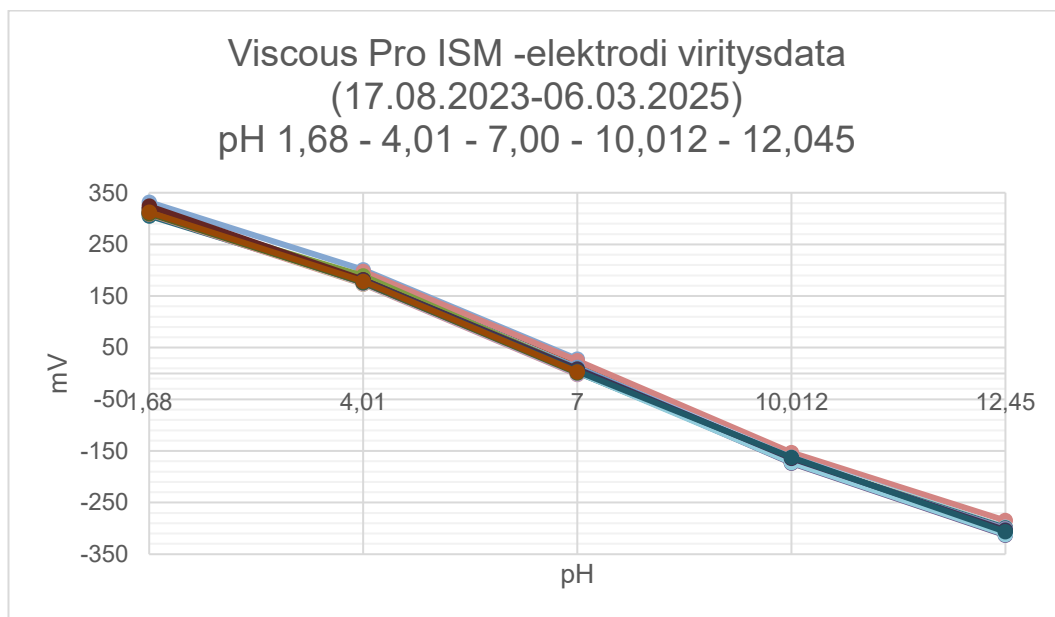
Tällä hetkellä pH-mittauksen viritys toteutetaan toimeksiantajan laadunvalvontalaboratoriossa lineaarisesti.

3.3.1 Viritysdata

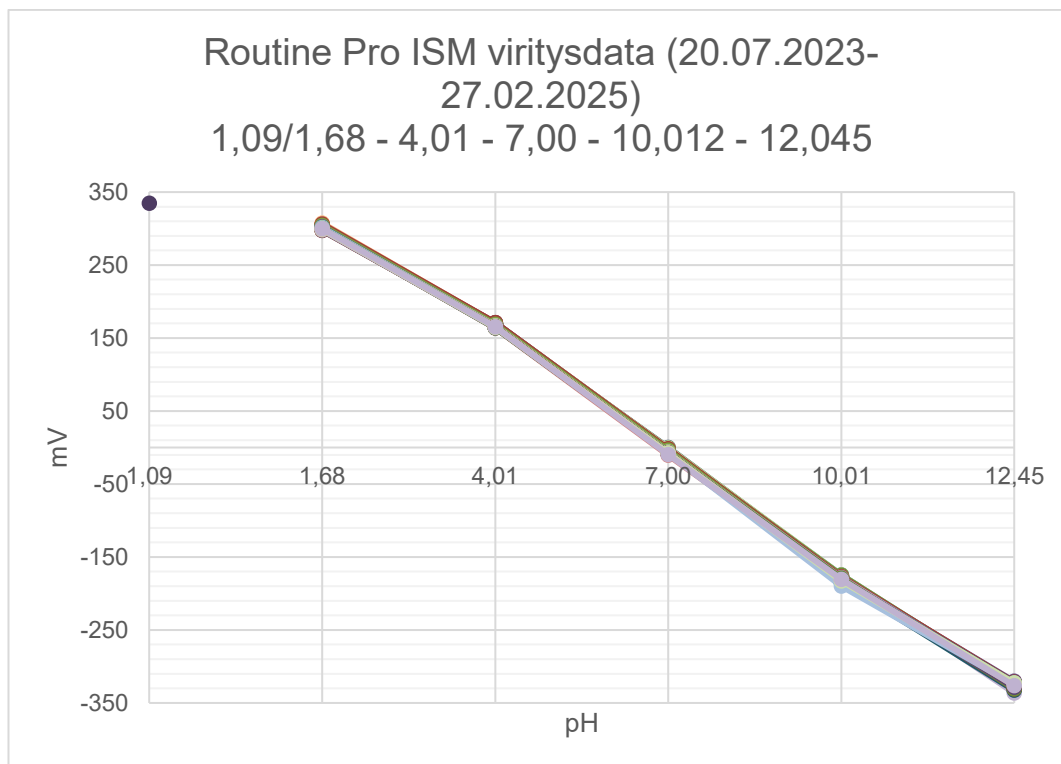
Tässä tarkasteltiin virityksiä Viscous Pro ISM- ja Routine Pro ISM-elektrodeilla yhdellä pH-mittarilla, jossa on käytössä nämä molemmat elektrodimallit.

Virityksdata on kerätty Viscous Pro ISM -elektrodimallilla aikavälillä 17.08.2023-06.03.2025 (kuva 3) ja Routine Pro ISM-elektrodimallilla aikavälillä 20.07.2023-27.02.2025 (kuva 4). Kuvissa esitetyt käyrät ovat mittaustulokset tuolta ajalta.

Tässä on tarkasteltu viittä eri pH-aluetta ja vastaavia potentiaalilukemia. Kertyneen datan pohjalta voidaan tarkastella elektrodien suorituskykyä sekä mahdollisia poikkeamia viritysprosessissa.



Kuva 3 Viscous Pro ISM -elektrodi virityksdata ajalla 17.08.2023-06.03.2025



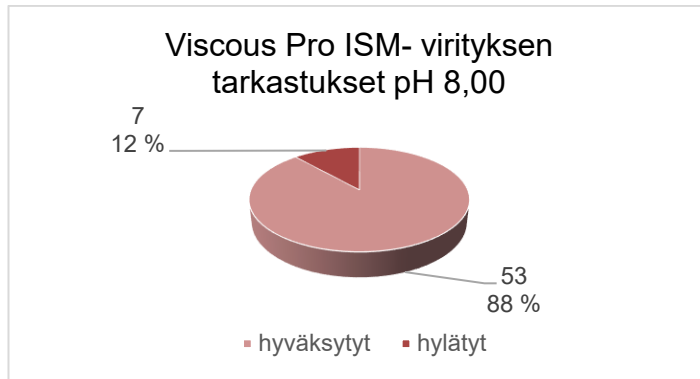
Kuva 4 Routine Pro ISM virityksdata ajalla 20.07.2023-27.02.2025.

