

Ukázka kalibrace sondy pH485 v jednotkách H3, H7 nebo E2

Tento dokument popisuje praktickou ukázkou kalibrace sondy pH485 z pohledu kalibrační jednotky. Podmínky kalibrace, připravení potřebných pomůcek a prostředí kalibrace jsou popsány v plnohodnotném manuálu kalibrační jednotky. Pro kompletní nastudování problematiky kalibrace pH je nutné nastudovat i manuál ke kalibrační jednotce a případně použít i jiné zdroje.

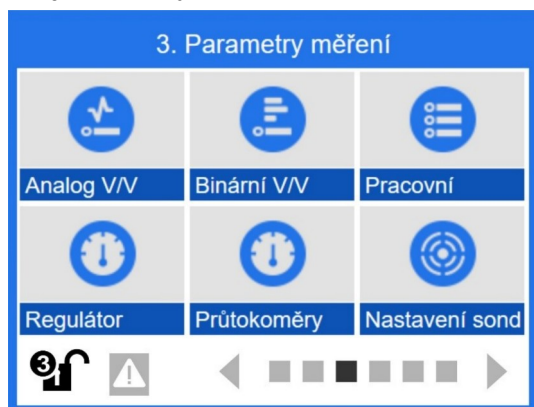
Potřebné pomůcky:

- kalibrační jednotka H3, H7 nebo E2
- pH metr pH485 komunikující s protokolem Modbus RTU
- minimálně jeden pufr o známé hodnotě. Ideálně mít dva pufrы (typicky o hodnotě 4pH a 10pH)
- tři zkumavky o objemu min 5ml
- destilovaná voda na opláchnutí pH sondy

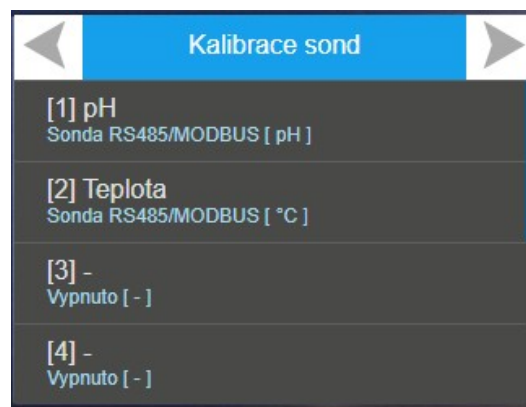
Předpoklady

- očištěná pH485 sonda
- přibližně teplotně ustálené pufrы s teplotou sondy
- připravená kalibrační jednotka
- opláchnutá čistá sonda destilovanou vodou před vložením do jednotlivých pufrů
- přihlášení uživatele minimálně do úrovně **[2] Provoz** (přihlášení v hlavním menu – ikonka zámku v levém dolním rohu)

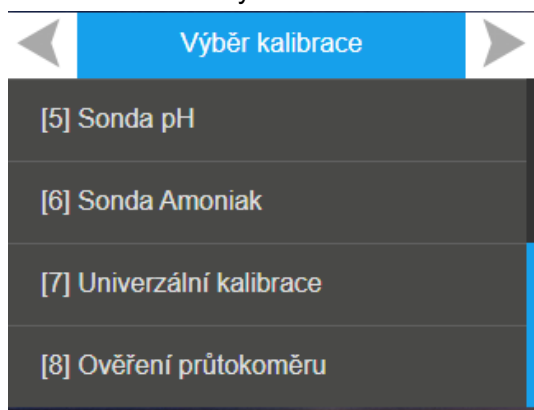
Vyvolání kalibrace v menu jednotky a vybrání patřičného kanálu. Toto je výchozí bod pro všechny následující ukázky kalibrace:



I. Menu -> 3. Parametry měření -> **Kalibrace sond**



II. Výběr patřičného kanálu - **[1] pH**



III. Výběr kalibrace – **[5] Sonda pH**

Měření pH

Hodnota pH je míra kyselosti nebo zásaditosti roztoku a je definována jako vodíkový exponent. Hodnota pH se pohybuje v rozsahu od 0 (silně kyselé) do 14 (silně zásadité), přičemž pH 7 označuje neutrální roztok, například čistou vodu. pH lze měnit přidáním kyseliny nebo zásady.

Princip měření pH

Měření pH probíhá pomocí potenciometrické metody, kde jsou zapotřebí dvě elektrody – měřicí a referenční. Elektrody vytvářejí elektrický potenciál úměrný koncentraci vodíkových iontů v roztoku. Tento potenciál se následně přepočítá na hodnotu pH. Ve většině moderních pH sond (vč. sondy pH485) jsou obě elektrody spojeny do tzv. sdruženého měřicího článku, který zjednodušuje manipulaci a údržbu.

