



pH-elektrodin viritys ja kalibrointi



2025
Marjo Haukkovaara

1

Terminologiaa: viritys ja kalibrointi

Viritys

Viritys on toimenpide, jolla mittalaite säädetään näyttämään oikein

Kalibrointi

Kalibrointi on toimenpide, jolla mittalaitteen mittaustuloksen oikeellisuus tarkistetaan tunnetulla näytteellä

pH-mittauksessa on perinteisesti puhuttu kalibroinnista, kun tarkoitetaan viritystä!



22.5.2025 2

2

Mitkä tekijät vaikuttavat pH -mittauksen tarkkuuteen?

Elektrodi

- oikea elektrodityyppi (membraanilasi / liitos)
- puhdas diafragma

Viritys

- oikein suoritettuna ja riittävän usein
- tuoreet ja tarkat puskuriliuokset

Lämpötila

- erot virityksessä ja mittauksessa
- lämpötilan mittaaminen ja kontrollointi



Realistinen laboratoriotarkkuus: ± 0.05 pH
Teoreettisesti mahdollinen tarkkuus ± 0.03 pH



22.5.2025 3

3

Viritys: yleistä

Anna mittarin olla päällä hetki, jotta elektroniikka ehtii lämmetä.

Tarkista, että elektrodin täyttöaukko on auki.

Huuhtelee elektrodi ja anna pisaroiden valua elektrodista ennen puskuriliuoksia ja niiden välillä. Älä hankaa elektrodia kuivaksi.

Laita elektrodi puskuriin, sekoita joitakin sekunteja, pysäytä sekoitus ja odota stabiilia arvoa.

Lopeta viritys laittamalla elektrodi uudelleen ensimmäiseen puskuriin ja tarkista kauanko pH-arvon stabiiloituminen kestää.



22.5.2025 4

4

Viritys: sekoitus vaikuttaa pH-arvoon

Joissakin standardimenetelmissä kielletään sekoituksen käyttö.

Yleinen suositus: ensin sekoitetaan näyte edustavan näytteen varmistamiseksi ja sitten pysäytetään sekoitus itse mittauksen / virityksen ajaksi, koska sekoitus on vaikea suorittaa toistettavasti.

Jos sekoitusta käytetään mittauksessa, tarvitaan sekoitus myös virityksessä (calibration).



GWB

22.5.2025 5

5

Viritys: yleistä

- käytä aina tuoreita puskureita
- käytä mittarin "auto read" -toimintoa
- puhdista elektrodi mittauksen jälkeen
- mittaa lämpötila

Kaikissa Mettler Toledo pH-mittareissa ja titraattoreissa on automaattinen lämpötilakompensointi virityksen aikana.



GWB

22.5.2025 6

6

Viritys: puskureista

Käytä aina tuoreita puskureita:

- käytä samaa puskuriliuosta vain kerran, muuten puskuriliuoksen oikeasta pH-arvosta ei ole takeita
- älä varastoi liuoksia suorassa auringonvalossa
- säilyvyys **avaamattomana** on kerrottu pullossa

Avatuille pullolle (tekniset puskurit) on seuraavat suositukset:

pH 4.01, 7.00 ja 9.21	2 - 3 kuukautta
pH <4 ja >10	enintään 1 kuukausi

Ns. primääripuskurit (NIST/DIN) enintään yksi kuukausi



22.5.2025 7

7

Viritys: puskurien valinta

Nykyisissä mittareissa tavallisimpien puskurien lämpötilariippuvuus on sisäänrakennettuna: valitse mittarista oikea puskurisarja

Esimerkiksi S220:

B1 1.68 4.01 7.00 10.01 (at 25°C) Mettler US
B2 2.00 4.01 7.00 9.21 11.00 (at 25°C) Mettler Europe
B3 2.00 4.00 7.00 9.00 12.00 (at 20°C) Standard Merck buffer
B4 1.680 4.008 6.865 9.184 12.454 (at 25°C) DIN19266
B5 1.09 4.65 6.79 9.23 12.75 (at 25°C) DIN19267
B6 1.680 4.003 6.864 9.182 12.460 (at 25°C) Chinese
B7 2.00 4.01 7.00 10.00 (at 25°C) Technical buffer
B8 1.679 4.008 6.865 9.180 (at 25°C) JIS Z 8802



