

Návod k obsluze

HI 4010

Půlcelová

HI 4110 Kombinovaná

Fluoridy

Iontově selektivní elektroda



HI 4010 Fluoridová půlcelová elektroda

HI 4110 Fluoridová kombinovaná elektroda

I. Představení:

Hanna HI 4010 a HI 4110 jsou iontově selektivní elektrody určené k měření koncentrace fluoridových iontů ve vodních roztocích. HI 4010 je půlcelová elektroda, která vyžaduje použití samostatné referenční elektrody. HI 4110 je kombinovaná iontově selektivní elektroda.

II. Specifikace:

Typ: ISE s lanthan fluoridovou krystalickou membránou

Měřený iont: Fluoridy (F⁻)

Rozsah měření: 1 M až 1x10⁻⁶ M

Sat. do 0,02 mg/l (ppm)

Interference: OH⁻

Některé ionty (např. Al³⁺ nebo Fe³⁺) tvoří s fluoridy komplexy, a proto u přímého měření mohou snížit naměřený obsah fluoridů. Proto je důležité používat TISAB reagent. Pod hodnotu pH 5 tvoří fluoridy s H⁺ ionty s HF. Pro celkové měření fluoridů musí být pH upraveno nad tuto hodnotu.

Provozní teplota: 0-80 °C

Provozní pH: 5 až 8

Rozměry: 12 mm (vnější průměr) x 120 mm nominální ponoření

Připojení: BNC

III. Teoretický princip činnosti:

HI 4010 a HI 4110 fluoridové elektrody jsou potenciometrická zařízení používaná pro rychlé stanovení fluoridových iontů ve vodě, potravinářských emulzích, ve víně a při pokovování a moření materiálů. Elektroda funguje jako snímač nebo vodič iontů. HI 4010 vyžaduje použití samostatné referenční elektrody pro uzavření elektrolytického okruhu. HI 4110 je kombinovaná elektroda s elektrodou ve vnitřním prostoru. Lanthan fluoridová krystalická usazenina je ve měřeném vzorku prakticky nerozpustná a vytváří změnu potenciálu v důsledku iontové aktivity vzorku. Když je iontová síla vzorku fixní, napětí je úměrné koncentraci dusičnanových iontů v roztoku. Sonda se řídí Nernstovou rovnicí:

$$E = E_a + 2,3 \text{ RT/nF} \log A_{\text{iont}}$$

E = pozorovaný potenciál

E_a = referenční a fixní interní napětí

R = plynová konstanta

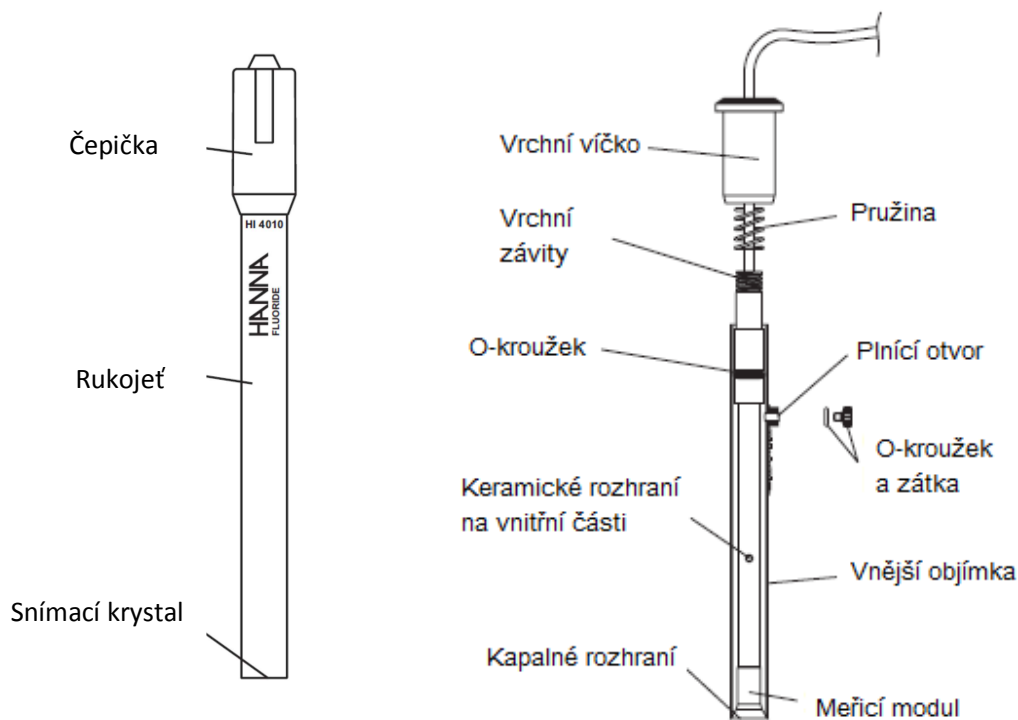
n = náboj iontu (-1)

