

Tampereen ammattikorkeakoulu
Sähkötekniikan koulutusohjelma
Automaatiotekniikka
Mari Onkamo

Opinnäytetyö

pH:n mittaukset prosessiteollisuudessa

Työn ohjaaja
Työn tilaaja
Tampere 10/2010

Diplomi-insinööri Mikko Numminen
Tampereen ammattikorkeakoulu

Tekijä	Onkamo, Mari
Työn nimi	pH:n mittaukset prosessiteollisuudessa
Sivumäärä	35 sivua
Valmistumisaika	Lokakuu 2010
Työn ohjaaja	Diplomi-insinööri Mikko Numminen
Työn tilaaja	Tampereen ammattikorkeakoulu

Tiivistelmä

Tämä opinnäytetyö käsittelee pH-mittauksia prosessiteollisuudessa. Työ käsittelee pH:n teoriaa sekä eri mittaustapoja.

Työn tarkoituksena oli koota kattava tietopaketti prosessiteollisuuden pH:n mittauksista samoihin kansiin.

Opinnäytetyö tehtiin Tampereen ammattikorkeakoululle. Työtä voidaan käyttää opetustarkoitukseen.

Työ on koottu yhteen kirjoista, internetistä, lehtikirjoituksista, valmistajien esitteistä sekä omista käytännön kokemuksista.

Lukija saa kokonaiskuvan mitä pH: mittaus tarkoittaa ja miten se teoriassa toteutetaan prosessiteollisuudessa.

Writer	Onkamo Mari
Thesis	pH Measurements in Process Industry
Pages	35 pages
Graduation time	October 2010
Thesis Supervisor	M.Sc. Mikko Numminen
Co-operating Company	TAMK University of Applied Sciences

Abstract

This thesis discuss of pH measurements in process industry. It covers theory and different measurements of pH.

The purpose of this thesis was to gather the facts of pH measurements in process industry.

Thesis was made to Tampere University of Applied Sciences. It can be used as teaching material.

Thesis was gathered up from books, Internet, articles, manufacturer's data sheets and own personal experiences.

Reader will have a general view what pH measurement means and how it can be executed in process industry in theory.

Sisällysluettelo

1 Johdanto	1
2 pH:n mittauksen perusteet.....	6
3 pH-mittauksen historia.....	8
4 pH-mittauksen teoria.....	11
5 Mittausmenetelmät.....	17
5.1 Sähkökemiallinen pH:n mittausmenetelmä.....	17
5.1.1 Lasikalvoelektrodi	17
5.1.2 Referenssielektrodi	19
5.1.3 Laitteisto	22
5.1.4 pHFET	23
5.1.5 Muut sähkökemialliset pH-elektrodit	25
5.2 Optinen pH:n mittausmenetelmä.....	26
6 Kalibrointi	27
7 pH-mittalaitteet	29
7.1 Labkotec.....	29
7.2 Bürkert	30
7.3 ProMinent.....	30
8 Loppusanat	31
Lähteet.....	32
Liitteet	33
Liite 1: Labkotec pHD ja pHD sc –differentiaaliantureiden tekniset tiedot	33
Liite 2: Bürkert pH-antureiden tekniset tiedot	34
Liite 3: ProMinent DULCOTEST [®] –pH-antureiden tekniset tiedot.....	35

1 Johdanto

pH on määritelty suure. Se on käytännöllinen eikä sillä ole selvää fysikaalista merkitystä. pH on kuitenkin yksi tärkeimmistä prosessisuureista lämpötilan ja paineen lisäksi. pH:ta mitataan useilla eri prosessiteollisuuden aloilla, mm. elintarvike-, lääke-, sellu- ja paperiteollisuudessa, vedenkäsittelyssä sekä kemikaalien tuotannossa. Sitä mitataan prosessien useissa eri vaiheissa.

Perinteisessä pH:n mittauksessa pH-lukema saadaan laskettua mittaus- ja vertailuelektrodien välille syntyvän potentiaalieron avulla. Tämä on yleisin pH:n mittausmenetelmä prosessiteollisuudessa. On olemassa myös muita mittausmenetelmiä, joita käytetään erilaisissa tilanteissa, mutta nämä menetelmät ovat harvemmin käytettyjä prosessiolosuhteissa.

Nykyään kaikki pH-mittarit valmistetaan operaatiovahvistimista. Yleensä käytetään operaatiovahvistinta, jonka sisäänmenossa on FET-transistori. Suhteellisen uusi keksintö pH:n mittauksissa on ioniselektiivisten kanavatransistorien käyttö tunnistavana elementtinä.

pH-anturien kalibrointi on tärkein osa pH-mittauksen tarkkuuden ylläpidossa. Antureita kalibroidaan mittauksen tärkeydestä sekä mitattavasta aineesta ja mittausolosuhteista riippuen jopa useammin kuin kerran viikossa. Yleisimmin käytetty kalibrintimenetelmä on kaksipistekalibrointi.

pH-mittalaitteistoon kuuluu anturi, lähetin sekä asennusosat. Laittevalmistajia löytyy useita sekä kotimaasta että ulkomailta. pH-mittalaitteita on laaja valikoima eri valmistajilta jokaiseen tarpeeseen.

2 pH:n mittauksen perusteet

pH-arvo kuvaa kemikaalin happamuutta tai emäksisyyttä ja on siten yksi tärkeimmistä kemiallisista suureista. pH-arvon mittaamista ja muuttamista tarvitaan useissa prosessin vaiheissa niin vedenkäsittelyssä, teollisuudessa kuin nesteiden laadunvalvonnassa.

pH-lähettimissä on yhdistelmäelektrodit, joissa referenssi- ja mittauselektrodin välille syntyy jännite. Jännitteen suuruus riippuu nesteessä olevien vetyionien määrästä ja nesteen lämpötilasta. pH-säädintä käytetään virtaavan tai säiliössä olevan pH-säädön hallintaan.

pH-arvon mittaamisen ja muuttamisen tulee tapahtua tarkasti, nopeasti ja luotettavasti prosessien valvonnan ja hallinnan sujuvuuden varmistamiseksi.

pH-arvo

pH eli happamuusaste mittaa liuoksen happamuutta. Se kuvaa positiivisten vetyionien (H^+) aktiivisuutta liuoksessa. Vetyionit aiheuttavat vesiliuoksen happamuuden.

Vetyionien määrää ei voida mitata kokeellisesti, vaan niiden määrä lasketaan teoreettisin mittauksin. Vesiliuoksen happamuus ilmoitetaan tavallisesti logaritmisella pH-asteikolla.

Happamuusaste ilmoitetaan sekä happamalle että emäksiselle liuokselle. Kun puhtaan veden lämpötila on 25 °C, sen pH on lähes 7 ($6,998 \pm 0,001$). pH:n arvoilla 7 liuos on neutraali. Liuos on hapan, kun $pH < 7$, ja emäksinen, kun $pH > 7$. pH-arvo on tavallisesti välillä 0–14, mutta erittäin happamilla tai emäksisillä liuoksilla se voi olla näiden rajojen ulkopuolella.

pH:n määritelmä

pH määritellään kaavalla

$$pH = -\log a_{H^+} = \log \frac{1}{a_{H^+}} \quad (1)$$

jossa a_{H^+} on vetyionien aktiivisuus.

Logaritmi on kymmenkantainen, joten pH on vetyionien aktiivisuuden kymmenkantaisen logaritmin vastaluku. Kun pH pienenee yhdellä yksiköllä, vetyionien aktiivisuus kymmenkertaistuu ja liuoksen positiivinen varaus kasvaa.

Vetyionien aktiivisuuden sijaan käytetään yleensä vetyionin $[H_3O^+]$ konsentraatiota. Aktiivisuus ja konsentraatio laimeilla liuksilla ovat likimain samat, kun taas väkevilla liuksilla ne poikkeavat toisistaan. pH-arvosta voidaan laskea liuoksen happamuus eli vetyionikonsentraatio tai vetyioniaktiivisuus.

pH:n käytännöllinen eli operatiivinen määritelmä

pH on määritelty suure. Mitattaessa pH-arvo määritelmässä esitetyllä tavalla, saadaan samoja virhearvoissa pysyviä pH-arvoja, vaikka laboratoriot ja mittajät eivät ole samoja. Mittauselektrodit kalibroidaan standardipuskuriliuosten avulla.

pH lasketaan seuraavasti:

$$pH(X) - pH(S) = \frac{[E_X - E_S]F}{2,303RT} \quad (2)$$

jossa $pH(X)$ on mitattavan liuoksen pH ja $pH(S)$ on standardipuskuriliuoksen pH. R on yleinen kaasuvakio, T absoluuttinen lämpötila, F Faradayn vakio, E_X galvaanisen puolikennon lähdejännite mitattavalla liuksella ja E_S galvaanisen puolikennon lähdejännite referenssielektrodin tunnetulla liuksella (KCL).

pH-suure on käytännöllinen eikä sillä ole selvää fysikaalista merkitystä. pH on määritelty tarkasti tietyille joukolle primäärystandardipuskuriliuoksia.