22.5.2025 8

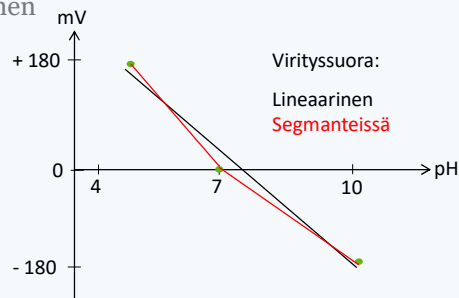
8

Viritys: puskurien valinta

Kulmakertoimen viritys:

- vähintään kaksi puskuria
- puskurit tulisi valita siten, että niiden pH:t olisivat korkeampia tai alhaisempia kuin pH-alue, jolla aiotaan mitata
- jos saman päivän aikana mitataan sekä happamia että emäksisiä näytteitä, tulisi suorittaa 3 pisteen viritys
- segmenteissä tai lineaarinen

Mitattaessa äärialueilla
(pH < 2 tai > 11) tarvitaan
3 - 5 pisteen viritys.

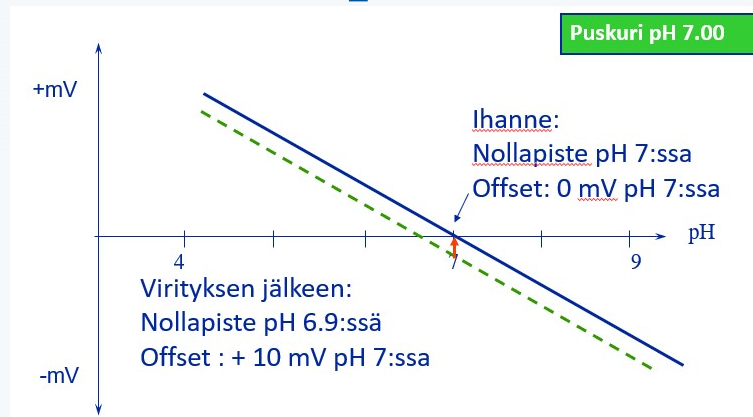


GWB

22.5.2025 9

9

Viritys: pH 7 –puskuri säättää nollapisteen

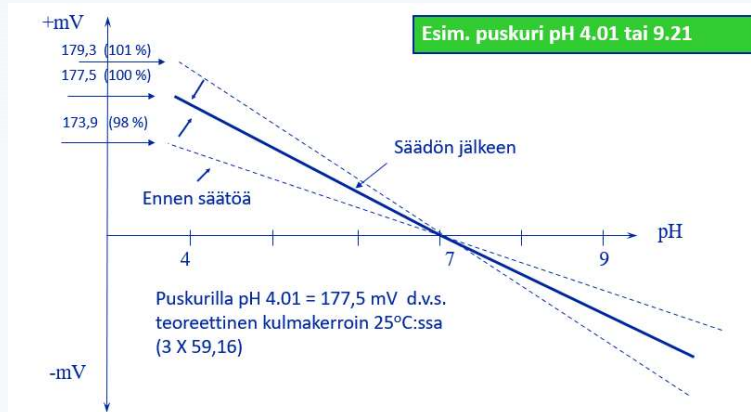


GWB

22.5.2025 10

10

Viritys: kulmakertoimen säätö

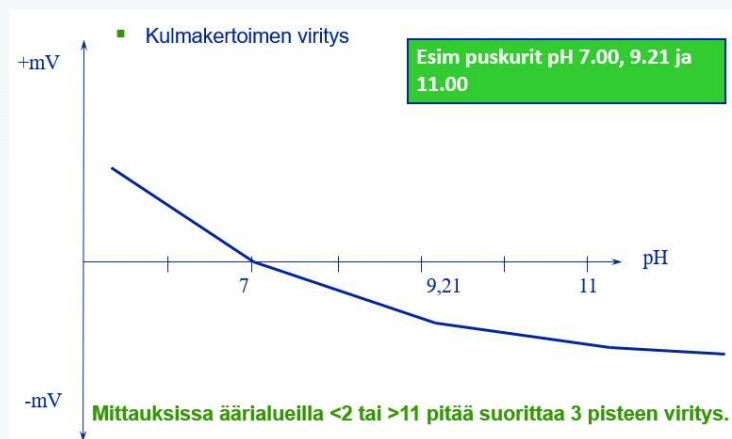


GWB

22.5.2025 11

11

Viritys: äärialueet



GWB

22.5.2025 12

12

Viritystulokset

Elektrodi on kunnossa, jos

- offset $0 - \pm(20) 30 \text{ mV}$
- kulmakerroin 95 - 102 %
- vasteaika (esim. pH:sta 9,21 pH-arvoon 4.01) alle 30 s

Elektrodi pitää puhdistaa /regeneroida, jos

- offset $\pm 20 - \pm 35 \text{ mV}$ ja/tai
- kulmakerroin 90 - 94 % (tai 102 - 105%) ja/tai
- vasteaika 30 - 50 s

Jos arvot ovat näitä ”huonommat”, on elektrodi luultavasti loppuunkäytetty ja täytyy vaihtaa.