Kuvaajien perusteella virityskäyrät noudattavat pääosin lineaarista trendiä, mutta molemmissa havaitaan lievää poikkeamaa. Erityisesti Viscous Pro ISM-elektrodilla suoritetuissa virityksissä havaitaan pH-alueen ääripäissä (alle pH 4 ja yli pH 10) lievää poikkeamaa suoraviivaisuudesta.

3.3.2 Virityksen tarkastus

Tässä tutkittiin kahden eri elektrodimallin virityksen tarkastusmittauksia yhdellä Viscous Pro ISM-elektrodilla sekä kolmella Routine Pro ISM-elektrodilla.

Viscous Pro ISM -elektrodimallilla suoritettiin ajalla 17.08.2023–06.03.2025 yhteensä 60 virityksen tarkastusmittausta pH-puskurilla 8,00, joista 53 (88 %) olivat raja-arvojen sisällä ja 7 (12 %) hylättiin poikkeamien vuoksi (kuva 5). Noin joka kymmenes mittausta ei täyttänyt vaatimuksia.



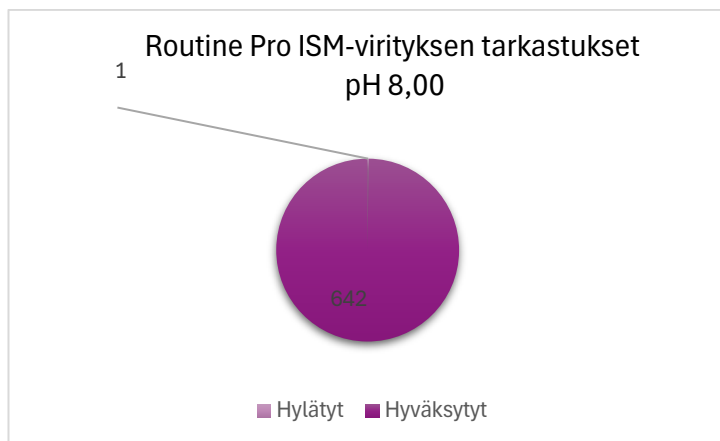
Kuva 5 Viscous Pro ISM-elektrodimallilla suoritettut virityksen tarkastukset pH 8,00 puskurilla ajalla 17.08.2023-06.03.2025

Samalla ajanjaksolla samalla elektrodimallilla tehtiin 86 tarkastusmittausta pH-puskurilla 5,00. Näistä 82 (95 %) olivat raja-arvojen sisällä, kun taas 4 (5 %) hylättiin poikkeamien vuoksi (kuva 6).



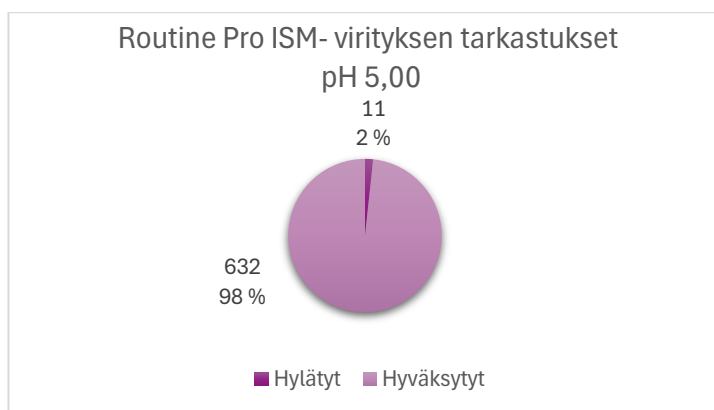
Kuva 6 Viscous Pro ISM-elektrodimallilla suoritettut virityksen tarkastukset pH 5,00 puskurilla ajalla 17.08.2023-06.03.2025

Routine Pro ISM -elektrodimallilla suoritettiin yhteensä 643 virityksen tarkastusmittausta pH 8,00 puskurilla aikavälillä 20.07.2023–27.02.2025. Näistä yksi oli hylätty. (Kuva 7)



Kuva 7 Routine Pro ISM-elektrodimallilla suoritettut virityksen tarkastukset pH 5,00 puskurilla ajalla 20.07.2023-27.02.2025

Samalla elektrodimallilla samalla aikavälillä suoritettiin pH 5,00 puskurilla 643 tarkastusmittausta joista 632 (98 %) oli raja-arvojen sisällä ja 11 (2 %) hylätty poikkeamien vuoksi. (Kuva 8)



Kuva 8 Routine Pro ISM-elektrodimallilla suoritettut virityksen tarkastukset pH 5,00 puskurilla ajalla 20.07.2023-27.02.2025

Vertailun perusteella Routine Pro ISM-elektrodi näyttää suoriutuvan virityksen tarkastuksesta tasaisemmin, sillä sen hylkäysprosentit ovat merkittävästi alhaisemmat verrattuna Viscous Pro ISM-elektrodiin. Erityisesti pH 8,00-puskurilla Viscous Pro ISM-elektrodin hylkäysprosentti on huomattavasti korkeampi, mikä voi viitata mahdollisiin ongelmiin virityksen tarkastuksessa.

4 Käytössä olevat pH-mittarit

Toimeksiantajan laadunvalvontalaboratoriossa on tällä hetkellä käytössä kolme pH-mittaria, jotka kaikki ovat Mettler Toledon laitteita. Kaksi niistä on mallia Mettler Seven Excellence S400 ja yksi mallia Mettler Seven Excellence S500.

Yrityksen toisten toimipisteiden laadunvalvontalaboratorioissa on käytössä myös Mettler Toledon laitteita, mallit Seven Compact S220 ja SevenMulti S40.

Mettler Toledon Seven Excellence S400 ja S500 ovat pH-mittareita, jotka on suunniteltu pH-mittauksiin laboratorioympäristöissä. Laite on yhteensopiva erilaisten elektrodien kanssa, mikä mahdollistaa laajan sovellusalueen erilaisissa pH-mittauksissa. (Mettler Toledo, n.d.)

Seven Compact S220 on laboratoriokäyttöön suunniteltu pH-mittari ja Mettler Toledo SevenMulti on laboratoriomittari, joka mahdollistaa pH:n, ionikonsentraation, johtokyvyn ja muiden elektrokemiallisten parametrien tarkan mittaamisen. (Mettler Tolero, 2009)

4.1 Mittauksen estäminen ennen virityksen suoritusta

Pakotetun päivittäistarkastuksen toteuttamiseen haastateltiin laitetoimittajaa joka toimii Suomessa Mettler Toledon jälleenmyyjänä.