Elektrody jsou obvykle umístěny v tenkostěnné skleněné baňce, která umožňuje iontovou výměnu mezi roztokem a měřicí elektrodou. Skleněná membrána na měřicí elektrodě je citlivá na vodíkové ionty, což umožňuje měření rozdílu napětí mezi elektrodami. Referenční elektroda poskytuje stabilní potenciál pro srovnání.

Životnost

Životnost pH sondy je značně ovlivněna měřeným prostředím. Schopnost vést ionty skleněné baňky se časem zhoršuje a tím klesá napětí elektrod. Dobu provozuschopnosti sondy nelze jednoznačně stanovit. Životnost závisí na teplotě a agresivitě měřeného roztoku. Při provoz v rozmezí 20-30°C je možno se sondou měřit třeba 1 rok, v médiu o teplotě 80°C se životnost zkracuje až na 4 týdny. Okolní prostředí ovlivňuje strmost a offset sondy, proto je nutné sondu v pravidelných intervalech kontrolovat a kalibrovat. Kalibraci se zjišťuje skutečný stav sondy provozuschopnosti a nastavuje se správný přepočet měřeného elektrického napětí na hodnotu pH.

Měření strmosti ukazuje stav elektrochemického systému. Pokud strmost klesne pod 50 mV (85 %), nebo pokud se odchylka u nulového bodu překročí ±30 mV, znamená to, že měřicí systém je již opotřebený a je třeba jej vyměnit. Pokud by se tento měřicí systém nadále používal, je nutné pravidelně provádět kalibraci v krátkých intervalech, aby se zajistila přesnost měření pH.

Kalibrace

Kalibrace se provádí typicky ve dvou bodech. K účelu kalibrace se používají roztoky o známé hodnotě (=pufry), typicky 4 a 10 nebo 7. Znalost reakce sondy v podobě měření elektrického napětí nám pomohou stanovit dva nové kvalitativní

parametry – strmost a offset sondy. Závislost napětí mezi elektrodami a hodnotou pH je skoro lineární a je dáno rovnicí:

$$pH [mV] = \frac{U [mV]}{-59,16} + 7$$

V sondě se mohou vyskytovat vzduchové bublinky, které je nutno před kalibrací lehce setřást podobně jako ruťový teploměr.

Sklo sondy je nutné před přemístěním do dalšího pufru opláchnout destilovanou vodou, nikdy neotíráme skleněnou membránu papírovou utěrkou z důvodu způsobení mikroškrábanců na povrchu membrány, což může ovlivnit přesnost měření. Mechanickým očištěním membrány může být narušena koloidní vrstva, která je klíčová pro správné fungování sondy.

Teplotní kompenzace

Při vyhodnocení hodnoty pH je nutné započítat i teplotní kompenzaci, kdy se mění strmost sondy. Při změně teploty o 10°C se změní hodnota pH o 0,15. Sonda pH485 je vybavena vestavěným snímačem teploty. Hodnota pH ze snímače pH485 je již kompenzována integrovaným snímačem teploty, který je z výroby přímo umístěný v horní části skleněné sondy. Rozdílná teplota sondy ovlivňuje směrnicí sondy:

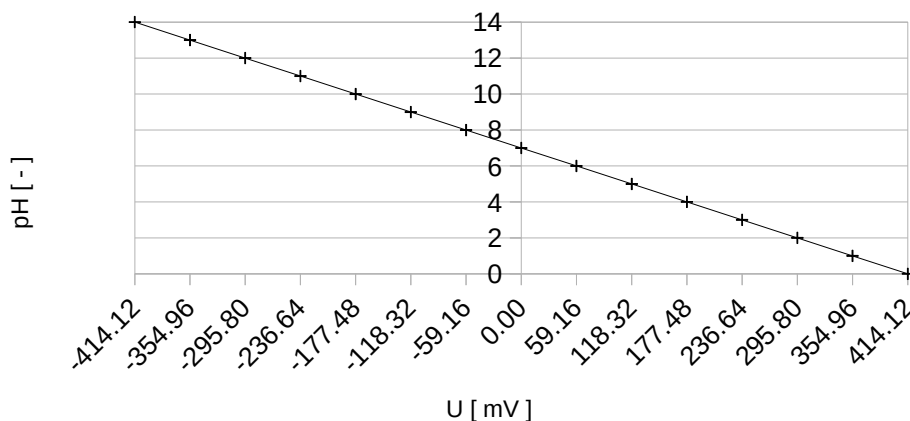
0°C ...	54,2mV/pH (-5 mV/pH)
25°C ...	59,2mV/pH
50°C ...	64,1mV/pH (+4,9 mV/pH)
75°C ...	69,1mV/pH (+9,9 mV/pH)

