

Návod k obsluze

HI 4105

CO₂

Ionově selektivní elektroda

I. Představení:

Hanna HI 4105 je kombinovaná iontově selektivní elektroda určena k měření koncentrace CO₂ ve vodních roztocích (voda, víno, nebo nealko nápoje).

II. Specifikace:

Typ:	elektroda pro měření CO ₂ s vestavěným pH senzorem, Ag/AgCl reference, plynově permeabilní membrána
Měřený iont:	CO ₃ ²⁻ ; HCO ₃ ⁻ ; CO ₂
Rozsah měření:	0,02 M až 4x10 ⁻⁴ M 880 až 17,6 ppm
Interference:	SO ₂ /SO ₃ ²⁻ a H ₂ S/S ²⁻ ionty
Provozní teplota:	0 až 40 °C
Provozní pH:	4 až 5
Rozměry:	12 mm (vnější průměr) x 120 mm nominální ponoření (0,47" x 4,72")
Materiál v kontaktu se vzorkem	Delrin®, PTFE membrána
Připojení:	BNC

III. Teoretický princip činnosti:

HI 4013 elektroda je potenciometrické zařízení, které obsahuje referenční elektrodu s Ag/AgCl a pH měřící jednotku. Oba elementy jsou uloženy v těle z termoplastu se stabilizovaným gelovým Cl⁻ elektrolytem ve vnitřním prostoru a jsou izolovány od vzorku PTFE membránou.

Přídavek ISA změní pH vzorku na pH přibližně 4,7 a hydrogenuhličitanové (HCO₃⁻) a uhličitanové (CO₃²⁻) ionty jsou ve vzorku převedeny na oxid uhličitý (CO₂). CO₂ v roztoku vzorku difunduje přes PTFE membránu, kde se rozpouští v tenké vrstvě plnicího roztoku mezi membránou a pH membránou. Zde se přeměňuje zpět na hydrogenuhličitanové (HCO₃⁻) a vodíkové ionty. Hodnota pH se úměrně mění s koncentrací rozpuštěného plynu v roztoku vzorku. Difuze CO₂ pokračuje až do vyrovnání parciálního tlaku plynu ve vzorku a parciálního tlaku v tenké vrstvě.

Sonda se řídí Nernstovou rovnicí:

$$E = E_a + 2,3 \frac{RT}{nF} \log [\text{CO}_2] = E_o + 0.059 \log [\text{H}^+]$$