Laitetoimittaja esitteli Seven Excellence -laitteiden asetuksen, joka on jo käytettävissä nykyisissä laitteissa eikä vaadi erillistä ohjelmistopäivitystä.

Asetus on nimeltään Usable Life, ja sen avulla voidaan määrittää, mitä tapahtuu, kun asetettu käyttöaika ylittyy. Vaihtoehtoina ovat "Warn" (varoitte) ja "Warn and Block" (varoitte ja estä käyttö).

Tämän jälkeen voidaan määrittää "Usable Life", joka määrittelee viritysvälin päivinä tai tunteina. Tämä asetus tulee näkyviin, kun "Monitoring Usable Life" -

toiminto on aktivoitu. Kun Warn-asetus on päällä, laite varoittaa vanhentuneesta virityksestä ja kun Warn and block- asetus on päällä, laite ei anna mitata näytteitä, mikäli viritys on vanhentunut.

Mettler Toledo SevenMulti S40 –mallin laitemanuaalissa on myös asetus jolla mittauksen pystyy estämään, mikäli viritystä ei ole suoritettu. Asetuksen nimi on ”Qualified Measurement only”. Asetuksen ollessa päällä laite estää mittauksen, jos ennalta määritelty aikaväli ylittyy. Kyseiselle laitteelle on myös mahdollista asettaa muistutus, jolloin laite antaa muistutuksen tietyn ajan kuluttua. Muistutus voidaan asettaa 1 – 1000 tunnin välille.

Mettler Toledo S220- laitemalliin voidaan asettaa muistutus virityksestä. Laitemanuaalista löytyy asetus ”Calibration Reminder”, joka päälle asetettuna muistuttaa virityksestä tietyn ajan kuluessa. Manuaalin mukaan laitteella ei kuitenkaan ole asetusta, jolla mittauksen pystyisi estämään mikäli viritystä ei ole suoritettu.

4.2 Virityksen automatisointi

Laitetoimittaja esitteli automaattiseen viritykseen liittyen InMotion-automaattisen näytteensyöttäjän, joka voidaan liittää nykyisiin SevenExcellence-laitteisiin.

InMotion-autosamplerit ovat yhteensopivia Mettler Toledon Excellence pH-mittareiden kanssa, minkä ansiosta sama näytteensyöttäjä voidaan yhdistää One Click -toiminnolla varustettuihin laitteisiin. Tämä helpottaa laboratoriotyöskentelyä ja mahdollistaa integroinnin olemassa oleviin SevenExcellence-laitteisiin. (Mettler Toledo, n.d.)

InMotion-autosampler ja Seven Excellence pH-mittarit voidaan liittää LabX-laboratoriosovellukseen, joka on Mettler Toledon kehittämä järjestelmä laboratoriolaitteiden hallintaan ja tiedonhallintaan. Ohjelmisto tukee prosessien automatisointia, voi vähentää manuaalisten virheiden riskiä ja varmistaa tiedoneheyden. (Mettler Toledo, n.d.)

LabX voidaan integroida muihin järjestelmiin, kuten LIMS:iin, mikä tehostaa tiedonhallintaa ja prosessien standardointia. Sen avulla laboratorioympäristössä voidaan siirtyä paperittomaan työskentelyyn, mikä vähentää materiaalien kulutusta ja parantaa prosessien toistettavuutta. (Mettler Toledo, n.d.)

S220 – ja SevenMulti- malleihin ei ole mahdollista yhdistää kyseistä näytteensyöttäjää eikä LabX sovellusta.



Kuva 9 InMotion-autosampler (Shinde, 2025)

5 Vaihtoehtoiset laitteet ja menetelmät

Laitetoimittaja esitteli myös toisen laitemallin, Mettler Toledo SevenDirect SD20 pH-mittarin.

Mettler Toledo SevenDirect SD20 on laboratoriokäyttöön suunniteltu pH-mittari. Laitteeseen ei kuitenkaan voi liittää InMotion- autosampleria. (Mettler Toledo, n.d.)

Tässä laitteessa oleva asetus on nimeltään Calibration Expiry Action, ja sen avulla voidaan määrittää, mitä tapahtuu, kun virityksen voimassaoloaika ylittyy. (Mettler Toledo, 2022)

Vaihtoehtoina ovat:

Warn (varoitusta) jolloin laite antaa varoituksen, kun mittauksessa käytetään anturia, jonka viritys on vanhentunut. Mittauksia voidaan kuitenkin edelleen suorittaa kyseisellä anturilla. (Mettler Toledo, 2022)

Warn and Block (varoitusta ja estä käyttö) jolloin laite antaa varoituksen, kun mittauksessa käytetään anturia, jonka viritys on vanhentunut. Lisäksi mittauksia ei voi suorittaa kyseisellä anturilla. (Mettler Toledo, 2022)

Tämän jälkeen voidaan määrittää väli, joka määrittelee virityksen voimassaolon tunti- (1–9999 tuntia) tai päiväkohtaisesti (1–400 päivää). Tämä asetus tulee näkyviin, kun Calibration Reminder -toiminto on aktivoitu laitteen asetuspolussa Menu > Settings > Analysis settings > Calibration expiry action. (Mettler Toledo, 2022)

Opinnäytetyössä selvitettiin millaisia laitteita on toisella laitetoimittajalla. Thermo Scientific Orion Pro Star -sarjaan, kuuluu useita eri malleja erilaisiin mittaustarpeisiin. Sarjan laitteet soveltuvat muun muassa pH-, johtokyky-, ionikonsentraatio- ja liuenneen hapen mittauksiin. Saatavilla on myös moniparametrimalleja, joilla voi suorittaa useita analyysejä yhdellä laitteella. (Thermo Scientific, n.d.).

Laitetoimittajan mukaan ProStar-laitteelle on mahdollista asettaa asetus, joka muistuttaa virityksen vanhenemisesta tietyn ajan kuluttua ja ilmoittaa tästä näytöllä. Mikäli käyttäjä jatkaa mittaamista, laitteen järjestelmä tallentaa mittausarvon yhteyteen edellisen virityksen päivämäärän ja ajan. Mittalaite ei kuitenkaan estä mittaamista, vaikka viritys olisi vanhentunut. Tämän valmistajan laitteille ei myöskään ollut tarjolla automaattista viritysmahdollisuutta.

6 Elektrodit

Toimeksiantajan laadunvalvontalaboratoriossa on käytössä Mettler Toledo Viscous Pro-ISM ja Routine Pro-ISM -elektrodit.