Uchovávání a čištění sondy

Sonda pH stárne neustále. Vhodnými podmínkami při uchování můžeme pomoci prodloužit životnosti sondy. Pokud sondu nepoužíváme uchovávejte sondu v uchovávacím roztoku KCl 3 mol/L pro regeneraci a hydrataci nebo v pufru pH o hodnotě 4 nebo 7. V případě uchovávání sondy na suchu nastává pasivace membrány a je nutné provést kondicionaci před použitím. Kondicionace sondy se provádí namočením elektrody do pufru 4 nebo 7 na dobu 12-24hodin. Pokud se na sondě usadí nečistoty, lze je odstranit pomocí jemných čistících prostředků, jako je alkohol nebo slabý roztok kyseliny chlorovodíkové. Pro silnější usazeniny lze sondu ponořit do horké vody (cca 40 °C) nebo použít ultrazvukovou čističku. Při skladování by měla být sonda ponořena ve vhodném uchovávacím roztoku, nikoliv na suchu.

pH [-]	U [mV]
0	414,12
1	354,96
2	295,80
3	236,64
4	177,48
5	118,32
6	59,16
7	0,00
8	-59,16
9	-118,32
10	-177,48
11	-236,64
12	-295,80
13	-354,96
14	-414,12

Závislost pH na napětí U



Příklady kalibrací pomocí kalibrační jednotky – obsah:

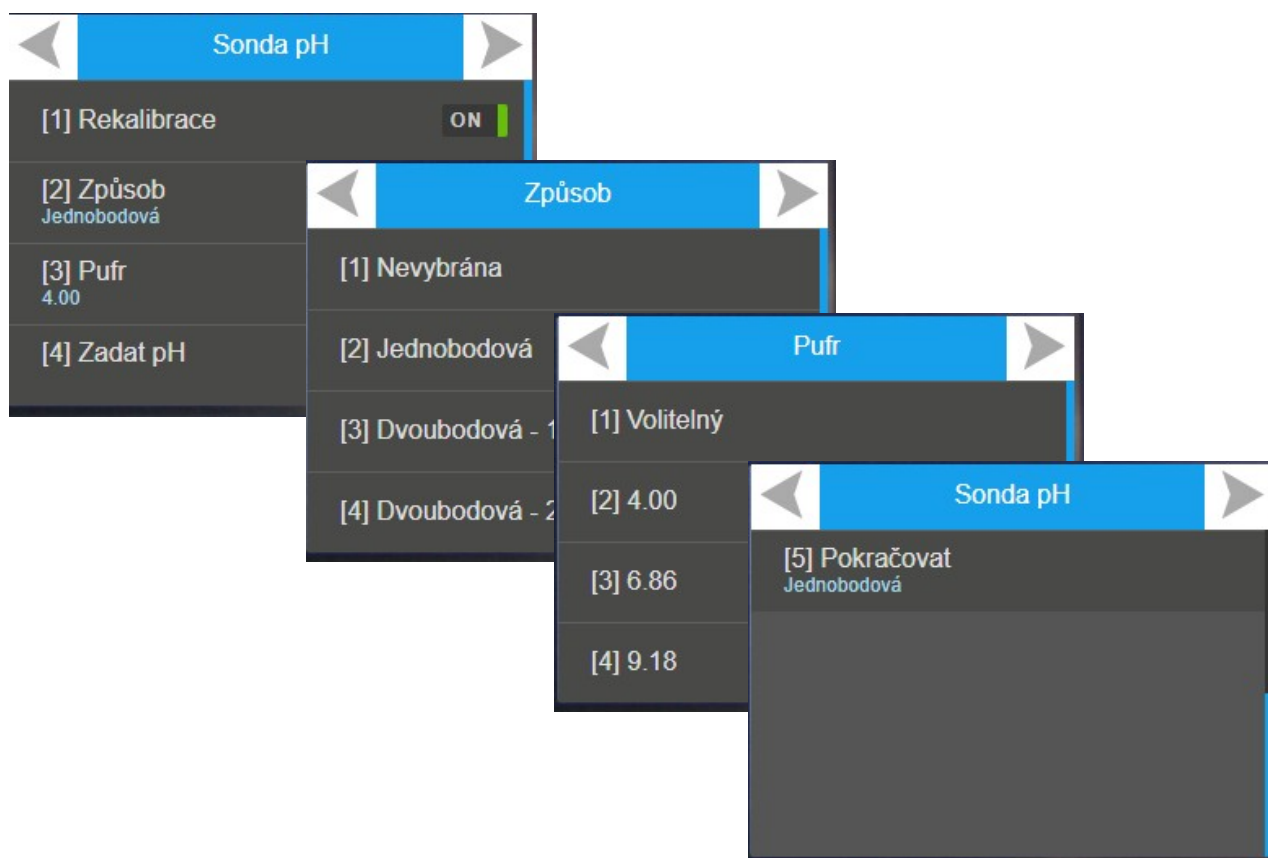
1. Jednobodová kalibrace.....	3
2. Dvoubodová kalibrace.....	5
3. Příklad chybné jednobodové kalibrace na nesprávnou hodnotu pufru.....	8
4. Reset uživatelských koeficientů.....	10
5. Řešení potíží – zobrazení dialogu s varován.....	12