A_{iont} = aktivita iontu ve vzorku

T = absolutní teplota v K

F = Faradayova konstanta ($9,648 \times 10^4$ C/ekvivalent)

IV. Prvky elektrod HI 4010 a HI 4110



V. Požadované vybavení:

- HI4010 vyžaduje použití referenční elektrody Hanna HI 5315 s dvojitým rozhraním s HI 7078 jako externím elektrolytem.
- Hanna HI 5222 pH/ISE/mV meter nebo jiný vhodný přístroj pro měření iontů nebo pH/mV metr. (Poznámka: Když není k dispozici ISE (iont) metr, je užitečný milimetrový papír.)
- Magnetická míchačka Hanna HI 180 nebo ekvivalentní, s magnetickými míchacími tyčinkami. (Poznámka: Izolujte kádinku od motoru míchadla umístěním izolačního materiálu jako pěna nebo korek mezi ně.)
- Držák elektrod Hanna HI 76404 nebo ekvivalentní.
- Plastové kádinky (HI 740036P) nebo jiné vhodné měřicí nádoby.

VI. Požadované roztoky:

Standards pro měření fluoridů

Standard fluoridu sodného 0,1 M, 500 ml, HI 4010-01

Standard fluoridu sodného 100 ppm, 500 ml, HI 4010-02

Standard fluoridu sodného 1000 ppm, 500 ml, HI 4010-03

Standard 10 ppm s TISABII roztokem, 500 ml, 4010-10*

Standard 1 ppm s TISABII roztokem, 500 ml, 4010-11*

Standard 2 ppm s TISABII roztokem, 500 ml, 4010-12*

Roztok pro úpravu iontové síly

TISAB II, 500 ml, HI 4010-00

TISAB II, 3,5 l, HI 4010-05

TISAB III, 500 ml, HI 4010-06

KIT – obsahuje 4 x 500 ml lahve:

TISAB II, 500 ml, HI 4010-00

Standard 10 ppm s TISABII roztokem, 500 ml, 4010-10*

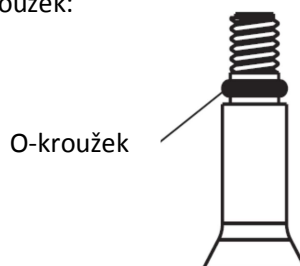
Standard 1 ppm s TISABII roztokem, 500 ml, 4010-11*

*Standardy, které obsahují TISABII jsou ihned připraveny k použití bez předchozí úpravy.

Pomocí pipet a skleněného nádobí naředte roztoky tak, aby jejich koncentrace obklopovaly koncentrace vzorků. Vzorky skladujte v plastových lahvích. Standardy s koncentrací pod 10^{-4} M by měli být připravované denně. Pokud používáte standardy označeny *, nemusíte k nim přidávat TISAB II roztok. Ke vzorkům, se kterými se dané standardy používají, by se měl přidat TISAB II. Na 50 jednotek standardu, nebo vzorku přidejte 50 jednotek TISAB II, nebo 5 jednotek TISAB III.