E = pozorovaný potenciál

E_a = referenční a fixní interní napětí

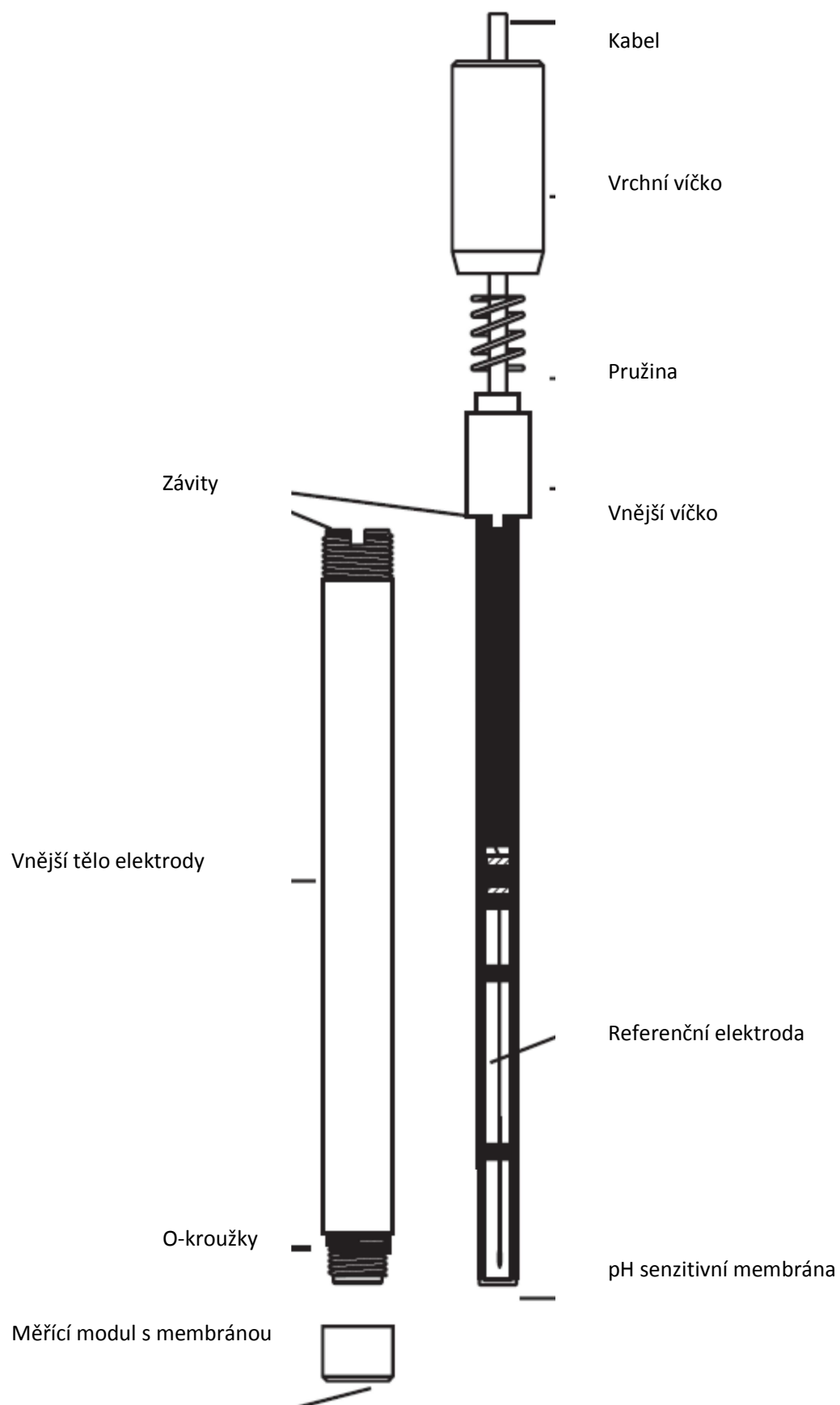
R = plynová konstanta

n = náboj iontu

T = absolutní teplota v K

F = Faradayova konstanta (9,648 x 10⁴ C/ekvivalent)

IV. Popis elektrody



V. Požadované vybavení:

- 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 HI 4000-71 testovací nádoba pro plynový senzor
- Plastové kádinky (HI 740036P) nebo jiné vhodné měřicí nádoby.

VI. Požadované roztoky:

ISA roztok pro úpravu iontové síly, 500 ml, HI 4005-00

Hanna 0,1 M standard, 500 ml, HI 4005-01

Hanna CO₂ standard 1000 ppm (jako CaCO₃), 500 ml, HI 4005-03

Pomocí pipet a skleněného nádobí naředte roztoky tak, aby jejich koncentrace obklopovaly koncentrace vzorků. Vzorky skladujte v plastových lahvích. Standardy s koncentrací pod 10⁻³ M by měli být připravované denně.

Ke 100 ml vzorku nebo standardu by se měli přidat 10 ml Hanna ISA HI 4005-00. Tento roztok upravuje pH na hodnotu 4,7, kdy konvertuje hydrogenuhličitan na CO₂.