1. Jednobodová kalibrace

V této ukázce se provede jednobodová kalibrace sondy na pufr o hodnotě 4pH:

- 1.1. Výběr **jednobodová** kalibrace pod položkou **[2] Způsob**
- 1.2. Výběr pufru o hodnotě **4 pH** pod položkou **[3] Pufr**
- 1.3. Výběr **Pokračovat** na kartě Sonda pH vyvolá kalibrační obrazovku

Pozn.: Položka **[1] Rekalibrace** určuje jestli se jedná o uživatelskou (**ON, 1** = zapnuto) nebo o výrobní kalibraci (**OFF, 0** = vypnuto).



- 1.4. Vložíme očištěnou sondu do pufru o hodnotě 4 pH a počkáme na ustálení. Po ustálení a překontrolování měřených hodnot provedeme kalibraci zapsáním kalibračních konstant do sondy pomocí **[4] Zkalibrovat nyní!**:

Jednobodová
[1] Sonda měří 3.97 ph 175.0 mV 28.5°C
[2] Hodnota pufru 4.01 ph 176.2 mV
[3] Stáří sondy (limit 20 %) Strmost: 0.0% Offset: 0.0 %
[4] Zkalibrovat nyní! Jednobodová

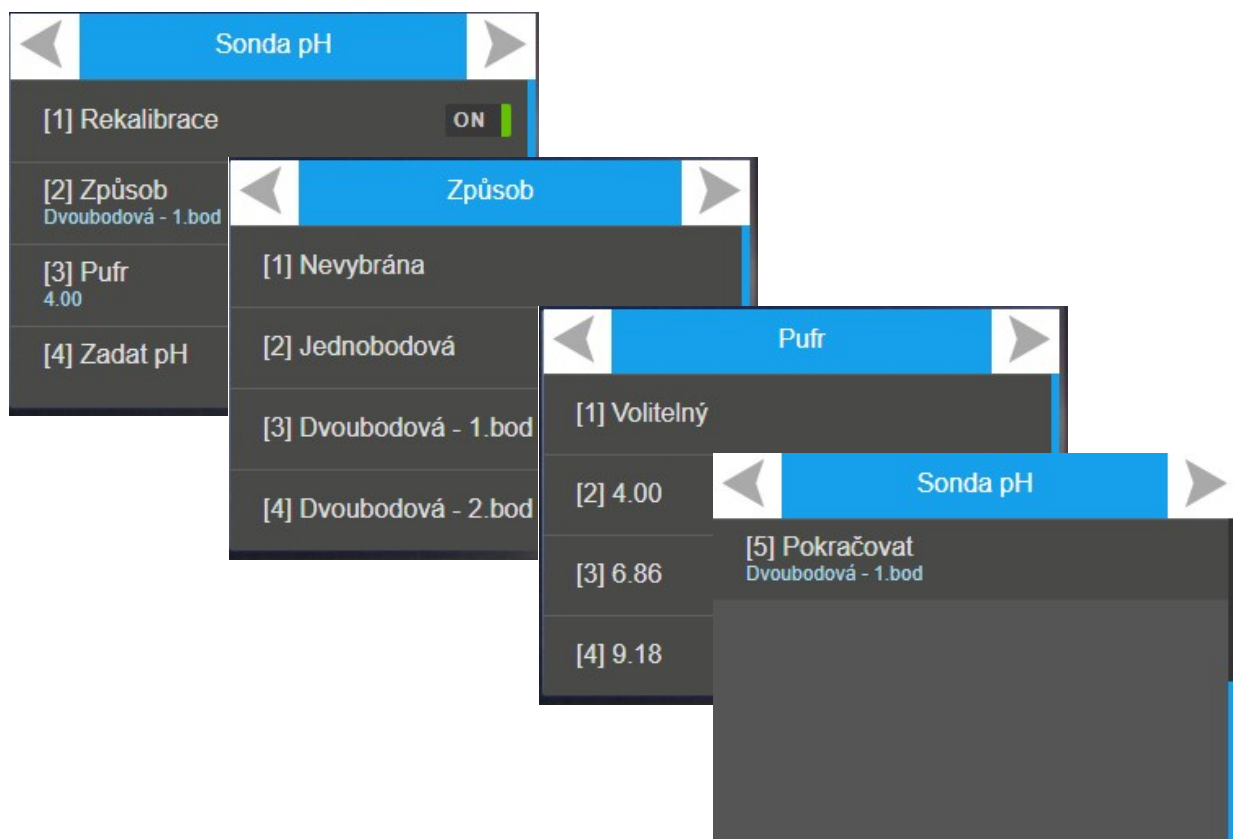
- 1.5. Po zkalibrování možno zkontrolovat nový koeficient **Offset**. Měřená hodnota pH se srovnala na hodnotu pufru:

Jednobodová
[1] Sonda měří 4.01 ph 175.0 mV 28.6°C
[2] Hodnota pufru 4.01 ph 176.2 mV
[3] Stáří sondy (limit 20 %) Strmost: 0.0% Offset: 3.0 %
[4] Zkalibrovat nyní! Jednobodová

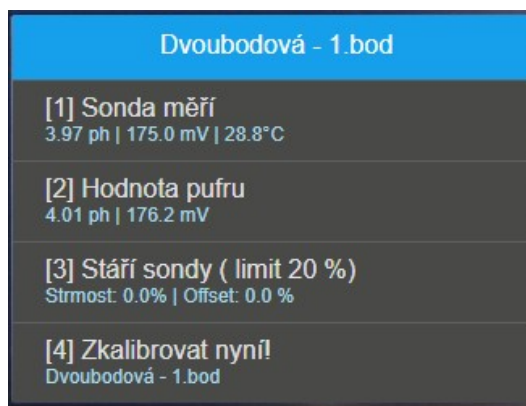
2. Dvoubodová kalibrace

V této ukázce se provede dvoubodová kalibrace sondy na pufr o hodnotě 4pH a 10pH. Jako první pufr je vhodnější volit ten, který je blíže neutrálnímu pH 7.

- 2.1. Výběr kalibrace **Dvoubodová – 1.bod** pod položkou **[2] Způsob**
- 2.2. Výběr pufru o hodnotě **4 pH** pod položkou **[3] Pufr**
- 2.3. Výběr **[5] Pokračovat** na kartě Sonda pH vyvolá kalibrační obrazovku pro první kalibrační bod



2.4. Vložíme očištěnou sondu do pufru o hodnotě 4 pH a počkáme na ustálení. Po ustálení a překontrolování měřených hodnot provedeme kalibraci zapsáním kalibračních konstant do sondy pomocí **[4] Zkalibrovat nyní!**:



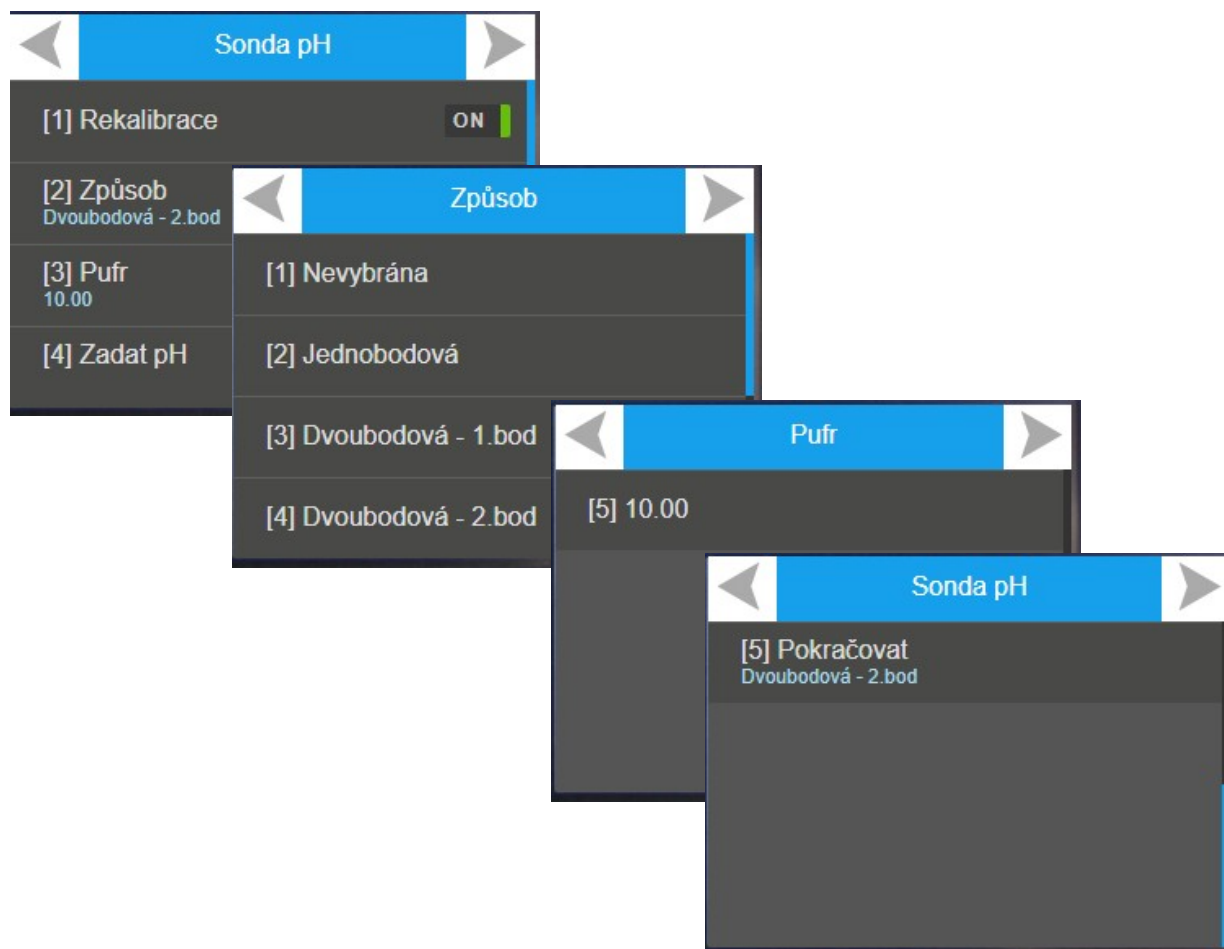
2.5. Po zkalibrování se zobrazí informativní okno "První bod kalibrace úspěšně proveden". Zavřít okno tlačítkem [ENTER].