VII. Obecné pokyny:

- Kalibrační standard a vzorek by měl mít stejnou iontovou sílu, proto používejte stejný TISAB roztok jak pro standard, tak pro vzorek. To samé platí pro ISA roztok.
- Kalibrační roztok a vzorek by měl mít vždy stejnou teplotu.
- Tepelně izolujte kádinku se vzorkem (standardem) od magnetické míchačky.
- Mezi měřeními jednotlivých vzorků opláchněte elektrodu destilovanou vodou, zbytky tekutiny jemně otřete, tak, aby se mechanicky nepoškodily krystaly.
- Pokud namočíte fluoridový senzor předem ve standardu s koncentrací blízko koncentraci vzorku, krystaly se aktivují a odezva se optimalizuje.
- Pokud jsou krystaly mírně poškrábány, můžete je ošetřit zubní pastou s obsahem fluoru (bez jedlé sody) tak, že jemně otřete pastou špičku senzoru. Důkladně opláchněte destilovanou vodou a uchovejte ve standardu s koncentrací blízké měřené hodnoty.
- Vyhněte se teplotnímu šoku, mohlo by dojít k poškození senzoru.
- HI4010: Odstraňte ochrannou čepičku ze senzoru.
- HI4110: Před prvním použitím odstraňte parafilm, který chrání keramické rozhraní.
- Ujistěte se, že je na svém místě O-kroužek:



- Ujistěte se, že je v elektrodě plnicí roztok HI7075. Pro optimální odezvu elektrody je potřeba, aby byl roztok vždy minimálně 2-3 cm pod plnicím otvorem.
- V průběhu měření musí být plnicí otvor volný, nesmí být překrytý nebo ucpaný.

- Při běžném používání je normální postupné odtékání plnicího roztoku ze spodní části elektrody. Nadměrná ztráta (> 4 cm roztoku do 24 hodin) není normální. Pokud se tento jev vyskytne, ujistěte se, že je krytka utažena a že je rozhraní mezi vnitřkem a vněškem elektrody bez nečistot.
- Pokud se vyskytnou chybná nebo nestálé měření, zkontrolujte, zda nejsou v blízkosti vnitřního otvoru zachycené cizí předměty. Vypusťte elektrodu, a poté ji naplňte čerstvým roztokem.

VIII. Příprava elektrody:

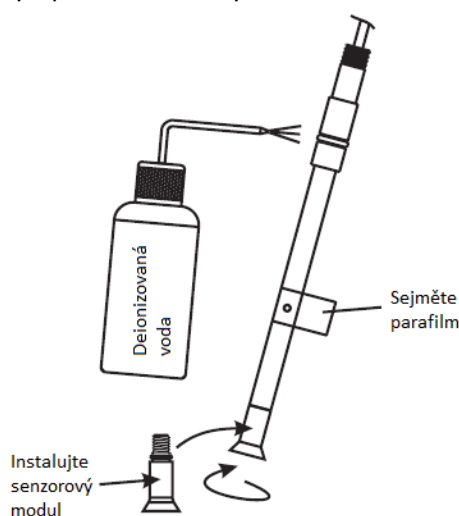
HI 4010

1. Sundejte ochrannou krytku ze senzoru.
2. Během skladování nebo přepravy se v interním roztoku PVC modulů může vytvořit u membrány vzduchová bublina. Elektrodu jemně setřeste směrem dolů (jako rtuťový teploměr), což umožní elektrolytu přesun zpět k membráně.
3. Připravte referenční elektrodu HI 5315 naplněním zásobníku elektrody plnicím roztokem HI 7087.
4. Senzor a referenční elektrodu umístěte do držáku elektrod a kabely připojte k přístroji.