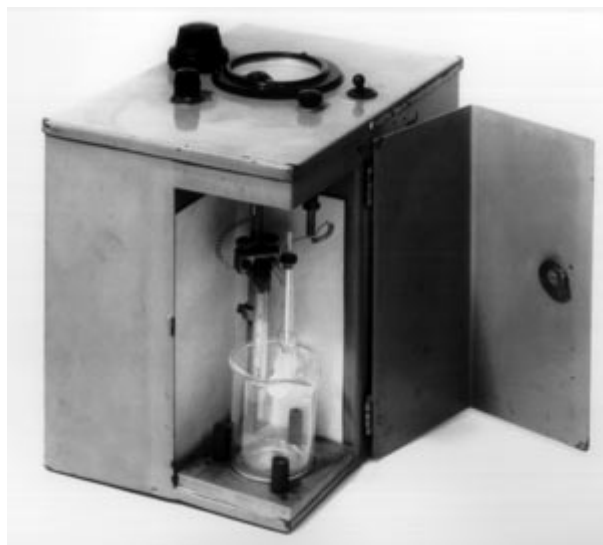
3 pH-mittauksen historia

pH-asteikon otti käyttöön tanskalainen biokemisti Søren Peter Lauritz Sørensen vuonna 1909. Sørensen työskenteli Calsbergin panimolla ja hänen sanotaan mitanneen oluen vahvuutta.

pH:n lyhenteen alkuperää ei tiedetä varmaksi. Sen arvailtaan tulevan saksankielisistä sanoista *Potenz Hydrogen*, vedyn vahvuus, Myös latinaksi *pondus hydrogenii* ja englanniksi *Power of Hydrogen* tarkoittavat suomeksi käännettynä vetyionin vahvuutta. p:n merkityksestä kiistellään, mutta yleisesti ollaan samaa mieltä, että lyhenne H tulee vedyn kemiallisesta merkistä.

Sørensen nosti esiin happamuuden mitattavuuden puutteen, hapon määrän riippuvuuden liuoksen kokonaismäärästä. Lisätty määrä happoa ei välttämättä ole sama sen erottamisessa, riippuen eri kemikaalien vuorovaikutuksesta. Sørensen ehdotti, että hapon todellinen määrä pitäisi pystyä mittaamaan järkevästi vetyionikonsentraation avulla. Hän ehdotti myös pH-asteikkoa ilmaisemaan vetyionikonsentraatiota.

Fritz Haber ja Zygmunt Klemensiewicz rakensivat vuonna 1906 lasisen pH-elektrodin, jonka potentiaali riippui vetyionien aktiivisuudesta. Tällöin tekniset ongelmat estivät suuren osan pH:n potentiometrisistä mittauksista. Suurin ongelma johtui lasielektrodin suuresta sisäisestä resistanssista, joka teki mittauksesta todella vaikeaa. Luotettavien tulosten saamiseksi jouduttiin käyttämään todella herkkää galvaanometriä, joka oli kallis ja vaikea huoltaa. Arnold Beckman ehdotti ongelman ratkaisuksi yksinkertaista suurivahvistuksellista vahvistinta, joka tehtiin kahdesta ontosta putkesta. Virran vahvistus oli helppo mitata edullisella virtamittarilla. Beckman rakensi ensimmäisen pH-mittarin vuonna 1934.



Kuvio 1: Beckmanin ensimmäinen pH-mittari, Model G vuodelta 1934. (Beckman Coulter Inc.)

Idea vahvistettiin nopeasti toimivaksi ja 1936 Beckman päätti yrittää myydä pH-mittarinsa happomittarina, joka kuitenkin myöhemmin nimettiin Model G-pH-mittariksi. Hän päätti laittaa koko laitteiston, vahvistimen, elektrokemikaalisen kennon, elektrodin, kalibrointisäätimen, patterit ja mittarin, yhteen puiseen laatikkoon, mikä tuolloin ei ollut itsestään selvää. Kaupaksi arvioitiin menevän heti 600 pH-mittaria, jotka täyttäsivät kansainvälisen vaatimuksen kymmenessä vuodessa. Ensimmäisenä vuonna myytiin 444 kappaletta, mikä osoitti, että mittalaitteille oli löytynyt uusi markkina-alue. Model G:tä tehtiin ja myytiin 50-luvulle asti. Laitenumeroiden mukaan 126 000:s kappale valmistettiin vuonna 1955.



Kuvio 2: Model G-pH-mittari painoi puisessa kotelossa lähes 8 kg. (Beckman Coulter Inc.)

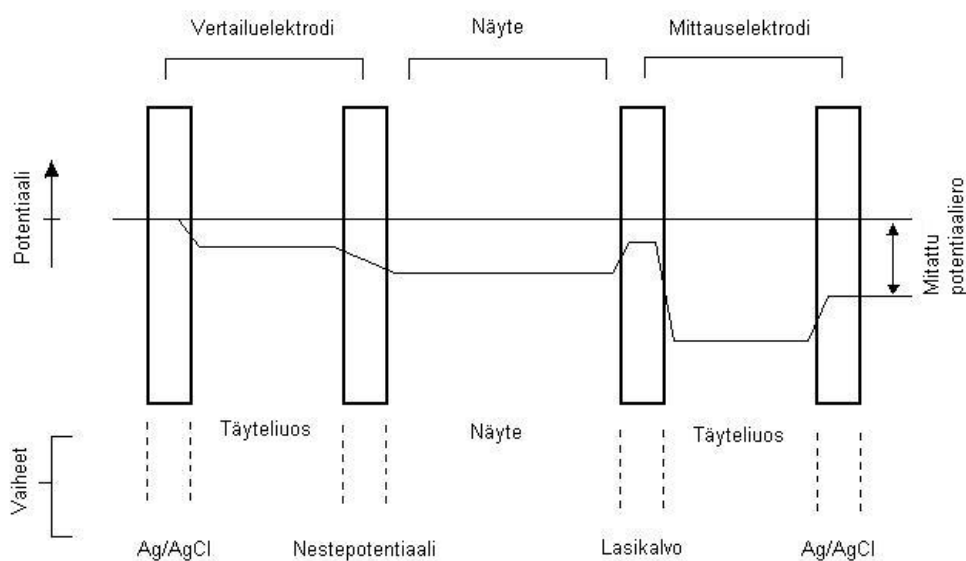
Vaikka Model G-pH-mittari oli kaupallinen menestys, huomattiin pian, että sen lasielektrodin luotettavuus oli todella alhainen. Laitteen rakenteen takia elektrodi piti aina olla liuoksessa miltei samassa asennossa. Stanfordin yliopiston riippumattomassa tutkimuksessa osoitettiin, että pH-mittauksien tulokset riippuivat huomattavasti elektrodin upotussyvyydestä. Tämä johti elektrodin täydelliseen uudelleen suunnitteluun vuonna 1937.

Samaan aikaan myös muut valmistajat alkoivat tuottaa pH-mittareita. Euroopassa tanskalainen Radiometer esitteli lokakuussa 1937 ensimmäisen kaupallisen pH-mittarinsa mallin PHM1.

Vuosikymmenten ajan lähes kaikki pH-mittarit olivat rakenteeltaan samanlaisia: ulkoinen mittaus- ja referenssielektrodi sekä suuritehoinen vahvistin ja ampeerimittari kaikki samassa, kannettavassa laatikossa.

4 pH-mittauksen teoria

Potentiometriseen pitoisuuden mittauslaitteistoon kuuluu mittaus- ja referenssi-elektrodin muodostama sähköpari. Vetyionipitoisuus synnyttää elektrodien välille potentiaalieron (kuvio 3). Tämä jännite mitataan ja muunnetaan pH-arvoksi. pH-arvon ja jännitteen suhde on lineaarinen. Kulmakerroin on $59,15 \text{ mV/pH}$ $25 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa. Se on riippuvainen lämpötilasta ja se tasataan integroidulla lämpötila-anturilla.



Kuvio 3: Potentiaaliero

pH:n mittaus- ja referenssielektrodeissa on sisäinen galvaaninen puolikenno. Mittaus- ja referenssielektrodien puolikennot koostuvat yleensä hopeisesta johtimesta ja hopeakloridipäällysteisestä kärjestä, joka on upotettu kloridi-ioniliuokseen. Referenssielektrodin liuoksena on yleensä kaliumkloridi ja mittauselektrodin liuoksena kloridipuskuriliuos, jonka arvo vastaa suunnilleen pH 7:ää. Puskuriliuos on liuos, jonka happamuus ei juuri muutu laimennuksen vaikutuksesta.