2.6. Přejdeme v menu o úroveň výše tlačítkem [ESC] nebo kliknutím na horní modrou lištu.

2.7. Výběr kalibrace **Dvoubodová – 2.bod** pod položkou **[2] Způsob**

2.8. Výběr pufru o hodnotě 10 pH pod položkou **[3] Pufr**

2.9. Výběr Pokračovat na kartě Sonda pH vyvolá kalibrační obrazovku pro druhý kalibrační bod



2.10. Vložíme očištěnou sondu do pufru o hodnotě 10 pH a počkáme na ustálení. Po ustálení a překontrolování měřených hodnot provedeme kalibraci zapsáním kalibračních konstant do sondy pomocí **[4] Zkalibrovat nyní!**:

Dvoubodová - 2.bod
[1] Sonda měří 9.92 ph -161 mV 28.8°C
[2] Hodnota pufru 9.98 ph -175.8 mV
[3] Stáří sondy (limit 20 %) Strmost: 0.0% Offset: 0.0 %
[4] Zkalibrovat nyní! Dvoubodová - 2.bod

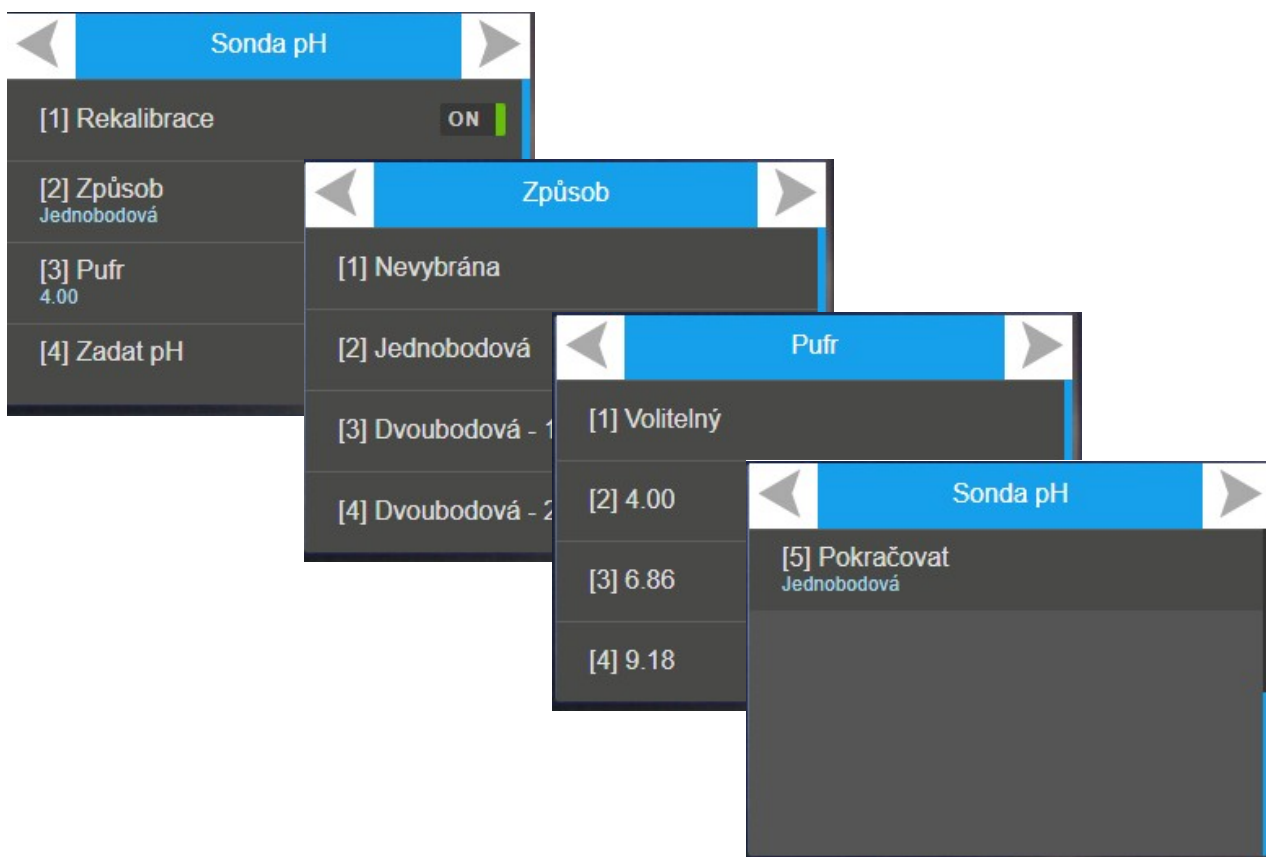
2.11. Po zkalibrování možno zkontrolovat nové koeficienty **Strmost** a **Offset**. Měřená hodnota pH se srovnala na hodnotu pufru:

Jednobodová
[1] Sonda měří 4.01 ph 175.0 mV 28.6°C
[2] Hodnota pufru 4.01 ph 176.2 mV
[3] Stáří sondy (limit 20 %) Strmost: 0.0% Offset: 3.0 %
[4] Zkalibrovat nyní! Jednobodová

3. Příklad chybné jednobodové kalibrace na nesprávnou hodnotu pufru

V tomto příkladě jsou uvedeny následky nesprávně provedené kalibrace a její následky. Pufr zvolíme o hodnotě pH 4, ale fyzicky ponoříme sondu do pufru o hodnotě pH 10 a zkontrolujeme výsledky.

- 3.1. Výběr **jednobodová** kalibrace pod položkou **[2] Způsob**
- 3.2. Výběr pufru o hodnotě **4 pH** pod položkou **[3] Pufr**
- 3.3. Výběr **[5] Pokračovat** na kartě Sonda pH vyvolá kalibrační obrazovku



3.4. Vložíme očištěnou sondu do pufru o hodnotě **10 pH** a počkáme na ustálení. Po ustálení a překontrolování měřených hodnot provedeme kalibraci zapsáním kalibračních konstant do sondy pomocí **[4] Zkalibrovat nyní!**:

Jednobodová	
[1] Sonda měří	9.93 ph -162 mV 28.9°C
[2] Hodnota pufru	4.01 ph 176.2 mV
[3] Stáří sondy (limit 20 %)	Střmost: 0.0% Offset: 0.0 %
[4] Zkalibrovat nyní!	Jednobodová

3.5. Po zkalibrování možno zkontrolovat nový koeficient **Offset 350.3%**. Měřená hodnota pH se sice srovnala na hodnotu pufru, ale hodnota offsetu nám napovídá o nesprávné kalibraci. Kalibrační jednotka zároveň nás upozorní varováním s textem "Upozornění nové kalibrační hodnoty sondy se liší o více jak 20% oproti hodnotám z výroby!"

Jednobodová	
[1] Sonda měří	4.01 ph -162 mV 28.9°C
[2] Hodnota pufru	4.01 ph 176.2 mV
[3] Stáří sondy (limit 20 %)	Střmost: 0.0% Offset: 350.3 %
[4] Zkalibrovat nyní!	Jednobodová

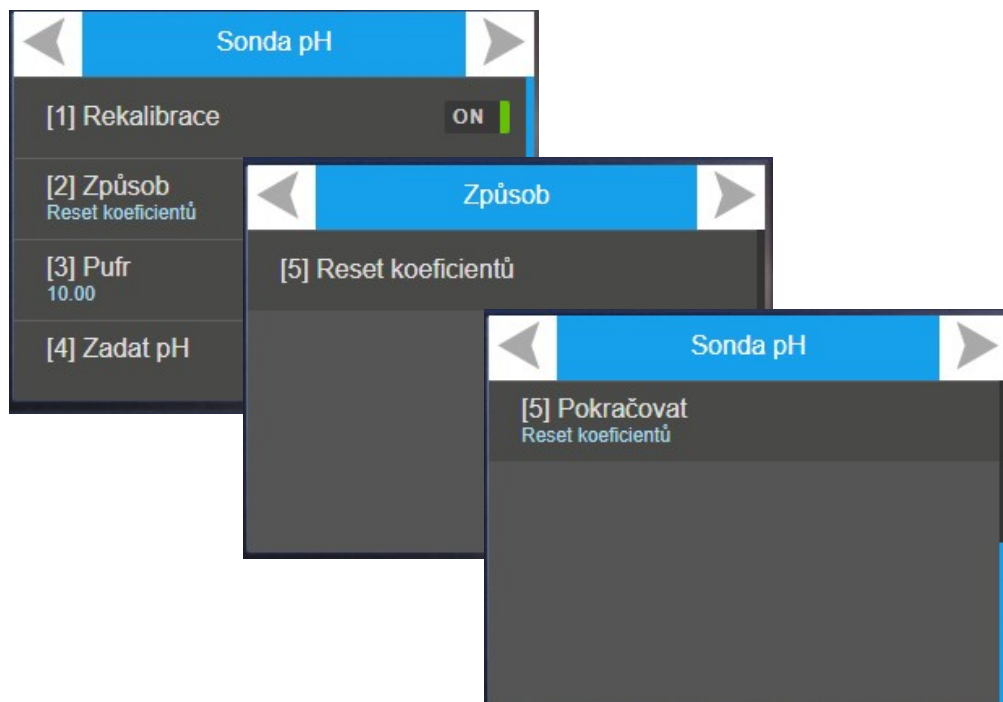
3.6. Protože jsme provedli pouze uživatelskou kalibraci, můžeme resetovat kalibrační koeficienty na původní hodnoty. O tom bude následující ukázka Reset uživatelských koeficientů