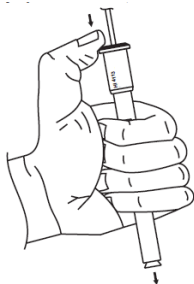
HI 4110

Hanna HI 4110 se dodává nesestavená. Elektroda se dodává se dvěma moduly.

1. Z keramické reference na těle elektrody sejměte Parafilm® a vyhodte jej. Tento se používá pouze pro přepravní účely nebo dlouhodobé skladování.
2. Vyměňte fluoridový modul (HI4110-51) z přepravného obalu.
3. Ujistěte se, že je před našroubováním modulu na O-kroužek na svém místě. Nešroubujte příliš silně.
4. Během skladování nebo přepravy se v interním roztoku PVC modulů může vytvořit u membrány vzduchová bublina. Elektrodu jemně setřeste směrem dolů (jako rtuťový teploměr), což umožní elektrolytu přesun zpět k membráně.
5. Opláchněte vnitřní část deionizovanou vodou, abyste se ujistili, že je O-kroužek ve vnitřní části navlhčený.
6. Sejměte kryt plnicího otvoru a O-kroužek na ústí otvoru. Použitím dodaného kapátka přidejte několik kapek plnicího roztoku HI 7075. Elektrodu převraťte pro navlhčení O-kroužku a opláchnutí komory s plnicím elektrolytem.



7. Držíc tělo elektrody jemně stiskněte horní víčko palcem. Toto umožní roztoku elektrolytu odtéct z těla elektrody. Uvolněte víčko a ujistěte se, že se vrátí do původní polohy. (Možná bude zapotřebí tomu jemně napomocť.)
8. Sestavte elektrodu jemným zatlačením vnitřní části elektrody do vnější, nasazením pružinky na kabel a zašroubováním víčka na místo.



9. Upevněte víčko elektrody na těle elektrody a naplňte elektrodu plnicím roztokem tak, aby dosahoval přesně pod plnicí otvor.
10. Umístěte elektrodu do držáku elektrod Hanna HI 76404 (nebo ekvivalentního) a zapojte BCN konektor do přístroje.

IX. Rychlá kontrola směrnice elektrody

- Připojte elektrodu k pH/mV/ISE metru.
- Na přístroji nastavte mV režim.
- Do kádinky s míchací tyčinkou nalijte 100 ml deionizované vody.
- Do připraveného vzorku vložte referenční elektrodu a měřící půlcelovou elektrodu, nebo kombinovanou elektrodu.
- Do kádinky přidejte 1 ml standardu. Po stabilizaci zaznamenejte hodnotu mV.
- Přidejte 10 ml roztoku standardu. Zaznamenejte hodnotu mV, když se stabilizuje. Tato hodnota by měla být nižší než předchozí (více negativní).
- Určete rozdíl mezi dvěma mV hodnotami. Akceptovatelná hodnota této směrnice je 56 ± 4 mV (20 - 25 °C).

X. Nápravná opatření:

- Ověřte, že byla sundaná ochranní čepička (HI4010)
- Ověřte, že senzorový modul byl nainstalovaný na rukojeť nebo vnitřní část elektrody a že je elektroda připojena správně k přístroji.
- Ověřte, že byl z keramického rozhraní sejmutý Parafilm® (HI 4110 nebo referenční HI 5315).
- Ověřte, že plnicí roztok byl přidán do referenční komory elektrody.
- Ověřte, zda jsou naředěné standardy čerstvě připravené a správně skladované. Pokud je potřeba, roztoky předělejte. Skladujte v plastových lahvích.
- Pokud je měřená hodnota nestabilní nebo skáče, zatřeste elektrodou směrem dolů (viz. část VII).
- Pokud je směrnice elektrody těsně mimo akceptovatelné rozpětí, může pomoci ponoření a ponechání elektrody v roztoku standardu (fluoridový standard 10^{-2} M nebo 1000 ppm)
- Pokud je membrána poškozená, odezva se stává extrémně pomalá, nebo se výrazně sníží směrnice a výše uvedené postupy nepomohli, modul se musí vyměnit.
- Poškrábanou snímací část elektrody lze vyleštit za pomoci malého množství fluoridové pasty (bez obsahu jedlé sody). Jemně otírejte povrch elektrody, opláchněte vodou a zkontrolujte, jestli