Mittauselektrodissa on pH-herkkä lasikalvo, jonka ulkopinta on kosketuksissa mitattavaan aineeseen ja sisäpinta elektrodin sisäliuokseen. pH-herkkä lasikalvo synnyttää potentiaalieron kun protonit vaihtelevat vesiliuoksessa ja lasikalvon geelikerroksessa olevien vetyionien välillä (kaavat 3–6). Kaavat ovat Nernstin yhtälöitä.

$$E_1 = K_{g1} + 0.1984(T + 273.16) \log \frac{a_1}{a_{g1}} \quad (3)$$

$$E_1 = K_{g1} + 0.1984(T + 273.16) [\log(a_1) - \log(a_{g1})] \quad (4)$$

$$E_2 = K_{g2} + 0.1984(T + 273.16) \log \frac{a_2}{a_{g2}} \quad (5)$$

$$E_2 = K_{g2} + 0.1984(T + 273.16) [\log(a_2) - \log(a_{g2})] \quad (6)$$

jossa a_1 on vetyionin toiminta-aktiivisuus ulkoisessa nesteessä,

a_2 on vetyionin toiminta-aktiivisuus sisäisessä täytenesteessä

(normaalitilassa),

a_{g1} on vetyionin toiminta-aktiivisuus ulommassa geelipintakerroksessa

(normaalitilassa),

a_{g2} on vetyionin toiminta-aktiivisuus sisäisessä geelipintakerroksessa

(normaalitilassa),

E_1 on syntyvä potentiaali ulkoisessa lasipinnassa (mV),

E_2 on syntyvä potentiaali sisäisessä lasipinnassa (mV),

K_{g1} on potentiaalivakio ulkoiselle geelipinnalle (mV),

K_{g2} on potentiaalivakio sisäiselle geelipinnalle (mV),

pH_1 on ulkoisen liuoksen pH,

pH_2 on sisäisen liuoksen pH (tyypillisesti pH 7) ja

T on liuoksen lämpötila (°C).

Protonit vapauttavat vetyioneja vesiliuokseen ja liittyvät alkali-ioneihin, joita ovat esimerkiksi natrium ja litium. Näiden avulla ne kulkeutuvat lasikalvolle. Lasikalvon geelikerroksessa protonit muodostuvat taas vetyioneiksi. Syntyvä potentiaali on verrannollinen vetyionien toiminta-aktiivisuuden logaritmien eroon liuoksen ja geelikerroksen lasikalvon molemmilla puolilla.

Jos geelikerroksen lasikalvon molemmilla puolilla on yhtä paljon protonien vaihtelua, vakiot K_{g1} ja K_{g2} ovat yhtä suuria. Jos kaikki alkuperäiset natriumionit geelikerroksissa korvautuvat protoneilla, a_{g1} ja a_{g2} ovat yhtä suuria. Jos nämä geelin vakiot ja arvot ovat yhtä suuria kaavat (4) ja (6) voidaan yhdistää kaavaan (7).

jos $K_{g1} = K_{g2}$ ja $a_{g1} = a_{g2}$, niin

$$E_1 - E_2 = 0.1984(T + 273.16)[\log(a_1) - \log(a_2)] \quad (7)$$

pH-määrittelyn käytön perusteella vedyn toiminta-aktiivisuuden logaritmit voidaan muuttaa pH-arvoiksi kaavassa 8, jossa potentiaaliero on verrannollinen pH-eroon.

$$E_1 - E_2 = 0.1984(T + 273.16)(pH_2 - pH_1) \quad (8)$$

Kun sisäisen täytteen vedyn aktiivisuus vastaa pH 7:ää, potentiaalieron yhtälö voidaan sieventää yhtälön 9 tapaan.

$$E_1 - E_2 = 0.1984(T + 273.16)(7 - pH_1) \quad (9)$$

pH:n mittauselektrodin yhtälöiden tutkiminen osoittaa, että

- elektrodin jänniteulostulo laskee, kun pH nousee
- jänniteulostulo on nolla, kun pH on 7
- jänniteulostulo on positiivinen, kun pH on alle 7, ja negatiivinen, kun se on yli 7
- lämpötilan vaikutus jänniteulostulossa lähenee nollaa, kun taas pH lähenee 7:ää
- 25 °C:een lämpötilassa ulostulo vaihtelee 59,15 mV pH-yksikköä kohti
- geelikerroksien toiminta-aktiivisuus lasin pinnan sisä- ja ulkopuolella oletetaan yhtä suuriksi
- lasin ulkopinnan lämpötila muuttaa potentiaalia (lämpötilakompensaation anturi on elektrodin sisällä).

Laboratorion ideaalisissa olosuhteissa pH-elektrodeilla päästää tarkkoihin tuloksiin.

Lyhyen aikavälin toistuvuus vakiomäärällä elektrodeja ideaalisissa olosuhteissa on keskimäärin $\pm 0,01$ mV. Liuoksen lämpötilan ollessa 25 °C kaava 8 osoittaa, että elektrodipotentiaali vaihtelee 59,15 mV/pH. $\pm 0,01$ mV:n vaihtelu vastaa 0,0002 pH:n

vaihtelua. Sisäistä ja ulkoista potentiaalieroja kutsutaan epäsymmetriseksi potentiaaliksi, joka muuttuu, kun elektrodikalvo ikääntyy.

pH:n mittausvirhe prosessissa on suurempi kuin normaalitilan elektrodin virhe laitteiston vaikutuksesta. Tällainen voi olla esimerkiksi lasikalvon pinnan kunto, virtauksen vaihtelu, konsentraation nousu tai varsinaisten asennusten aiheuttamat virheet.

Parhaimmissakin teollisuuden olosuhteissa (esim. puskuroitu menetelmä pH-arvoille 4–10 vakiolämpötilassa) pH-mittauksen tarkkuus on $\pm 0,02$ pH:a. Titrauskäyrän kaltevuus on yleisesti tasainen alhaisilla ja korkeilla pH-arvoilla. Tämän takia pH:n mittausvirhe voi olla isompi kuin pH-virhe. Taulukko 1 listaa vetyionikonsentraation pH-arvoille 0–14. Siitä nähdään, että 0,02 pH:n virhe merkitsee suhteellisen isoa vetyionin (happokonsentraatio) ja hydroksyyli-ionin (emäskonsentraatio) virhettä pienillä ja suurilla pH-arvoilla tässä järjestyksessä.

Taulukko 1: Vety- ja hydroksyyli-ionikonsentraation pH-asteikko (McMillan 1999, 6.25)

Ionikonsentraatio			
pH	Esimerkki	Vety	Hydroksyyli
0	4% rikkihappo	1.0	0.0000000000000001
1		0.1	0.000000000000001
2		0.01	0.0000000000001
3		0.001	0.00000000001
4		0.0001	0.0000000001
5		0.00001	0.000000001
6		0.000001	0.00000001
7		0.0000001	0.0000001
8		0.00000001	0.000001
9		0.000000001	0.00001
10		0.0000000001	0.0001
11		0.00000000001	0.001
12		0.000000000001	0.01
13		0.000000000000001	0.1
14	4% natriumhydroksidi	0.000000000000001	1.0

Elektrodien poisto ja puskurointihuoltotoimenpiteet ovat kalliita ja usein haitallisia, koska ne alentavat mittauksen tarkkuutta. Mittauselektrodin lasikalvo vaurioituu herkästi ja referenssielektrodin ionitasapaino voi häiriytyä. Hyvällä kalibrointimenetelmällä on

mahdollista parantaa pH-mittauksen mittausvarmuutta elektrodien huoltotoimenpiteiden aikana sekä alentaa huollon kustannuksia.

Yhtälön (9) mukaan liuoksen lämpötilan vaihdellessa potentiaaliero vaihtelee kaikilla muilla pH:n arvoilla, paitsi pH 7:llä. pH-virheen tärkeys riippuu lämpötilan merkityksestä sekä pH:n poikkeamasta. Virhe on yleensä pieni, koska prosessin lämpötila on pieni verrattuna 273,16:een (kaavat 3–9).

Liuoksen todellinen pH vaihtelee ionien hajoamisen ja lämpötilan takia. Aikaisemmin saatiin aikaan ainoastaan vaihtelun kompensatio millivolteina pH-yksikköä kohti.

Toisin sanoen ilmaistiin vain elektrodien lämpötilakompensatio.