Viscous PRO-ISM ja Routine Pro-ISM ovat molemmat lasirunkoisia yhdistelmäelektrodeja, joissa on integroitu lämpötila-anturi. Integroitu lämpötila-anturi takaa, että mittaus tapahtuu oikealla lämpötilakompensaatiolla. (Mettler Toledo, 2016)

Näissä elektrodeissa on ISM- ominaisuus, eli intelligent sensor management (älykäs anturien hallinta). Tämä mahdollistaa anturin automaattisen tunnistamisen ja tietojen siirron mittalaitteeseen. Järjestelmä tallentaa jopa viisi viimeisintä viritystä, mahdollistaa tietojen varmuuskopioinnin ja siirron tietokoneelle sekä seuraa anturin lämpötilahistoriaa. (Mettler Toledo, 2016)

Viscous Pro-ISM elektrodi on suunniteltu viskooseille näytteille. Tässä elektrodissa on SteadyForce™-referenssijärjestelmä, joka on paineistettu estämään nesteliitoskohtaa tukkeutumasta. (Mettler Toledo, 2016)

Routine Pro-ISM taas puolestaan on suunniteltu yleisiin laboratoriotarkoituksiin ja on nopea ja erittäin kemikaalinkestävä. Kestävä HA-kalvolasi on suunniteltu käytettäväksi korkeissa pH-arvoissa ja alkaalivirhe on pieni. (Mettler Toledo, 2016)

Laboratoriossa on käytössä yhteensä kolme pH-mittaria, joissa on Routine-elektrodi. Lisäksi yhdellä pH-mittarilla on käytössä myös Viscous Pro -elektrodi.

6.1 Elektrodin valinta

Parhaiden mahdollisten pH-mittausten saavuttamiseksi on tärkeää valita oikeanlainen pH-elektrodi. Sopivan elektrodin valinnassa on tärkeää ottaa huomioon näytteen kemiallinen koostumus, homogeenisuus, lämpötila, pH-alue ja astian koko. Erityisesti vedettömille, matalan johtavuuden, proteiinipitoisille ja

viskooseille näytteille tarvitaan erikoiselektrodeja, sillä yleiskäyttöiset lasielektrodit voivat olla alttiita mittausvirheille näissä olosuhteissa. (GVDA Instrument, 2017)

pH-elektrodin vasteaika ja mittaustarkkuus voivat vaihdella. Esimerkiksi äärimmäiset pH-arvot (korkea ja matala pH), hyvin matalat tai korkeat lämpötilat sekä matalan johtavuuden näytteet, joissa on alhainen ionivahvuus voivat hidastaa mittausten tekemistä verrattuna neutraalin pH:n ja korkeampaa johtavuutta omaavien vesiliuosten, joissa on suuri kokonais ionivahvuus ja pH-arvo lähellä neutraalia, mittaamiseen huoneenlämmössä. (GVDA Instrument, 2017).

Vääränlaisen elektrodin käyttö voi johtaa epätarkkoihin tai epävakaisiin mittaustuloksiin. Se voi myös nopeuttaa elektrodin kulumista tai vaurioitumista ja aiheuttaa kalvon tukkeutumista. (GVDA Instrument, 2017)

Elektrodin käyttöään pidentämiseksi on tärkeää valita oikea elektrodityyppi näytteelle ja huoltaa sitä ohjeistusten mukaisesti. (GVDA Instrument, 2017.)

6.2 Yleistä elektrodien ylläpidosta ja elektrodin käyttöikä

Säännöllinen huolto on erittäin tärkeää minkä tahansa pH-elektrodin käyttöään pidentämiseksi. Nestemäistä elektrolyyttiä sisältävät elektrodit tarvitsevat elektrolyytin lisäystä säännöllisesti, kun sen taso uhkaa laskea näyteliuoksen tason alapuolelle. Näin vältetään näytteen takaisinvirtaus elektrodiin. Koko referenssielektrolyytti tulisi myös vaihtaa säännöllisesti, esimerkiksi kerran kuukaudessa. Tämä varmistaa sen, että elektrolyytti on tuoretta eikä kiteytymistä tapahdu, vaikka avoimen täyttöaukon kautta tapahtuisi haihtumista mittauksen aikana. (Mettler Toledo, 2016)

pH-elektrodeja tulisi aina säilyttää vesipitoisissa ja ionipitoisissa liuoksissa. Tämä varmistaa, että pH-herkän geelikerroksen, joka muodostuu pH-lasikalvoon, kosteus ja ionipitoisuus säilyvät. Tämä on välttämätöntä, jotta lasikalvo voi reagoida luotettavasti pH-arvon mukaisesti. (Mettler Toledo, 2016)

Mittauksien välillä, tai silloin, kun elektrodi ei käytetä lyhyiden aikojen aikana, elektrodi on parasta säilyttää elektrodin sisäliuoksessa (esim. 3 mol/l KCl) tai pH 4- tai pH 7- puskuriliuoksessa. (Mettler Toledo, 2016)

Pitkäaikaista säilytystä varten elektrodin säilytyskorkki tulisi olla täytettynä elektrodin sisäliuoksella. Täyttöaukon tulisi olla suljettu, jotta vältetään elektrodin sisäliuoksen haihtumista. Haihtuminen voi aiheuttaa kiteiden muodostumista elektrodin sisällä ja nesteliitoksessa. Elektrodi ei saa säilyttää kuivana tai vedessä, sillä tämä vaikuttaa pH-herkkään lasikalvoon ja lyhentää elektrodin käyttöikä. (Mettler Toledo, 2016)

Vaikka elektrodi olisi huollettu, säilytetty ja puhdistettu oikein, se voi silti alkaa toimia huonosti. Näissä tapauksissa voi olla mahdollista regeneroida pH-herkkä lasikalvo ja palauttaa elektrodin aiempi suorituskky käyttämällä ammoniumbifluoridi regenerointiliuosta. Liuoksena laimea fluorivetyhappoliuos syövyttää pois erittäin ohuen kerroksen lasikalvosta paljastaen uuden pinta-alan. (Mettler Toledo, 2016)

Oikein käytetyn, säilötyn ja puhdistetun elektrodin oletettu käyttöikä on yhdestä kolmeen vuotta. Elektrodin käyttöikä lyhentäviä tekijöitä ovat korkeat lämpötilat ja mittaukset äärimmäisissä pH-arvoissa. (Mettler Toledo, 2016)

6.3 Toimeksiantajan ylläpito-ohjeistus

Elektrodeille suoritetaan kuukausittain määräaikaistyönä sisä- ja säilytysliuoksen vaihto (3 M KCl) sekä puhtauden tarkastus. Jokaisena käyttöpäivänä käyttäjä tarkistaa elektrodin sisä- ja säilytysliuoksen ja lisää niitä tarvittaessa.