jste odstranili drobné oděrky z materiálu. Opláchněte v deionizované vodě a vysušte savým papírem. Potom elektrodu namočte do fluoridového standardu na 1 hodinu. Opakujte část IX.

Pro výměnu modulu HI 4110

1. Plnicí roztok vypusťte stiskem víčka. Elektrodu vypláchněte destilovanou nebo deionizovanou vodou. Vypusťte.
2. Odšroubujte vrchní víčko a posuňte dolu směrem je konektoru.
3. Posuňte také pružinku a vnější část elektrody.
4. Osušte vnitřní část elektrody a modul pomocí měkké utěrky.
5. Držte vnitřní část a odšroubujte modul a vyměňte jej za nový. (HI 4110-51).
6. Znovu sestavte elektrodu (viz. sekce VII) a naplňte elektrolytem. Novou membránu nechte ponořenou ve fluoridovém roztoku pro kondicionaci před kalibrací.

XI. Přímá kalibrace a měření

Tato metoda je jednoduchým postupem pro měření mnoha vzorků. ISE metr s přímým měřením (HI 5222 nebo ekvivalentní) stanovuje neznámou koncentraci pomocí přímého měření po kalibraci přístroje standardy. Přístroj se kalibruje použitím čerstvě připravených standardů, které jsou v rozsahu neznámých měřených vzorků. Neznámé vzorky jsou měřené přímo. V oblasti, kde se kalibrace elektrody stává méně lineární je zapotřebí více kalibračních bodů a kalibrace se musí opakovat častěji.

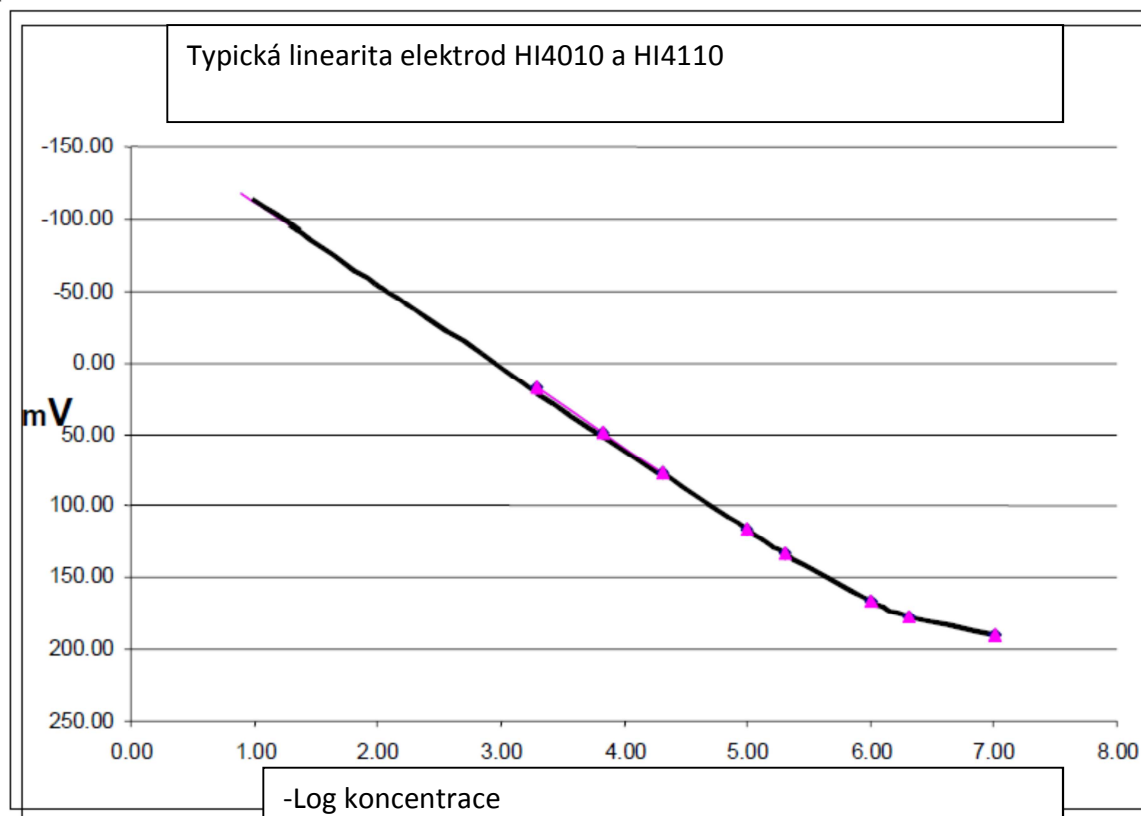
Také se může použít pH/mV metr v režimu mV a milimetrový papír. V mV režimu přístroje se změří dva čerstvě připravené standardy, které jsou v rozsahu neznámých vzorků. Tyto hodnoty jsou vyneseny na milimetrový papír a body jsou spojené přímkou. Když se měří vzorky, jejich mV hodnota je konvertovaná na koncentraci pomocí grafu na milimetrovém papíře.