22.5.2025 13

13

Viritys: kuinka usein?

Viritystiheys riippuu:

Näytetyypistä

- ”likaisia” ja vedettömiä näytteitä mitattaessa usein

Tarvittavasta tarkkuudesta

- hyvin tarkkoissa mittauksessa useita kertoja päivässä

Elektrodin laadusta

- vanha elektrodi vaatii viritystä useammin kuin uusi

Suosituksia:

- kerran päivässä (kun elektrodia käytetään)
- elektrolyytin vaihdon jälkeen
- diafragman puhdistuksen tai regeneroinnin jälkeen
- pitkän tai virheellisen säilytyksen jälkeen

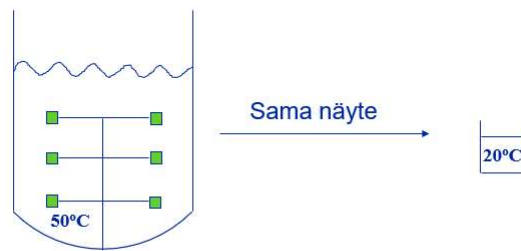


22.5.2025 14

14

Lämpötilavaikutus

pH säiliössä $\neq$ pH näyteastiassa ???



GWB

22.5.2025 15

15

Näytteen lämpötilariippuvuus

Mitä pH-mittarin lämpötilakompensointi ei huomioi:

- eri näytteiden pH-arvoja eri lämpötiloissa:

Samples	20°C	30°C
HCl 0.001 mol/L	pH 3.00	pH 3.00
NaOH 0.001 mol/L	pH 11.17	pH 10.83
Fosfaattipuskuri	pH 7.43	pH 7.40
TRIS -puskuri	pH 7.84	pH 7.56

- jokaisella näytteellä on oma lämpötilariippuvuutensa
- tätä EI ole mahdollista kompensoida pH-mittarilla

Mittaa aina myös lämpötila, kun mittaat pH:n!

GWB

22.5.2025 16

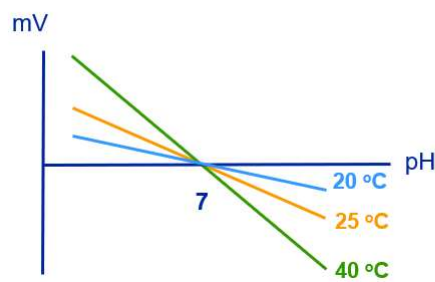
16

Kulmakertoimen lämpötilariippuvuus

Mitä lämpötilakompensaatio pH -mittarissa tarkoittaa?