4. Reset uživatelských koeficientů

Následuje ukázka jak navrátit uživatelské koeficienty na původní hodnoty při podezření na nesprávně provedenou kalibraci nebo požadavku na uvedení sondy do výchozího stavu nastavení koeficientů.

4.1. Výběr **Reset koeficientů** pod položkou **[2] Způsob**

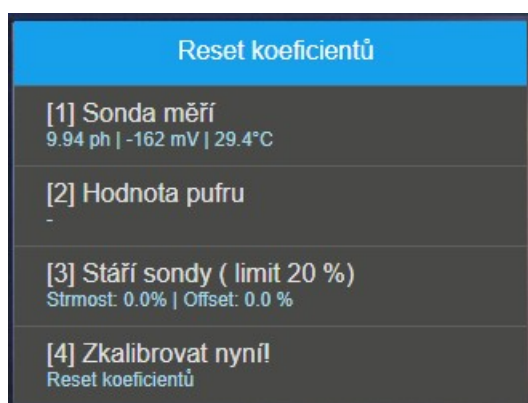
4.2. Výběr **[5] Pokračovat** na kartě Sonda pH vyvolá kalibrační obrazovku pro potvrzení resetu koeficientů



4.3. Pro tuto ukázkou máme sondu ponořenou do pufru o hodnotě 10pH z předchozí ukázky a sonda je nesprávně nakalibrována. Můžeme vidět nesprávné hodnoty u koeficientu offset 350.3%. Kliknutím na položku [4] **Zkalibrovat nyní!** dojde k podružnému procesu resetu koeficientů v sondě:



4.4. Po resetu koeficientů možno zkontrolovat nulové hodnoty koeficienty **Strmost** a **Offset**. Tím se navrátily uživatelské parametry na původní hodnoty. Výsledná hodnota pH se pak přepočítává pouze podle výrobní kalibrace. Koeficienty výrobní kalibrace jsou nastaveny při výrobě sondy nebo po kalibraci po přihlášení pod heslem pro úroveň obsluhy „3 Kalibrace a servis“. Měřená hodnota pH se srovnala na přibližnou hodnotu pufru 10pH:



5. Řešení potíží – zobrazení dialogu s varováním

V některých nestandardních situacích se může objevit dialogové okno s varováním. Následuje výpis situací kdy dojde k jejich vyobrazení a jejich příčina.

U všech varování platí, že se jedná o chybu a v kalibraci nelze pokračovat! Opustit dialogy lze tlačítkem [ENTER] nebo [ESC].

- 5.1. Dialog s textem „**Kalibrace není přístupná**“ se zobrazí, když nastane jedna z možností:
 - není splněna podmínka měřící metody a veličiny
 - chybně zadána hodnota pufru, když je vybrána konkrétní hodnota pufru
 - nebyl řádně proveden 1. bod dvoubodové kalibrace
 - nebyl vybrán způsob kalibrace
 - nezadán pufr (volitelný a ponechána hodnota 0)
- 5.2. Dialog s textem „**Pozor nedošlo ke změně pufru mezi prvním a druhým krokem kalibrace**“ se zobrazí, když nastane jedna z možností:
 - pokud nebyl řádně proveden první bod kalibrace
 - pozor bod je vymazán, pokud se vystoupí z menu kalibrace pH
- 5.3. Dialog s textem „**Pozor nedošlo ke změně pufru mezi prvním a druhým krokem kalibrace**“ se zobrazí, když:
 - měření pH vykazuje libovolnou chybovou hodnotu (E10 sonda odpojena, apod.)
- 5.4. Dialog s textem „**Upozornění na chybu měření**“ se zobrazí když nastane jedna z možností:
 - pokud se hodnota na kanálu č. 4 sondy pH485 (surová hodnota v mV) a očekávané mV pufru v prvním bodě kalibrace liší o více jak 30 mV
 - pokud je staří koeficientů vyhodnoceno větší jak 20% po dokončení libovolné kalibrace