Zvlášť při velmi nízkých koncentracích fluoridů se musí dodržovat zvláštní opatření při vzorkování a měření. Všechna voda použita při měření musí být bez obsahu fluoridů a touto vodou musí být opláchnuto veškeré sklo i elektrody, aby se předešlo kontaminaci.

Postup:

Pro přípravu elektrody k měření se řiďte částmi VIII a IX.

- 1) Podle návodu v části VI připravte standardy/roztoky. Standardy by měli ohraničovat a spadat do rozsahu zájmu. Standardy a roztoky by měly mít stejnou teplotu. Na 100 jednotek standardu i vzorku se přidává 1 jednotka TISAB roztoku. Před měřením se musí roztoky pořádně zamíchat (magnetická míchačka).
- 2) Postupujte podle návodu v části VII; Obecné pokyny pro optimalizaci nastavení stanovení.
- 3) Během kalibrace je nejlepší začít od vzorků s nižší koncentrací. Před odečtem/záznamem hodnot vyčkejte na stabilizaci měřené hodnoty. V těchto koncentracích ponechejte delší dobu pro stabilizaci (3 nebo 4 minuty).
- 4) Pro omezení přenosu vzorků a křížové kontaminace, mezi jednotlivými vzorky oplachujte elektrodu deionizovanou vodou a vlhkost osušte absorbující utěrkou.



XII. Další techniky měření

Známý přírůstek

Neznámá koncentrace může být stanovena přidáním známého objemu F standardu známé koncentrace ke vzorku. mV hodnoty jsou zaznamenány před a po přidání standardu (ΔE). Ve vzorku se může použít ideální směrnice elektrody, nicméně pokud je známá aktuální směrnice při teplotě stanovení (S), měla by se použít tato. Tato metoda je předprogramovaná v pH/ISE/mV metru Hanna HI 5222, což velice zjednodušuje použití metody.

Příklad: Stanovení koncentrace dusičnanových iontů metodou známého přírůstku.