- Nernstin lain mukaan elektrodin kulmakerroin on lämpötilasta riippuvainen
- mittariin on tallennettu elektrodin kulmakerroin eri lämpötiloissa

$$E = E_0 - 2.3 \frac{RT}{F} \cdot \text{pH}$$



°C	mV/pH
0	-54.2
10	-56.2
20	-58.2
25	-59.2
30	-60.1
40	-62.1
50	-64.1
60	-66.1
80	-70.1
90	-72.1
100	-74.0
110	-76.0

GWB

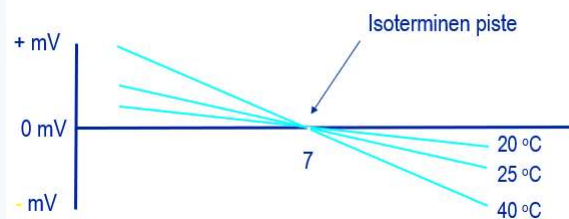
22.5.2025 17

17

Elektrodin lämpötilakompensointi

Isotermien piste on piste, jossa kaksi virityssuoraa leikkaavat toisensa.

Nernstin lain mukaan isotermien piste on vakio ja riippumaton lämpötilasta. Teoriassa se on sama kuin elektrodin nollapiste E_0 (pH 7 = 0 mV, T = 25 °C)



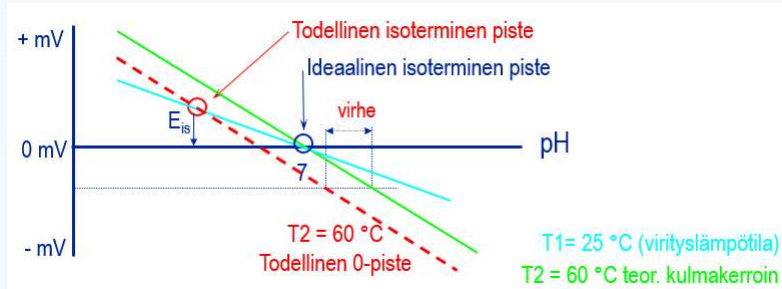
GWB

22.5.2025 18

18

Elektrodin lämpötilakompensointi

Useimpien elektrodien nollapiste ei kuitenkaan ole pH 7.00



Suuri poikkeama pH 7:sta aiheuttaa virheen. Tätä efektiä ei myöskään voi kompensoida. Virhe on yleensä maksimissaan 0.1 pH-yksikön luokkaa.

Ainoa ratkaisu on suorittaa viritys mittaustilassa.

GWB

22.5.2025 19

19

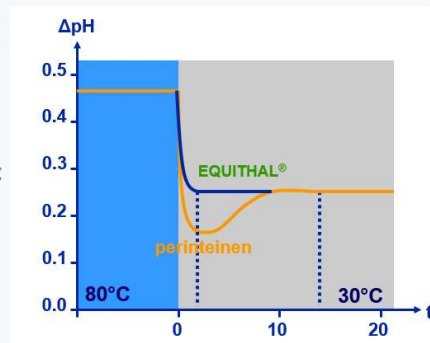
Lämpötilan vaikutus

Lämpötilan vaikutus mittauksiin on tärkeä huomioda

- verrattaessa tuloksia eri paikoissa eri aikaan tehtyihin mittauksiin
- jotta tiedetään todellinen tulos halutussa lämpötilassa

Elektrodin vasteaika

- lämpötilan muutos 80 °C => 30 °C: signaali stabiloituu vasta, kun sekä referenssielementin ja sisemmän pH-elektrodin lämpötilat ovat samat



GWB

22.5.2025 20

20

Kirjaaminen

- päivämäärä
- elektrodin malli ja sarjanumero
- käytetyt puskurit
- nollapiste
- kulmakerroin
- lämpötila
- vasteaika



GWB

22.5.2025 21

21

Todentaminen virityksen jälkeen (kalibrointi)

Virityksen todentamista varten Mettler Toledolla on puskurit pH 5.00 (30464188) ja pH 8.00 (30464189)



GWB

22.5.2025 22

22

Kiitos

Yhteystiedot:

marjo.haukkovaara@gwb.fi
gwb@gwb.fi

puh. 0201 255231 / 040 8370278
puh. 0201 255255



GWB

22.5.202
5

23