Mikroprosessoripohjaiset lähettimet ja vastaanottimet ovat mahdollistaneet tarkemmat mittaukset, jotka riippuvat kuitenkin prosessivirtauksen koostumuksesta ja toimintaominaisuuksista. Yksinkertaisille vesipohjaisille virtauksille vaihtelu on yleensä keskimäärin 0,3 pH/10 °C. Näyte viilenee ennen laboratoriomittausta, minkä takia pH on korkeampi kuin suoraan prosessista mitattaessa. pH-mittauksessa kiinnostavin potentiaali on mittauselektrodin ulkoisen ja sisäisen lasikalvon välille syntyvä potentiaaliero (kaava 8). Mikä tahansa muu syntyvä potentiaali ilmaisee virheen. Kaava (10) esittää näiden potentiaalien vaikutuksen riippuvuutta.

$$E_i = E_1 - E_2 - E_3 + E_4 + E_5 - I_i(R_1 + R_2 + R_5 + R_6 + R_8) + E_s \quad (10)$$

jossa E_i on lähettimen tulojännite (mV),

E_1 on ulkoiseen lasipintaan syntynyt potentiaali (mV),

E_2 on sisäiseen lasipintaan syntynyt potentiaali (mV),

E_3 on mittauselektrodin puolikennon potentiaali (mV),

E_4 on referenssielektrodin puolikennon potentiaali (mV),

E_5 on referenssielektrodin nestepotentiaali (mV),

E_s on elektrodin standardointipotentiaali (mV),

I_i on mittalaitteen vahvistuksen sisääntulon vuotovirta (mA),

R_1 on mittauselektrodin lasin resistanssi (Ω),

R_2 on mittauselektrodin sisäinen täytteen resistanssi (Ω),

R_5 on referenssielektrodin sisäinen täytteen resistanssi (Ω),

R_6 on referenssielektrodin nestepotentiaalin resistanssi (Ω) ja

R_8 on liuoksen resistanssi mittaus- ja referenssielektrodin välillä (Ω)

Mittaus- ja referenssielektrodien puolikennojen potentiaalit nähdään kaavasta (10).

Elektrokemiallisen reaktion sisäisen elektrodin ja täytteen väliset potentiaalit ovat vastakkaisia. Ideaalisesti niiden pitäisi olla samanarvoisia, jotta niiden summa olisi nolla. Puolikennojen potentiaalit riippuvat sisäisen elektrodin tyypistä (hopeakloridi tai kalomeli), sisäisen täytteen konsentraatiosta ja elektrodin lämpötilasta. Jos elektrodi ja täyte ovat samoja, puolikennon potentiaalin muutos lämpötilan kanssa voi kumoutua, jos lämpötilan vaihtelua ei esiinny mittaus- ja referenssielektrodien välillä.

Puolikennopotentiaali kyllästetylle kalomelielektrodille on 234 mV 40 °C:ssa ja 237 mV 0 °C:ssa sekä kyllästetylle hopeaelektrodille 193 mV 40 °C:ssa ja 237 mV 0 °C:ssa.

Resistanssit kaavassa 10 ovat suhteellisen suuria. Onneksi sisääntulon vuotovirta, joka virtaa näiden resistanssien läpi, ja sisääntulon vahvistus ovat hyvin pieniä (~1 pA tai yksi miljardisosa milliampeerista). Virta virtaa positiivisesta mittauselektrodin navasta negatiiviseen referenssielektrodin napaan, joten potentiaalin etumerkki on negatiivinen verrattuna mittauselektrodin ulkoiseen potentiaaliin.

Mittauselektrodin lasikalvon resistanssi on tavallisesti suurin resistanssi. Sen vaihtelualue on noin 50 M Ω :sta 500 M Ω :iin 25 °C:ssa lasikalvon tyypin mukaan. Elektrodien, joiden geelikerros on kuiva, resistanssi on poikkeavan suuri. Sisäisen elektroditäytteen ja ulkoisten prosessinesteiden resistanssit ovat merkityksettömiä. Kuitenkin puhtaan veden (tislattu, ionisoitu tai lauhdevesi) ja ei-vesipohjaisen liuoksen resistanssit ovat erittäin suuria.

5 Mittausmenetelmät

pH:n mittauksessa käytetään sähkökemiallisia ja optisia mittausmenetelmiä. Sähkökemialliset menetelmät ovat pääasiainen mittausmenetelmä prosessiteollisuudessa. Tässä opinnäytetyössä perehdytään niihin. Optisia menetelmiä käytetään enemmän laboratorioissa, ja ne on rajattu tämän työn ulkopuolelle.

5.1 Sähkökemiallinen pH:n mittausmenetelmä

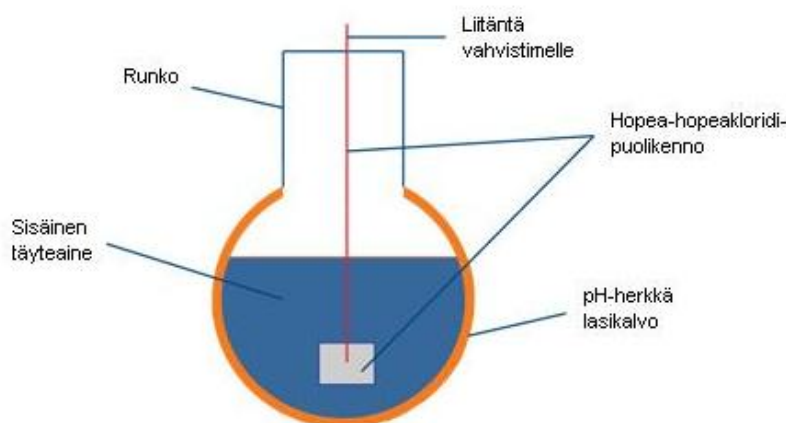
Sähkökemiallinen pH:n mittaus hyödyntää laitteita, jotka muuntavat vetyionin aktiivisuuden elektroniseksi signaaliksi, kuten potentiaalieron tai konduktanssin muutoksen.

5.1.1 Lasikalvoelektrodi

Käytetyin pH:n mittausmenetelmä on lasikalvoelektrodi. pH-mittari mittaa potentiaalieroa voltteina, joka syntyy lasikalvo- eli mittauselektrodin ja vertailu- eli referenssielektrodin välille. Mittaus- ja referenssielektrodit on yleensä yhdistetty yhteen anturiin, jota kutsutaan yhdistelmäelektrodiksi. Mittauselektrodin lasikalvo synnyttää pH:sta riippuvan potentiaalilin liuoksessa olevien vetyionien ja lasikalvon kationin välisen ioninvaihdon tuloksena. Lasikalvon herkkyys pH:n potentiaalilin muunnokselle on alhainen, joten tarvitaan sopiva referenssielektrodi ja suuri-impedanssinen mittari, jotta potentiaaliero saadaan mitattua riittävän tarkasti.

Tyypillisen mittauselektrodin elektrodin päässä oleva lasikalvo on noin 1 mm paksu. Kalvon toinen puoli koskettaa mitattavaa ainetta ja toinen elektrodin sisällä olevaa täyteliuosta, elektrolyyttiä, jolla on määritelty koostumus ja pH (kuvio 4).

Referenssielementti, joka on upotettu täyteaineeseen, synnyttää tasaisen sähkökontaktin pH-mittarin potentiaalia mittaavan piirin ja lasikalvon sisäpuolella kosketuksissa olevan elektrolyytin välillä. Referenssielementti voi olla esimerkiksi hopeakloridilla päällystetty hopealanka.



Kuvio 4: Lasikalvoelektrodi

Referenssielektrodi luo sähkökontaktin mittarin ja mittauselektrodin lasikalvon ulkopuolella kosketuksissa olevan näytteen välillä. Samoin kuin mittauselektrodi, referenssielektrodi on täytetty elektrolyytillä, johon referenssielementti on upotettu. Elektrodilla on myös välikappale, jolla referenssielektrodin täyteaine aikaansaa fysikaalisen ja sähköisen kontaktin näytteeseen. Välikappale voi olla esimerkiksi huokoinen keraaminen fritti. Välikappaleella on iso merkitys, koska se voi aiheuttaa näytteiden pilaantumista, mittausvirheitä ja käyttövarmuuden ongelmia.

Potentiaaliero mittaus- ja referenssielektrodin välillä saa aikaan pH:n mittauksen. Mittauselektrodin lasikalvon korkean resistanssin takia mittarilla täytyy olla korkea sisäänmenoimpedanssi. Suuri osa pH-mittareista sisältää mikroprosessorin, joka helpottaa pH:n mittauksia suorittamalla ja tallentamalla kalibrointeja, tekemällä diagnostiikkaa sekä huomioimalla lämpötilakompensaation.