- 50 ml vzorku (V_{vzorek}) o neznámé koncentraci je nalito do čisté plastové kádinky s elektrodou (elektrodami). Ke vzorku přidejte 50 ml TISAB Promíchejte. Zaznamená se mV 1.
- Do kádinky se přidá 5 ml (V_{standard}) standardu koncentrace 10^{-3} M (C_{standard}) a hodnota mV vzroste. (Poznámka: Pro vzorky o jiné koncentraci přidejte takový objem standardu o známé koncentraci, aby se hodnota mV změnila o přibližně 30 mV). Koncentrace dusičnanů v původním vzorku může být poté stanovena použitím následujícího vzorce.
- Postup se může opakovat s druhým přírůstkem standardu pro ověření směrnice a správnosti metody.

$$C_{\text{vzorek}} = \frac{C_{\text{standard}} V_{\text{standard}}}{(V_t)10^{\Delta E/S} - (V_s')} \left(\frac{V_s'}{V_{\text{vzorek}}} \right)$$

$$(V_{\text{vzorek}} + V_{\text{standard}} + V_{\text{tisab}}) = V_t$$

$$(V_{\text{vzorek}} + V_{\text{tisab}}) = V_{s'}$$

Titrace:

Titrační metoda může být použita pro měření iontu, který nemá iontově selektivní senzor. Příkladem je použití fluoridové elektrody HI 4110 nebo 4010 pro stanovení hliníku (Al^{3+}).

Do 100 ml vzorku se přidá 5 ml acetátového pufru a (3,7 M HOAC/0,76M OAc^- ve směsi). Standardní hliníkový roztok se nejprve titruje roztokem fluoridu ke stanovení hodnoty koncového bodu titrace. Měření lze automatizovat použitím Hanna titrátoru HI 901/HI 902 nebo titrovat ručně.

XIII. pH a interference

Fluoridové elektrody HI 4110 a HI 4010 mohou pracovat v rozsahu pH od 5 do 8.

XIV. Skladování a péče o elektrody HI 4010 a HI 4110

HI 4010 může být krátkodobě skladována ve standardech hodnoty blízké měřeného rozsahu. Pro dlouhodobé skladování odšroubujte senzorový modul z rukojeti a skladujte v suché přepravní nádobce. Kombinovaná elektroda HI 4110 může být ponechána ve standardech hodnoty blízké měřeného rozsahu po krátkou dobu. Pokud se elektroda bude používat často a potřebuje být připravena k použití, zabraňte odpařování plnicího roztoku. Doplněte plnicí roztok, vyměňte O-kroužek, uzavřete plnicí otvor zátkou a umístěte elektrodu do ředěného fluoridového standardu. Elektrodu skladujte ve vzpřímené poloze. Před použitím vypusťte elektrolyt z vnitřního prostoru a naplňte jej čerstvým plnicím roztokem HI 7075. Pro dlouhodobé skladování by elektroda měla být vypuštěná, rozebraná a omytá od soli deionizovanou vodou. Obalte keramickou referenci Parafilmem nebo jiným obdobným materiálem. Odšroubujte modul a skladujte jej nasucho v přepravní nádobě. Rozebranou elektrodu skladujte v krabici dodané s elektrodou.

XV. Konverzní tabulky

Pro F^-	Vynásobte faktorem
mol/l (M) na ppm (mg/l)	$1,900 \times 10^4$
ppm (mg/l) na M (mol/l)	$5,263 \times 10^{-5}$

ZÁRUKA

Na iontově selektivní elektrody Hanna Instruments se vztahuje záruka na výrobní a materiálové vady po dobu 6 měsíců ode dne zakoupení, když se používají pro zamýšlený účel a jsou udržované v souladu s pokyny. Pokud elektrody nefungují při prvním použití, neprodleně kontaktujte prodejce. Záruka se nevztahuje na škody způsobené nehodami, nesprávným použitím, nesprávnou aplikací, špatným zacházením nebo nedostatkem předepsané údržby.

Hanna Instruments si vyhrazuje právo na změnu dizajnu, provedení nebo vzhledu svých produktů bez předchozího upozornění.



www.hannainst.com