Elektrodi puhdistetaan jokaisena käyttöpäivänä käytön jälkeen laboratoriovedellä. Tarvittaessa elektrodin puhdistukseen voi käyttää vesiliukoista liuotinta, joka on huuhdottavissa pois laboratoriovedellä. Rasvat voi puhdistaa elektrodista alkoholilla, asetonilla tai saippuoliuoksella. Mikäli

elektrodi puhdistetaan muulla kuin laboratoriovedellä, tulee virityksen tarkastus suorittaa ennen käyttöä.

Elektroditoimittajan ja toimeksiantajan ylläpito-ohjeistuksissa ei ole merkittävää eroa. Elektroditoimittajan ohjeet ovat yleisluontoisemmat ja keskittyvät pitkän aikavälin ylläpitoon kun taas toimeksiantajan ohjeistus on käytännönläheisempi ja sisältää tarkemmat päivittäiset rutiinit ja puhdistusohjeet.

6.3.1 Liuoselektrodin elvyttäminen

Elektrodin slope-arvon tai offset-arvon äkillisesti muututtua tai elektrodin vasteen hidastuessa tai muuttuessa epätarkaksi, voidaan kokeilla elektrodin elvyttämistä. Membraani puhdistetaan alkoholilla, asetonilla tai saippualliuoksella ja tämän jälkeen huuhdotaan laboratoriovedellä. Elektrodin pää upotetaan 0,1 M HCl:ään useammaksi tunniksi tai esimerkiksi yön yli. Tämän upotuksen jälkeen elektrodia elvytetään yön yli 3 M KCl:ssa. Mikäli näistä huolimatta tulos ei parane, elektrodi on syytä vaihtaa uuteen.

6.3.2 Elektrodin tehopesu (Viscous Pro)

Vuorokausi ennen geelituotteiden mittausta suoritetaan Viscous Pro- elektrodille tehopesu. Mikäli edellisenä päivänä elektrodilla on mitattu geelituotteita, ei tehopesu ole välttämätöntä suorittaa.

Tehopesussa käytetään sekä etanolia että asetonia. Elektrodi upotetaan kärjestä (2-3 cm) etanoliin ja heilutetaan noin 10 sekuntia. Sama toistetaan asetonilla sekä vielä kerran etanolilla jonka jälkeen elektrodi huuhdotaan laboratoriovedellä. Elektrodin annetaan seistä vielä 0,1 M HCl-liuoksessa yön yli. Seuraavana päivänä elektrodi siirretään säilytysliuokseen (3 M KCl) ja annetaan sen seistä säilytysliuoksessa vähintään tunnin ajan ennen elektrodin viritystä.

6.4 Elektrodin vaihto ja elinikä

6.4.1 Elektrodin vaihto määräaikaistyönä

Toimeksiantajan ohjeistuksen mukaisesti elektrodin kelpoisuusaika on yksi vuosi. Elektrodit vaihdetaan määräaikaistyönä vuosittain ja vaihto hallitaan SAP-järjestelmässä.

Elektrodiä ei suositella säilytettävän yli kuutta kuukautta ennen vaihtoa, sillä se vanhenee säilytyksen aikana. Laitteen vastuuhenkilö tilaa uudet elektrodit noin 2–3 kuukautta ennen suunniteltua vaihtoa.

Elektrodin vaihdon jälkeen validointi- ja kalibrointiosaston edustaja kalibroi lämpötila-anturin ennen elektrodin viritystä ja käyttöönottoa. Haastatellun validointi- ja kalibrointiosaston edustajan mukaan kalibrointi kestää noin 10–30 minuuttia.

Suunniteltu elektrodin vaihto aiheuttaa käyttökatkon, joka kattaa vaihdon, lämpötila-anturin kalibroinnin ja virityksen. Kun viritys täyttää vaatimukset, elektrodi voidaan ottaa käyttöön.

6.4.2 Elektrodin vaihto vikaantuessa

Elektrodi voi vikaantua ennenaikaisesti. Tällöin, vaikka elektrodiin sovellettaisiin valmistajan ylläpito-ohjeistuksessa suositeltuja huoltotoimenpiteitä, kuten puhdistusta, viritystä tai säilytysolosuhteiden tarkistamista, se ei välttämättä palaudu toimintaansa. Mikäli ylläpito-ohjeiden mukaiset toimenpiteet eivät riitä palauttamaan elektrodin suorituskykyä, on suositeltavaa vaihtaa elektrodi uuteen. Tällöin varmistetaan mittaustarkkuuden säilyminen ja laboratorioanalyysien luotettavuus.

Hyvin hoidettuina ja puhtaissa vesipohjaisissa näytteissä käytettyinä elektrodit kestävät yleensä 1–3 vuotta. Käyttöikään vaikuttavat kuitenkin myös muut

tekijät, kuten tiheä käyttö, äärimmäiset pH-arvot (korkea ja matala pH) ja korkeat lämpötilat. (Mettler Toledo, 2017)

Yleisin merkki elektrodin kulumisesta on kulmakertoimen pieneneminen. Elektrodin vikaantumisesta voi kertoa myös esimerkiksi epätarkka tai hidas vaste, epävakaat lukemat ja asteikon ulkopuoliset arvot. (Mettler Toledo, 2017)

Toimeksiantaja ohjeistaa, että offset-arvon ollessa hyvin suuri (± 35 mV), elektrodi on todennäköisesti viallinen ja tulee vaihtaa.

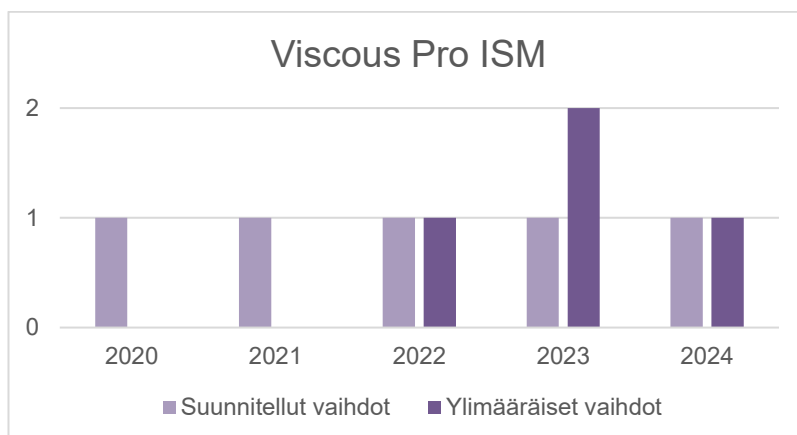
Kun elektrodi antaa viitteitä hajoamisesta, vastuuhenkilö tilaa elektrodin mikäli niitä ei ole varalla. Elektrodin toimitusaika on noin 1-4 viikkoa. Kun elektrodi saapuu, se vaihdetaan ja kalibroidaan validointi- ja kalibroitiosastolla kuten suunnitellussakin vaihdossa. Elektrodi voidaan ottaa käyttöön kun se täyttää vaatimukset.