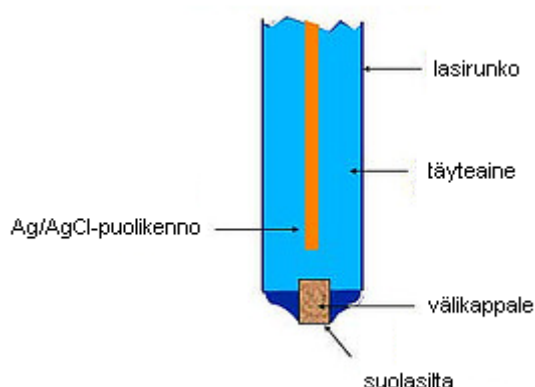
Lasikalvoelektrodin rakenne

Vetyioniselektiivinen lasi, jota käytetään muodostamaan pH-anturin elektrodit, on muodostettu yhdistämällä piitä, alkalimetalli- ja maa-alkalimetallioksiedeja. Pii (SiO_2) muodostaa noin 70 prosenttia lasista. Alkalimetallioksidi vapauttaa ioneja, kuten natriumia ja litiumia, jotka kantavat sähkövarauksen tai vaihtuvat protoneihin lasin hydratoidussa kerroksessa. Ainesosat, kuten kalsiumoksidi (CaO), on lisätty lasiin, jotta siihen saataisiin moniarvoisia ioneja. Nämä ainesosat muokkaavat lasin rakennetta.

Kun mittauselektrodi upotetaan vesiliuokseen, lasikalvon pintaan syntyy 100 nm paksu geelimäinen hydratoitu kerros. Sen natrium-ionien vaihtuminen vetyioneihin synnyttää hydratoituneen kerroksen ja liuoksen väliin potentiaalieron, joka on riippuvainen vetyionin aktiivisuudesta. Lasikalvolle syntyvä potentiaali on rajapotentiaalien summa (katso luku 4).

5.1.2 Referenssielektrodi

Referenssielektrodiä (kuvio 5) käytetään synnyttämään tasainen, matalaresistanssinen sähkökontakti ulkoisen mittauspiirin ja näytteen välille. pH-mittarin piirin metallisessa johtimessa virtaa kuljettavat elektronit, kun taas näytteen elektrolyyttivirtaa kuljettavat ionit. Referenssielektrodien erot ovat pääasiassa hapettumis- tai pelkistymisreaktioissa, jotka vaikuttavat varauksen luovuttamiseen referenssielementin/-elektrolyytin rajapinnan yli. Referenssielektrodin täyteliuoksen rakenne on yleensä eri kuin näytteellä. Kahden erilaisen elektrolyytin fyysinen kosketus muodostaa suolasillan. Kaksivaiheinen rajapinta (referenssielementti/täyteliuos ja täyteliuos/näyte) on välttämätön, jotta saadaan sähkökontakti näytteeseen. Sähkökontaktilla saadaan aikaan ylimääräinen potentiaali, joka lisätään mittauselektrodin potentiaaliin. Hyvä referenssielektrodi takaa, että nämä potentiaalit säilyvät vakioina ja että ne voidaan kalibroida pois.



Kuvio 5: Referenssielektrodi

Referenssielementti

Käytetyin referenssielementti pH:n mittauksessa on hopea-hopeakloridielektrodi.

Elektrodi on rakennettu hopealangasta, joka on päällystetty hopeakloridilla ja upotettu elektrolyyttiin, joka on kyllästetty hopeakloridilla. Virta läpäisee elektrodin/elektrolyytin rajapinnan ja hopeakloridin pelkistymisreaktiolla muodostuu hopea- ja kloridioneja kaavan 11 mukaisesti.



Tasapainotilassa rajapintaan syntynyt vaiheen rajapotentiaali on riippuvainen täyteliuoksen kloridi-ioniaktiivisuudesta (Nernstin yhtälö). Tämä potentiaali pysyy vakiona, kun liuoksen kloridi-ioniaktiivisuus on tasainen. Hopea-hopeakloridielektrodi on helposti ja kopioitavasti rakennettavissa, ja sillä on pienempi lämpötilakerroin kuin kalomelireferenssielektrodilla. Hopea-hopeakloridielektrodin pääasiallinen haitta on varsinkin biologisten näytteiden pilaantuminen hopeaionin takia. Lisäksi pilaantumisen aiheuttama sakka (hopeasulfidi ja -nitraatti) voi estää suolasillan muodostumisen.

Toinen yleisesti käytetty referenssielektrodi on kalomelielektrodi, joka perustuu elohopeakloridin pelkistymiseen elohopeaksi (kaava 12).



Kuten hopea-hopeakloridielektrodin niin myös kalomelielektrodin potentiaali riippuu täyteliuoksen kloridi-ioniaktiivisuudesta. Se on vakaampi kuin hopea-hopeakloridielektrodilla suotuisan reaktiokinetiikan takia ja sen myötä käytetympi suurta tarkkuutta vaativissa sähkökemiallisissa määrittämissä. Kuitenkin kalomelielektrodin käyttölämpötila on rajoitettu 70 °C:een, kun taas hopea-hopeakloridielektrodilla se voi olla yli 100 °C.

Pienessä osassa elektrodeja referenssielementtinä on platina. Referenssielektrodin reaktio perustuu jodin pelkistymiseen jodidiksi. Hapetus-pelkistysreaktion luonne on erilainen kuin Ag/AgCl- tai Hg/HgCl₂-elektrodeilla, koska jodi ja jodidi ovat

kummatkin liukoisina täyteliuoksessa. Tällöin syntyvä potentiaali ei ole herkkä lämpötilanvaihtelulle. Vetyreferenssielektrodi koostuu platinaelektrodista, joka on upotettu vesiliuokseen, jossa vetykaasu kuplii. Platina katalysoi vetyionin pelkistymisen vetykaasuksi. Historiallisesti standardivetyelektrodi on toiminut ensisijaisena referenssielektrodina tarkkoihin sähkökemiallisiin mittauksiin. Vetyelektroodin rooli pH:n mittauksissa on pääasiassa mittauselektrodina pH-standardiliuoksen vetyioniaktiivisuuden määrittämisessä.

Suolasilta

Sähkökontakti referenssielektroodin täyte-elektrolyytin ja näytteen välillä muodostaa suolasillan. Suolasilta ilmenee nestepotentiaalina, ja sen määrään vaikuttaa elektrolyyttien koostumus. Nestepotentiaali voidaan minimoida täyttämällä referenssielektrodi väkevällä elektrolyytillä. Hopea-hopeakloridi- ja kalomelielektrodeille kaliumkloridikonsentraatio on käytetyin täyte-elektrolyytti. Nestepotentiaalinvakaumus riippuu täyte-elektrolyytin ja näytteen rajapinnan välisestä muuttumattomuudesta.

Referenssielektrodin valinta, käyttö ja huolto

Referenssielektrodin valinta määräytyy halutun näytteen ja mittaolosuhteiden, kuten lämpötilan, mukaan. Hopea-hopeakloridielektrodit ovat kalomelielektrodeja suosittuimpia yleiskäyttöön sekä korkeisiin lämpötiloihin (yli 70 °C). Niiden likaantumiseen vaikuttaa suolasillan ja sen virtauksen tyyppi; suuri virtausmäärä voi pilata näytteen ja kuluttaa elektrodia, kun taas alhainen virtaus voi tukkia sen. Kalomelielektrodeja käytetään suurta tarkkuutta vaativissa mittauksissa sekä mittauksissa, joissa näyte voi muuttua hopean vaikutuksesta.

Viskoosiset puolikovat tai alhaisen ionilujuuden omaavat näytteet vaativat rajapintaan suuren virtauksen. Referenssielektrolyytin täytteen virtausaukko pitää olla auki elektrodin käytön aikana, jotta rajapinnalla pysyy riittävän suuri virtaus. Täytteen virtausaukon auki jättäminen ehkäisee epäpuhtauksia pääsemästä referenssielektroodin rungon sisälle ja rajapinnan tukkeutumista, minkä ansiosta elektrodia voidaan käyttää pidempään. Pienihuoltoisissa referenssielektrodeissa käytetään elektrolyytillä

kyllästettyä polymeerigeeliä. Elektrodirunko pysyy toimintakunnossa, jos se pidetään täyteliuksessa.

5.1.3 Laitteisto

Mittaus- ja referenssielektrodien välille syntyvä potentiaalieron vaihtelu voi olla jopa 500 mV. Potentiaalieron mittausta voi olla haastavaa lasikalvon suuren resistanssin takia. Resistanssi voi vaihdella 100 M Ω :sta yli 1000 M Ω :iin. Jos lasikalvon potentiaali halutaan mitata tarkasti, käytetään FET-sisäänmenolla varustettua suuri-impedanssista vahvistinta. Suhteellisen edullisen ja suuritehoisen lasielektrodimittalaitteen vahvistinrakenteeksi sopii yksinkertainen vahvistin. Valmiiden pH-mittareiden vahvistinpiirit sisältävät lisäosan, joka parantaa mittauksen tarkkuutta ja vakautta. Lisäosat muun muassa vaimentavat kohinaa ja stabilisoivat suuria poikkeamia.