Mikäli elektrodi vikaantuu niin, ettei sitä voi enää käyttää, asetetaan kyseinen elektrodi käyttökieltoon. Työssä tarkasteltiin elektrodin vikaantumisesta johtuvia käyttökieltoja ajalla 04/2020 – 12/2024 ja tuona aikana elektrodeille oli vikaantumisen vuoksi asetettu kaksi kertaa käyttökielto. Käyttökieltojen kestot olivat 16 ja 17 päivää.

6.5 Elektrodien vaihdot vuosittain

Elektrodien suunniteltuja ja ylimääräisiä vaihtoja tarkasteltiin vuosilta 2020-2024. Tarkastelun kohteena ovat Viscous Pro ISM-elektrodi (kuva 8) ja Routine Pro ISM-elektrodi (kuva 9). Molemmille on laadittu erillinen pylväskaavio.

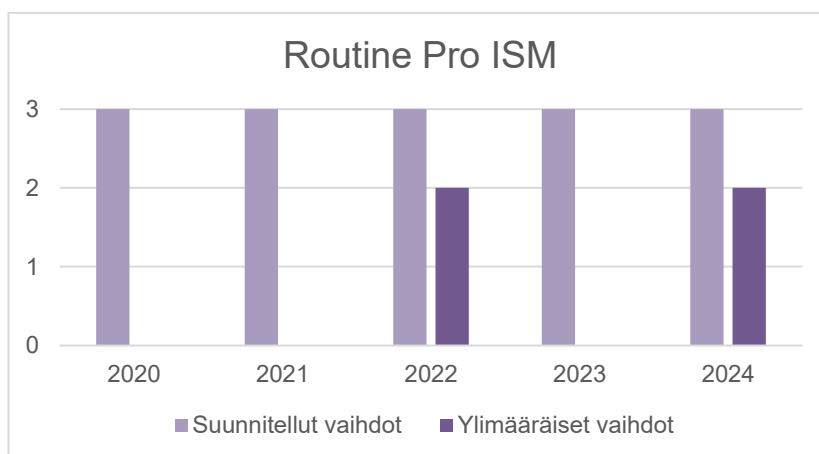
Oheiset kaaviot esittävät eri elektrodimallien vaihdot vuosittain. Jokaisessa kaaviossa on esitetty sekä suunniteltujen vaihtojen määrä että ylimääräisten vaihtojen määrä. Ylimääräisten vaihtojen määrä vaihtelee eri vuosina ja eri elektrodimalleilla. Kaavioista voidaan havaita, että suunnitellut vaihdot ovat pysyneet tasaisina kaikilla malleilla, mikä osoittaa huoltosuunnitelman johdonmukaisuutta.



Kuva 10 Viscous Pro ISM vaihdot vuosina 2020-2024

03/2022 – Vaihdon syystä ei löytynyt tietoa.

01/2023, 02/2023, 10/2024 – Elektrodi ei täytä vaatimuksia virityksen tarkastuksessa pH 8,0 puskurilla.



Kuva 11 Routine Pro ISM vaihdot vuosina 2020-2024

01/2022- Vaihdon syystä ei löytynyt tietoa.

07/2022- Elektrodi ei täytä vaatimuksia virityksen tarkastuksessa pH 10,012 ja pH 4,01 puskureilla.

06/2024 - Vaihto johtuu tapauksesta, jossa elektrodi vaihdettiin alun perin suunnitellusti ennakkohuoltotyönä. Vaihdon jälkeen havaittiin, ettei se täytä virityksen vaatimuksia. Tämän vuoksi elektrodi asetettiin käyttökieltoon, suoritettiin pesu ja sisäliuoksen vaihto, mutta ongelma ei ratkennut. Lopulta elektrodi vaihdettiin uuteen. Elektrodi oli todennäköisesti viallinen jo alun perin.

11/2024 – Elektrodi ei täytä vaatimuksia virityksen tarkastuksessa pH 5,0 puskurilla

7 Kustannusten ja työajan säästö

7.1 pH-mittareiden käytön analyysi ja työajan säästämahdollisuus automaattisen virityksen avulla

Opinnäytetyössä tehdyn selvityksen perusteella pH-mittareita käytetään säännöllisesti läpi vuoden, ja niiden käyttömäärät vaihtelevat kuukausittain. Mittareiden käyttö vaatii päivittäisen virityksen, joka suoritetaan jokaisena käyttöpäivänä. Tällä hetkellä viritys tehdään manuaalisesti, ja sen suorittaminen kestää keskimäärin 30 minuuttia.

Käyttöpäivien perusteella voidaan arvioida, kuinka paljon työaikaa kuluu virityksiin vuositasolla. Vuoden 2024 aikana kolme pH-mittaria oli viritetty 448 kertaa. Voidaan siis laskea seuraavasti:

Manuaalinen viritysaika kolmelle mitarille
 $448 \times 30 \text{ min} = 13\,440 \text{ minuuttia (224 tuntia)}$

Säästöt eri skenaarioissa

1. Jos automaattisen virityksen avulla manuaalinen työaika on 10 minuuttia viritystä kohti:

Uusi työaika $448 \times 10 = 4\,480 \text{ minuuttia (74,7 tuntia)}$
Säästetty aika $224 - 74,7 = 149,3 \text{ tuntia}$

2. Jos automaattisen virityksen avulla manuaalinen työaika on 20 minuuttia viritystä kohti:

Uusi työaika: $448 \times 20 = 8\,960 \text{ minuuttia (149,3 tuntia)}$
Säästetty aika $224 - 149,3 = 74,7 \text{ tuntia}$

Näiden laskelmien perusteella voidaan arvioida, että automaattisen virityksen avulla voitaisiin vapauttaa määrä työaikaa muihin tehtäviin. Tarkempi säästö riippuu siitä, kuinka nopeasti automaattinen viritys voidaan suorittaa.

Jos automaattisen virityksen avulla käyttäjän työaika tarvietaan 10 minuuttia kuhunkin viritykseen, säästää tämä vuodessa 149,3 tuntia käyttäjän työaika. Vastaavasti jos automaattisen virityksen avulla käyttäjän työaika tarvietaan 20 minuuttia, säästetään käyttäjän työaika 74,7 tuntia vuodessa.

Tarkastellaan seuraavaksi automaattisen virityksen vaikutusta työajan käyttöön, mikäli automaattiseen viritykseen manuaalista työaika tarvittaisiin 10 minuuttia.

Yhden henkilön vuotuinen työaika voidaan laskea seuraavasti:

$$(52-5) \text{ viikkoa} \times 37,5 \text{ h/vko} = 1762,5 \text{ h/vuosi}$$

Tämä laskelma huomioi 52-viikkoisen vuoden, josta on vähennetty viiden viikon lomajakso sekä viikoittaisen työajan 37,5 tuntia.

Automaattinen viritys vähentää käyttäjän tarvetta osallistua työprosessiin, jolloin manuaalisen virityksen sijaan käyttäjä viritykseen käyttää vain 10 minuuttia.

Tämä säästää vuodessa 149,3 tuntia työaika.

Suhteellinen säästö koko vuosityöaikaan nähden:

$$(149,3/1762,5) \times 100 \% \approx 8,47 \%$$

Laskelmat osoittavat, että automaattinen viritys voi vähentää manuaaliseen työhön kuluvaa aikaa 149,3 tunnilla vuodessa, mikä vastaa noin 8,47 %:a vuotuisesta työajasta ja vastaa noin neljää työviikkoa vuodessa.

Säästetty aika voi mahdollistaa resurssien vapauttamisen muihin tehtäviin.

Toisaalta on hyvä pohtia, onko 8,47 %:n säästö riittävä automatisoinnin toteuttamiseen.

7.2 Laitteiden hinnat ja hintavertailu

Laiteinvestointeihin liittyvät kustannukset vaihtelevat laitemallin ja lisävarusteiden mukaan, ja ne tulee ottaa huomioon hankintaa suunniteltaessa.

InMotion Autosampler, joka on yhteensopiva S400- ja S500-mallien kanssa, maksaa noin 20 000 euroa. Tämän investoinnin avulla voidaan parantaa

automaatiota ja vapauttaa käyttäjän työaikaa, mikä voi osaltaan lisätä työprosessin tehokkuutta.

SD20-pH-mittari maksaa noin 1 100 euroa, mikä tekee siitä kustannustehokkaan vaihtoehdon verrattuna edistyneempiin malleihin.

S400- ja S500-mallien hinnat ovat noin 2 800 euroa, ja ne tarjoavat enemmän ominaisuuksia, kuten mahdollisuuden liittää useampia elektrodeja ja tukea automaatiota, kuten InMotion-autosampleri.

LabX-sovellus on lisäosa, joka voi parantaa tiedonhallintaa ja analytiikkaa. LabX:n kustannukset riippuvat siitä, liitetäänkö se olemassa olevaan järjestelmään vai hankitaanko täysin uusi järjestelmä. Mikäli LabX liitetään olemassa olevaan järjestelmään, siihen liittyy lisenssi, jonka hinta on noin 1 000 euroa. Lisäksi kvalifointidokumentaation kustannus on noin 1 000 euroa ja kvalifointityö maksaa noin 2 200 euroa. On tärkeää huomioida, että ennen LabX:n liittämistä laite itsessään täytyy myös olla kvalifioitu. Jos valitaan täysin uusi järjestelmä, sen hinta on noin 25 000 euroa.

7.3 Kustannus- ja työaikasäästöt

Tässä tarkastelussa arvioitiin pH-elektrodien vaihtovälin pidentämisen vaikutuksia ja kustannuksiin ja työaikaan viiden vuoden ajanjaksolla. Nykyisin elektrodit vaihdetaan 12 kuukauden välein, mutta tarkastelin mahdollisuutta pidentää vaihtoväli 18 kuukauteen.

Viiden vuoden ajanjaksolla nykyinen vaihtoväli (12 kk) edellyttää viittä vaihtoa, kun taas pidempi vaihtoväli (18 kk) tarkoittaisi kolmea vaihtoa.

Taulukko 1 Elektrodien kustannussäästöt viiden vuoden ajalla

Elektrodi	Määrä per vaihto	Hinta per kpl	Kustannus 5 vuodessa (12 kk välein)	Kustannus 5 vuodessa (18 kk välein)	Säästö 5 vuodessa

Viscous Pro ISM (1 kpl)	1 kpl	459 €	2 295 €	1 377 €	918 €
Routine Pro ISM (3 kpl)	3 kpl	274 €	4 110 €	2 466 €	1 644 €
Yhteensä	-	-	6 405 €	3 843 €	2 562 €

Vuosittainen elektrodien vaihto kolmelle laitteelle edellyttää neljän lämpötila-anturin kalibrointia. Yksi kalibrointi kestää haastattelun perusteella 10-30 minuuttia. Tulokset on laskettu olettaen, että kalibrointi kestää 30 minuuttia.

Taulukko 2 Kalibroijan työajansäästö viiden vuoden ajalla

Elektrodit per vaihto	Aika per elektrodi	Kokonaisaika per vaihto	Työaika 5 vuodessa (12 kk vaihtoväli)	Työaika 5 vuodessa (18 kk vaihtoväli)	Säästetty työaika
4 kpl	30 min	2 h	10 h	6 h	4 h

Elektrodien vaihtovälin pidentäminen 12 kuukaudesta 18 kuukauteen tuo 2 562 euron säästön viidessä vuodessa ja vähentää kalibroijan työaikaa 4 tuntia.

8 Yhteenveto

Opinnäytetyön tavoitteena oli optimoida pH-mittarin viritykseen, elektrodien ylläpitoon ja vaihtofrekvenssiin liittyviä prosesseja vähentämällä laboratoriovirheitä, vapauttamalla työntekijöiden työaika ja kehittämällä viritysmenetelmiä. Tavoitteena oli myös tutkia mahdollisuuksia pidentää elektrodien vaihtofrekvenssiä.

Työssä havaittiin, että Seven Excellence S400/S500 sekä SevenMulti -malleihin voidaan lisätä asetus, joka estää mittauksen, jos virityksestä on kulunut tietty aika. Mettler Toledo S220- malliin tämä ei ole mahdollista, mutta kaikkiin malleihin voidaan asettaa asetus, joka muistuttaa virityksestä tietyn aikavälin kuluessa.

Tarkasteltiin myös Mettler Toledo InMotion -autosamplerin käyttöä, joka voisi automatisoida virityksen. Automaattisen virityksen avulla voitaisiin säästää käyttäjien työaika.