Kalibrointi

Lasikalvomittauselektrodi kalibroidaan käyttämällä standardia kalibrointipuskuriliuosta, jolla on tunnettu pH. Kaksipistekalibroinnissa on valittu kaksi standardipuskuriliuosta, joiden avulla pH-alue tarkistetaan. Elektrodirunko mitataan kummassakin puskuriliuoksen pH-arvossa. Tuloksista voidaan halutessa piirtää suora, jonka jyrkkyyttä voi verrata Nernstin yhtälöön. Mikroprosessoriohjattu pH-mittari yksinkertaistaa kalibroinnin tunnistamalla pH-standardit ja luomalla kalibrointikäyrät viidestä puskuriliuoksesta.

Lämpötilakompensaatio

Potentiaali, joka syntyy mittauselektrodin lasikalvon yli, on riippuvainen lämpötilasta. Lämpötilakerroin on noin 0,3 %/°C, kuten kaavasta 2 voidaan päätellä. Suurimmassa osassa pH-mittareista on varaus lämpötilakompensaatiolle, joka oikaisee mitatun potentiaalilin ja pH-kalibroinnin välisen suoran. Manuaalinen kompensatio sallii määrittämäänsä manuaalisesti lämpötilan, jossa mittaus suoritetaan. Automaattinen kompensatio (ATC) käyttää Pt-100-lämpötila-anturia mittaamaan näytteen lämpötilan automaattisesti. Kummassakin tapauksessa mittalaitteisto tulkitsee jännitelukeman mitatussa lämpötilassa.

5.1.4 pHFET

Nykyään kaikki pH-mittarit valmistetaan operaatiovahvistimista. Yleensä käytetään operaatiovahvistinta, jonka sisäänmenossa on FET-transistori. Näin mahdollistetaan erittäin suuri virtausvahvistus. FET-sisäänmenolla varustetun operaatiovahvistimen toiminta perustuu FET-puolijohteeseen.

Suhteellisen uusi keksintö pH:n mittauksissa on ioniselektiivisten kanavatransistorien (ISFET) käyttö tunnistavana elementtinä. Vetyioniherkkä pHFET on yksi muunnelmä ISFETeistä. ISFETit ovat johdettu metallioksidipuolijohdekanavatransistoreista (MOSFET), jotka ovat mikropiirien perusrakenneosia. Nämä piisirut yhdistävät pH-herkän kalvon FET-transistorin vahvistukseen. Kalvo on melko samanlainen kuin lasikalvoelektrodissa. Sisäänrakennettu vahvistin ja pieni koko on johtanut edullisen, paristokäyttöisen, taskukokoisen pH-mittausjärjestelmän kehitykseen.



Kuvio 6: pHFET-anturi (Van London)

Nämä laitteet ovat saaneet oman, laajenevan markkina-alueen. Erityisesti elintarvike- ja lääketeollisuudessa pH:n mittaus herkästi särkyvällä lasielektrodilla voi aiheuttaa todellisen vaaran. pHFETit ovat saaneet oman alueen myös geelien, pastojen ja lietteen sekä vahvasti emäksisten liuosten pH:n mittauksissa, joissa perinteinen lasielementti reagoi natriumioneihin ja antaa virheellisesti liian matalan lukeman. Seuraavissa luvuissa käsitellään näiden laitteiden perustoimintoja, instrumentointia ja sovelluksia.

Rakenne ja toiminta

pHFET eroaa MOSFETistä niin, että MOSFETin metallinen hila on korvattu pH-herkällä kalvomateriaalilla. Kalvomateriaali kuten piinitridi, alumiinioksidi tai

tantaalioksidi, on kosketuksissa suoraan näytteen kanssa. Sähkökontakti on saatu näytteeseen käänteisen referenssielektrodin avulla, samoin kuin lasikalvoelektrodissa. Referenssielektrodille johdettu jännite lataa liuoksen, eristekerroksien ja piialustan muodostaman kondensaattorin ja luo liikkuvan kanavavarauksen. Samanaikaisesti nielu- ja lähde-elektrodille johdettu potentiaali johtaa virtaukseen. Tämä virta on esitetty kaavassa 13.

$$i_{ds} = AV_{ds}Q_c = AV_{ds}C_2 \left(V_g - V_T - \frac{V_{ds}}{2} \right) \quad (13)$$

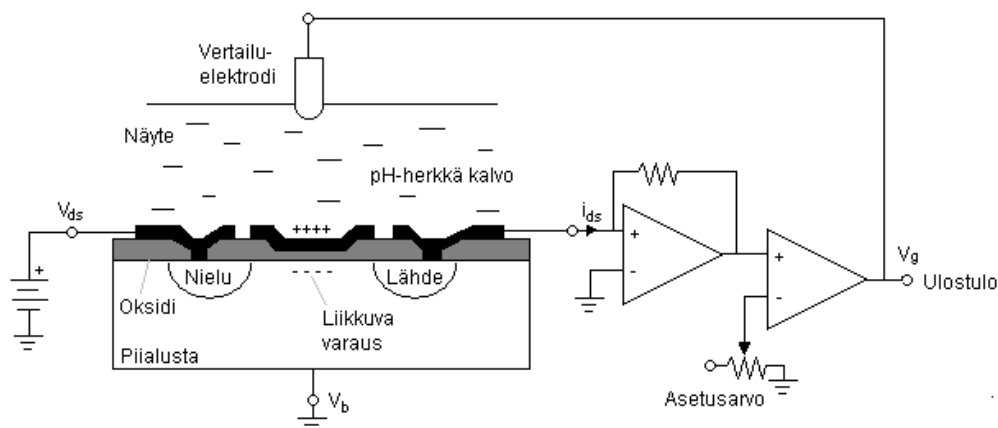
Jossa vakio A sisältää geometriset tekijät, V_{ds} on nieluun johdettu jännite ja Q_c liikkuva kanavavaraus. V_g on liikkuva varaus, V_T kynnysjännite tuottamaan liikkuva varaus ja C_2 hilan kapasitanssi.

Kynnysjännite sisältää useita lausejäseniä, joista yksi on rajajännite näytteen ja pH-herkän kalvon välillä. Protonien adsorptio tämän kerroksen rajapinnassa johtaa Nernstin riippuvuuteen vaihtelevan vetyioniaktiivisuuden jännitteen johdosta, jonka tuloksena pH:n muutokset muuttavat laitteen nieluvirtaa (kaava 14).

$$i_{ds} = AV_{ds}C_2 \left(V_g - V_T + 2.3 \frac{RT}{F} pH - \frac{V_{ds}}{2} \right) \quad (14)$$

Instrumentointi

Kaava 14 osoittaa pHFET:n virran riippuvuuden pH:sta. Pääasiallinen pHFET:n toimintamuoto on vakionieluvirralla operointi (kuvio 7). Jänniteohjattu virtavahvistin muuntaa nieluvirran jännitteeksi, jota verrataan asetusarvoon. Vertailijan ulostulo ohjaa referenssielektrodia V_g . V_{ds} on vakio ja komparaattorin ulostulon vaihtelu vaikuttaa suoraan vetyioniaktiivisuuden vaihteluun. 59 mV:n vaihtelu ulostulossa vastaa yhden pH-yksikön muutosta. Liitäntäpiiri sallii laitteen kytkemisen suoraan lasielektrodin pH-mittariin. pHFETilla tarvitaan myös lämpötilan kompensointi kalibroinnille.



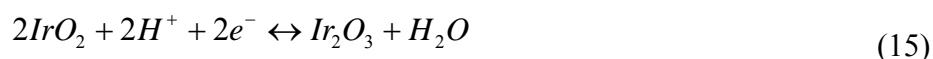
Kuvio 7: pH:n mittaus FET-transistorin avulla

5.1.5 Muut sähkökemialliset pH-elektrodit

On olemassa myös muita sähkökemiallisia pH:n mittauksia. Kaksi kaupallisesti saatavilla olevaa mittausmenetelmää, joko suoraan tai toiseen tuotteeseen kuuluvana, ovat metalli-metallioksidi- ja nestekalvoelektrodit.