Viritysdatan perusteella pohdittiin mahdollisuutta siirtyä lineaarisesta virityksestä segmentoituun viritykseen, mikä voisi helpottaa virityksen tarkastamista. Kuvaajista (kuva 3 ja kuva 4) voidaan havaita, että kuvaajissa on lievää poikkeamaa suoraviivaisuudesta. Tarkemman tuloksen saamiseksi data tulisi pilkkoa osiin ja tarkastaa, mitkä voisivat olla segmenttien raja-pH:t.

Elektrodien elinikä toimittajan ohjeistuksen mukaan on oikeaoppisesti huollettuna ja säilöttynä 1–3 vuotta, mikä tukee pidennettyä vaihtoväliä. Elektroditoimittajan ja toimeksiantajan ylläpito-ohjeistus ei eronnut merkittävästi.

Vaihtovälin pidentämisellä voidaan saavuttaa hieman kustannus- ja työaikasäästöjä. Kustannussäästö viidessä vuodessa on yhteensä 2 562 €, mikä vastaa noin 40 %:n säästöä nykyisiin kustannuksiin verrattuna. Työaikasäästöä kalibroijan osalta saavutetaan 4 h viiden vuoden ajalla.

Elektrodien vaihtovälin pidentäminen sisältää kuitenkin sen riskin, että elektrodi rikkoutuu ennenaikaisesti, mikä voi johtaa kyseisen elektrodin käyttökiellolle. Mikäli varalla ei ole ylimääräisiä elektrodeja, uuden elektrodin tilaaminen ja kalibrointiajan sopiminen voivat viivästyttää vaihtoa, mikä saattaa häiritä toimintaa.

Tarkastelussa havaittiin, että elektrodin vikaantuminen on aiheuttanut käyttökiellon elektrodille 04/2020 – 12/2024 ajanjaksolla kaksi kertaa. Käyttökieltojen kestot olivat 16 ja 17 päivää.

Lähteet

Apure Instrument. 2024. *Ion Selective Electrode Principle*. Viitattu 18.2.2025. Saatavilla: <https://apureinstrument.com/blogs/ion-selective-electrode-principle/>

Bluelab. n.d. What is ATC? Viitattu 27.01.2025. Saatavilla: <https://support.bluelab.com/hc/en-us/articles/203695600-what-is-atc->

Boqu Instrument 2024, The Role of Industrial pH Meters in Quality Control Processes. Viitattu 27.01.2025. Saatavilla: <https://www.boquinstrument.com/a-news-the-role-of-industrial-ph-meters-in-quality-control-processes.html>

Chan, CC, Lee, YC, Lam, H, & Zhang, X (eds) 2004, Analytical Method Validation and Instrument Performance Verification, John Wiley & Sons, Incorporated, Newark. Viitattu 06.01.2025. Saatavilla: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/turkuamk-ebooks/detail.action?docID=468676>.

Clifton, J. 2024, Understanding pH levels in chemistry, ReAgent. Viitattu 10.01.2025. Saatavilla: <https://www.reagent.co.uk/blog/who-invented-the-ph-scale-in-chemistry/>

Cole-Parmer. 2018. Temperature Compensation for pH Instruments. Viitattu 27.01.2025. Saatavilla: [coleparmer.com/tech-article/temperature-compensation-for-ph-instruments](https://www.coleparmer.com/tech-article/temperature-compensation-for-ph-instruments)

Gaskatel. 2025. Principles of the pH-value measurement with hydrogen electrodes. Viitattu 01.04.2025. Saatavilla: [Principles of the pH-value measurement with hydrogen electrodes - Gaskatel](https://www.gaskatel.com/principles-of-the-ph-value-measurement-with-hydrogen-electrodes)

Gschwind, S. 2020. FAQ: All about pH calibration. Viitattu 30.01.2025. Saatavilla: <https://metrohm.blog/2020/05/04/faq-ph-calibration/>

GVDA Instrument 2017. *pH electrode frequently asked questions*. Viitattu 18.02.2025 Saatavilla: <https://fi.gvda-instrument.com/info/ph-electrode-frequently-asked-questions-96391161.html>

Hanna Instruments. n.d. Calculating a pH Slope Percentage. Viitattu 30.01.2025. Saatavilla: https://www.hannainst.com/hubfs/006-finished-content/pH_Guides/calculating-a-ph-slope-percentage--hanna-instruments.pdf

Mettler Toledo 2016. pH-theory Guide. Viitattu 24.01.2025
Saatavilla: <https://www.mt.com/int/en/home/library/guides/lab-analytical-instruments/pH-Theory-Guide.html>

Mettler Toledo. 2017. pH-mittauksesta seitsemän yleisintä kysymystä. Viitattu 10.02.2025. Saatavilla: [7-yleisinta-kysymysta-pHn-mittauksesta.pdf](#)

Mettler Toledo, 2022. 1030 SD20 Reference Manual. Viitattu 26.02.2025.
Saatavilla: Buch-Holm https://www.buch-holm.dk/product/attachment/4684936/00a647d6-667b-4cf4-bf48-a4bcee538559_1030_SD20_ReferenceManual_EN_A.pdf

Mettler Toledo n.d. InMotion autosamplers. Viitattu 20.02.2025. Saatavilla: [InMotion™ Autosamplers - Overview - METTLER TOLEDO](#)

Mettler Toledo. 2009. Simple and Accurate Measurements For Results at your Fingertips. Viitattu 26.03.2025.
Saatavilla: [51725133 Seven Bench Broch e.pdf](#)

Opetushallitus. n.d. Laboratorioanalyysit, potentiometria. Viitattu 27.03.2025.
Saatavilla: [Analyysimenetelmät 6.2. Potentiometria](#)

Understanding pH Electrodes: A Comprehensive Guide. Sensorex, 2023.
Viitattu 11.01.2025. Saatavilla: [Understanding pH Electrodes: A Comprehensive Guide - Sensorex Liquid Analysis Technology](#)

Shinde, N. 2025. Advantages of automated pH measurement, GlobalSpec Insights. Viitattu 16.02.2025. Saatavilla:

<https://insights.globalspec.com/article/23422/advantages-of-automated-ph-measurement>

Solunetti, 2006. Viitattu 09.01.2025. Saatavilla: [solunetti: pH- mittari](#)

Szczepocka-Kus, K. .2024. 3-point calibration for pH measurements. How do you choose calibration points?, Mettler Toledo, 23 February. Viitattu 11.03.2025. Saatavilla: [3-point calibration for pH measurements. How do you choose calibration points? | GlobalSpec](#)

Thermo Scientific, n.d. Viitattu 18.03.2025. Saatavilla: [Brochure-OrionProStarBenchMeters-SPREADS.pdf](#)