Metalli-metallioksidi –pH-anturit

pH-indikaattorielektrodi voidaan rakentaa oksidipäällysteisestä metallista. Tällöin pH:ta voidaan mitata korkeissa lämpötiloissa ja paineissa. Nämä metallielektrodit voivat olla johtimen, hiotun maljan tai ohuen, ruiskutetun kalvon muodossa, jonka päälle oksidi on muodostettu lämpöhapetuksella, kemiallisella höyrysaostuksella tai sähkökemiallisella hapetuksella. Elektrodit on muodostettu sisältäen W/W₂O₃-, Sb/Sb₂O₃-, Pt/PtO₂- ja Ir/IrO₂-seoksia. Vesiliuoksessa metallioksidi voi olla pelkistynyt alempaan oksidiolomuotoon, kun protonit ovat sitoutuneet liuokseen. Käyttämällä esimerkiksi Ir/IrO₂-elektrodia tämä hapetus-pelkistyspari voidaan esittää puolikennoreaktiona, kaava (15).



Ir/IrO₂-elektrodimitauksella päästään lähelle Nernstin vastaavuutta 59 mV pH-yksikköä kohden. Hyvä kemiallinen kestävyys, korkea lämpötilan ja paineen sietokyky sekä lasiton rakenne takaavat, että näille pH-antureille on käyttöä mittauksissa, joissa lasikalvo tai pHFET eivät ole järkeviä.

Nestekalvoelektrodit

Toinen sähkökemiallinen pH-elektrodi perustuu polymeetriseen nestekalvoon.

Tavallisemmin tätä käytetään ioniselektiivisten elektrodien rakentamiseen, esimerkiksi kaliumista. Kalvo muodostuu pehmitetystä polymeerifilmistä, johon ionofori on kiinnittynyt. Ionofori on molekyyli, joka selektiivisesti sitoo ja kuljettaa annetun ionin kalvon yli. Ionoforia käytetään kertakäyttöisissä pH:n mittauksissa, kuten veren analysoinnissa.

5.2 Optinen pH:n mittausmenetelmä

Optisia pH:n mittausmenetelmiä ovat mm. väri-indikaattorit, indikaattoripaperit ja kuituoptiset pH-anturit. Pääkäyttö optisilla menetelmillä on laboratorioissa. Tässä työssä ei käsitellä aihetta enempää.

6 Kalibrointi

Kalibroinnilla tarkoitetaan toimenpiteitä, joiden avulla saadaan selville mittalaitteiden ja -järjestelmien näyttämien arvojen ja mitattavan suureen todellisten arvojen välinen yhteys mittalaitteen toiminta-alueella määritellyissä olosuhteissa. Yksinkertaistettuna kalibrointi siis tarkoittaa mittalaitteiden tarkkuuden tarkistamista.

pH:n mittaus vaatii säännöllistä kalibrointia. Elektrodit kuluvat ja likaantuvat käytössä ja niiden uusiminen on aika ajoin välttämätöntä. pH-elektrodeissa käytön ja huollon kannalta tärkeimmät asiat ovat mittauselektrodin puhtaus ja referenssielektrodin kunto. pH-elektrodit eivät koskaan ole identtisiä, niinpä niitä kalibroidaan säännöllisesti.

Kalibroinnilla määritellään 0-kohta ja herkkyys (slope)(mV/pH tai % teoreettisesta arvosta). Kalibrointi tehdään vähintään kahdella tunnetulla liuoksella, esimerkiksi pH 4 ja pH 7 tai pH7 ja pH 10. 0-kohta voi siirtyä elektrodin vanhetessa, jolloin mittari näyttää liian pieniä tai suuria arvoja ilman kalibrointia. Elektrodin vanhetessa myös kalibroiminen hidastuu ja herkkyys voi pienentyä (<70 % teoreettisesta arvosta) esimerkiksi likaantumisen takia.

Kalibroinnissa pH-anturi otetaan irti prosessista. Yleensä anturi on asennettu prosessiin palloventtiilin avulla. Huolto- ja kalibrointitilanteessa venttiili suljetaan ja avataan kiertävällä pallon liikkeellä. Kun venttiili on suljettu, anturi voidaan ottaa pois kalibroitavaksi. Anturia liikuteltaessa täytyy olla varovainen, ettei anturin päässä oleva avoin lasikalvo kolahda mihinkään ja mene rikki (esim. anturi on pois otettaessa viistossa ja sen pää osuu putken reunaan). Lähetin asetetaan kalibrointitilaan. Anturi huuhdellaan vedellä ja puhdistetaan kevyesti esimerkiksi puhtaalla liinalla, jonka jälkeen sen lukema testataan kalibrointiliuoksilla. Kalibrointiliuokset voidaan saada tehtaan laboratorion esimerkiksi tavallisiin muovisankoihin.

Kun anturi on upotettuna ensimmäiseen kalibrointiliuokseen, tarkistetaan lähettimen osoittama lukema. Anturi huuhdellaan vedellä, upotetaan toiseen kalibrointiliuokseen ja tarkistetaan lukema. Jos lukemat vastaavat kalibrointiliuosten pH:ita tai ne ovat sallitun mittavirheen rajoissa, anturi huuhdellaan vedellä ja asennetaan takaisin prosessiin. Jos

lukemat eivät ole samat, anturin lasikalvoa voidaan yrittää puhdistaa vedellä ja liinalla. Puhdistamisessa tulee olla erittäin varovainen ja helläkätinen, koska lasikalvo menee helposti rikki. Puhdistuksen jälkeen anturi testataan jälleen kalibroitiliuoksilla.

Jos anturin pH-lukemat eivät vastaa kalibroitiliuoksien pH:ita puhdistamisesta huolimatta, pH-arvot voidaan syöttää lähettimelle manuaalisesti. Tämä esimerkiksi siinä tilanteessa, jos pH-mittauksen alue on siirtynyt elektrodin ikääntymisen takia. Tämän jälkeen tarkistetaan kalibroitiliuosten avulla, pysyykö alue kohdallaan. Jos kaikista yrityksistä huolimatta pH-lukemia ei saada vastaamaan kalibroitiliuosten lukemia, anturi joudutaan vaihtamaan. Anturi vaihdetaan myös heti, jos lasikalvo menee rikki jossain vaiheessa kalibroitintia.

Vaihtoehtona pH-mittauksen arvojen tarkistamiseen on käyttää referenssimittaria. Prosessikalibrointi on järkevää vain silloin, jos anturia ei voida irrottaa mittauksesta tai kalibrointiä ei voida toteuttaa jostain muusta syystä johtuen. Kalibrointiväliä ei ole määriteltä, vaan sen tarpeellisuus on tapauskohtaista. Oikeiden prosessiarvojen varmistamiseksi on kuitenkin parempi kalibroida liian usein kuin liian harvoin.

Useissa prosesseissa kalibroinneista pidetään kirjaa. Tällöin on helpompi seurata muun muassa milloin kalibrointi on viimeksi suoritettu, kuka on suorittajana, mitkä prosessin osat kuluttavat antureita eniten eli kuinka usein kannattaa kalibroida sekä kuinka usein antureita vaihdetaan (helpottaa kustannusten seuraamista sekä pH-antureiden tilaamista varastoon).

7 pH-mittalaitteet

pH-mittalaitteistoon kuuluu anturin lisäksi lähetin sekä asennusosat, joista isoimpana venttiili. Mittalaitteiden valmistajia löytyy useita sekä Suomesta että ulkomailta. Seuraavassa on esimerkkejä kahden eri pH-mittalaittevalmistajan tuotteista.

7.1 Labkotec

Suomalainen mittaustekniikan asiantuntija. Valmistaa mittalaitteita moneen eri mittaustarkoitukseen. Labkotec kuuluu kansainväliseen Indutrade-konserniin. Seuraavassa esimerkkejä Labkotecin pH:n mittalaitteista.

pHD ja pHD sc –differentiaali-anturit

pHDTM differentiaali-antureiden mittaustekniikka perustuu kolmeen mittauselektrodiin tavallisissa pH-antureissa käytetyn kahden elektrodin sijaan. Kolmas elektrodi mittaa pH-arvoa referenssiliuoksessa (pH 7), johon varsinaisen prosessielektrodin arvoa verrataan. Tämän tekniikan ansiosta differentiaalisten antureiden mittaustarkkuus on tavallisia antureita huomattavasti parempi. Anturit vaativat myös tavallista vähemmän kalibrointia ja huoltoa.



Kuvio 8: Labkotecin pHD-anturi (Labkotec)

Erikoisrakenteensa ansiosta anturin referenssielektrodi on eristetty mitattavasta nesteestä suolasillan avulla. Näin referenssielektrodi ja -liuos pysyvät puhtaina pidempään (liite 1).

7.2 Bürkert

Bürkert on saksasta lähtöisin oleva maailman laajuinen venttiileihin erikoistunut yritys. Se tekee myös muita tuotteita, joihin kuuluvat myös pH-mittalaitteet. 35:ssä eri maassa toimivalla Bürkertilla suunnittelutoiminnot ovat keskitetty Saksaan ja Ranskaan. Liitteessä (2) Bürkertin pH-anturit erillislähettämiin.

7.3 ProMinent

Alunperin Saksassa perustettu maailman laajuinen vedenkäsittelyyn ja kemikaalien annosteluun perehtynyt yhtiö. Suomalainen tytäryhtiö ProMinent Finland.

DULCOTEST[®] –pH-anturit

DULCOTEST[®] –sarjassa on laaja valikoima pH-antureita eri mittaustarpeisiin. Sovellusalueet vaihtelevat vedenkäsittelystä teollisiin prosesseihin. Liitteessä (3) esimerkit PHER 112 SE ja PHEX 112 SE –mallien teknisistä tiedoista.

8 Loppusanat

pH:n mittaus tulee tärkeytensä takia aina olemaan yksi analysointikohde liuosten käsittelyssä. Perinteisen pH-mittauksen haasteena on helposti kuluva ja rikki menevä mittauselektrodin lasikalvo. Tulevaisuudessa transistorit tulevat yhä useammin korvaamaan lasikalvon tunnistavana elementtinä. Näin antureista saadaan entistä luotettavimpia ja anturin vaihdon tarve harvenee.

Nykyiset pH-anturit tarvitsevat säännöllistä kalibrointia. Tulevaisuuden kehityksen kohteena tulee olemaan kalibroinnin helpottaminen ja kalibrointikertojen vähentäminen. Varmasti myös kalibrointitulosten kerääminen, tallentaminen ja vertaaminen toisiinsa tulee vaivattomammaksi tietojärjestelmien hyödyntämisen ja langattomuuden yleistyessä.

Lähteet

- Beckman Coulter Inc. [www.sivu]. Saatavissa:
<http://www.beckmancoulter.com/default.asp>
- Bürkert Oy. [www-sivu]. Saatavissa: <http://www.burkert.fi/>
- Labkotec Oy. [www-sivu]. Saatavissa: <http://www.labkotec.fi/>
- McMillan, Gregory K. 1999. Process/Industrial Instruments and Controls Handbook.
USA. McGraw-Hill.
- pH-meter.info. [www.sivu]. Saatavissa: <http://www.ph-meter.info/>
- ProMinent Finland Oy. [www-sivu]. Saatavissa:
<http://www.prominent.fi/desktopdefault.aspx>
- Van London – pHoenix Company. [www.sivu]. Saatavissa:
<http://www.vl-pc.com/default/index.cfm>
- Vidqvist, Maija 2007 (8). Ovatko jatkuvatoimiset mittalaitteesi tehokkaassa käytössä?
Kunnossapito 23-25.
- Webster, John G. 1999. The Measurement, Instrumentation, and Sensors Handbook.
USA. CRC Press, IEEE Press.

Liitteet

Liite 1: Labkotec pHD ja pHD sc –differentiaaliantureiden tekniset tiedot

Malli	pHD-pH	pHD-pH sc
Anturin tyyppi	Analoginen differentiaalinen pH-anturi	Digitaalinen differentiaalinen pH-anturi
Lämpötila-anturi	NTC300 integroitu	
Mittausalue		
pH	-2 ... 14 pH	
lämpötila	-5 ... 95 °C	
Mittaustarkkuus		
pH	± 0.02 pH	
lämpötila	± 0.5 °C	
Herkkyys	± 0,01 pH	
Stabiilisuus	0,03 pH / 24 h	
Lämpötilan kompensointi	Automaattinen tietyllä lämpötila-alueella tai manuaalisesti asetettu käyttäjän valitsemaan lämpötilaan; Lisäksi valittavissa lämpötilan korjauskertoimia tai käyttäjän määrittelemä pH/°C kulmakerroin puhtaan veden automaattiseen lämpötilakompensointiin alueella 0.0 ... 50 °C	
Kalibrointi	Automaattinen 1- tai 2-pistekalibrointi Manuaalinen 1- tai 2-pistekalibrointi	
Prosessiliitäntä	Saatavilla kolme eri runkotyyppiä	
Lämpötila-alue		
käyttö	-5 ... 95 °C	-5 ... 70 °C
varastointi	-30 ... 70 °C; 95 % suhteellinen kosteus, ei kondensoitumista	
Näytteen paine p_{\max}	6.9 bar @ 105 °C	6.9 bar @ 70 °C
Näyttevirtaama v_{\max}	3 m/s	
Materiaalit	PEEK [®] tai Ryton [®] (PVDF) runko PEEK: suositellaan vahvoille hapoille Ryton: soveltuu lähes kaikkiin kohteisiin, myös vahvoille emäksille ja heikoille hapoille, ei sovellu vahvoille hapoille	
Anturikotelo	Runkotyypin mukaisesti	
Kaapeli	5-johdinkaapeli (+ 2 eristettyä suojausta) XLPE (polyetyleni), 150 °C standardipituus 6 m	5-johdinkaapeli, suojattu, PUR (polyetyleni), 105 °C standardipituus 10 m
Muut osat	Suolasilta runkomateriaalin mukaan, elektrodi lasia, maadoituselektrodi titaania ja O-rengastiivisteet Viton [®]	
Yhteensopivat lähettimet	sc-sarjan lähettimet	
Mitat	-	
Paino	0.316 kg	
Takuu	1 vuosi	

Liite 2: Bürkert pH-antureiden tekniset tiedot

Malli	Easycontrol	Metrocode	Polilyte Std	Polilyte HP
Anturin tyyppi				
Lämpötila-anturi				
Mittausalue				
pH	0 ... 14 pH		2 ... 14 pH	
lämpötila	0 ... 60 °C	0 ... 130 °C	0 ... 40 °C	0 ... 90 °C
Mittaustarkkuus				
pH	± 0.02 pH			
lämpötila	± 0.5 °C			
Herkkyys	± 0,01 pH			
Stabiilisuus	0,03 pH / 24 h			
Lämpötilan kompensointi	Automaattinen saatavilla lisävarusteena Pt1000			
Kalibrointi	Automaattinen 1- tai 2-pistekalibrointi Manuaalinen 1- tai 2-pistekalibrointi			
Prosessiliitäntä	Saatavilla kolme eri runkotyyppiä			
Lämpötila-alue				
käyttö	-5 ... 95 °C		-5 ... 70 °C	
varastointi	-30 ... 70 °C; 95 % suhteellinen kosteus, ei kondensoitumista			
Näytteen paine p_{max}	6.9 bar @ 105 °C		6.9 bar @ 70 °C	
Näyttevirtaama v_{max}	3 m/s			
Materiaalit	PEEK® tai Ryton® (PVDF) runko PEEK: suositellaan vahvoille hapoille Ryton: soveltuu lähes kaikkiin kohteisiin, myös vahvoille emäksille ja heikoille hapoille, ei sovellu vahvoille hapoille			
Anturikotelo	Runkotyyppin mukaisesti			
Kaapeli	5-johdinkaapeli (+ 2 eristettyä suojausta) XLPE (polyetylenei), 150 °C standardipituus 6 m		5-johdinkaapeli, suojattu, PUR (polyetylenei), 105 °C standardipituus 10 m	
Muut osat	Suolasilta runkomateriaalin mukaan, elektrodi lasia, maadoituselektrodi titaania ja O-rengastiivisteet Viton®			
Yhteensopivat lähettimet	sc-sarjan lähettimet			
Mitat	-			
Paino	0.316 kg			
Takuu	1 vuosi			

Liite 3: ProMinent DULCOTEST® –pH-antureiden tekniset tiedot

Malli	PHER 112 SE	PHEX 112 SE
Mittausalue		
pH	1 ... 12 pH	
lämpötila	0 ... 80 °C	0 ... 100 °C
näytteen paine p _{max}	6 bar	16 bar (25 °C) 6 bar (100 °C)
johtokyky	50 µS/cm	500 µS/cm
varastointi	10 ... 30 °C	
Materiaalit	PTFE-ring kalvo	avoin rengasaukko (jähmeä polymeeri elektrolyytti)
Referenssi	Ag/AgCl (3 mol KCL/polymeeri)	
Asennussyvyys	120 ± 3 mm	120 ± 3 mm tai 225 ± 3 mm
Asennuskulma	≥ 15 °	
Kiinnitys	PG 13.5	
Lasisauvan Ø	12 mm	
Elektrodin liitin	Paina ja kierrä –liitin	
Käyttökohteet mm.	Yhdyskunta- ja teollisuusjätevesi, juomavesi, teollisuusvesi, kemialliset prosessit, paperin valmistus, elintarviketeollisuus	Jätevesi, teollisuusvesi, kemialliset prosessit, sulfidi