VII. Obecné pokyny:

- Kalibrační roztoky a roztoky vzorku by měly mít stejnou iontovou sílu, proto se musí ISA roztok přidávat těsně před měřením do standardu i do roztoku vzorku.
- Kalibrační standard a roztok se vzorkem by se měly míchat při stejných podmínkách, s míchacími tyčkami stejné velikosti a tvaru, důkladně a nepřetržitě.
- Kalibrační roztok a roztok se vzorkem by měly mít stejnou teplotu. Tepelně izolujte nádobu s roztokem od magnetické míchačky.
- Před odečtením naměřené hodnoty vyčkejte na stabilizaci senzoru (minimálně 5 minut při přechodu z roztoku s nízkou koncentrací do koncentrovaného roztoku a naopak).
- Povrchová vrstva na PTFE membráně ovlivňuje reakci. Senzor před měřením důkladně zkontrolujte. Případný film omyjte proudem deionizované vody nebo jemným mycím prostředkem.
- PTFE membránu ihned vyměňte, pokud jeví známky poškození, nebo pokud jsou přítomny kapičky vnitřního elektrolytu.
- Mezi měřením jednotlivých vzorků elektrodu oplachujte destilovanou nebo deionizovanou vodou a přebytečnou vlhkost vysušte vhodným absorpčním materiálem.
- Kalibraci kontrolujte za 1-2 hodiny, pak je nutná opětovná kalibrace.
- Zkontrolujte, zda u měřicího povrchu nejsou vzduchové bubliny (způsobené změnami teploty). Jemně vytřepejte. Měřte pod úhlem 20° až 30° od svislé polohy, pro snížení možnosti zachycování bublin plynu na membráně.
- Ponechání dusičnanové elektrody v 10⁻² M standardu bez ISA p dobu minimálně půlhodiny před kalibrací pomůže optimalizovat odezvu elektrody.
- Pokud byla elektroda ponechána delší dobu na vzduchu, je nutné jemným tahem za kabel elektrody vyměnit plnicí roztok. Poté je nutné elektrodu znovu nakalibrovat.

VIII. Kontrola elektrody:

Pokud používáte elektrodu poprvé, nebo po delší době, je elektrodu nutno hydratovat a otestovat podobně jako u pH elektrod.

Příprava zkušební roztoku: do dvou různých kádinek se připraví zkušební roztoky pH HI 4000-47-4 a HI 4000-47-7. Každý se smíchá s 50 ml destilované nebo deionizované vody. Tyto roztoky obsahují chloridové ionty a pH pufrů, které ověřují činnost vnitřní (pH) elektrody. Viz oddíl XVII.

Příprava nové elektrody:

Odstraňte ochrannou čepičku ze skleněné vnitřní elektrody.



Příprava elektrody, s kterou bylo již měřeno:

Odšroubujte horní víčko na horní elektrody a opatrně vytáhněte vnitřní pH/referenční sestavu.

Pro stabilní odečet ponořte elektrodu tak, jak je zobrazeno na obrázku. Pokud byla elektroda dodána nebo uchovávána v suchu, je nutné ji hydratovat nejmíň jednu hodinu v jednom z testovacích roztoků.



Nedotýkejte se skla pH elektrody.

Pozor! Sestava je velice křehká, používejte vyšší nádobu nebo odměrný válec (viz obrázek).

TEST: Zapojte BNC konektor k doporučenému přístroji. Opatrně ponořte elektrodu do jednoho z pufrů, po stabilizaci odečtu zaznamenáte mV. Opláchněte deionizovanou vodou a přebytečnou vlhkost odstraňte. Neotírejte sklo. Pak elektrodu ponořte do druhého pufru a po stabilizaci odečtu zaznamenáte mV. Věnujte pozornost znaménku minus, pokud je přítomné. Potom vypočítejte rozdíl v mV mezi oběma pufrů.

Typický příklad hodnot:

HI 4000-47-7 – 90,2 mV

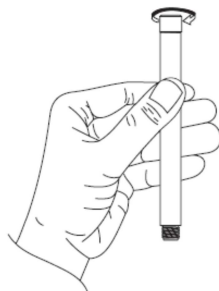
HI 4000-47-4 – 80,66 mV

Rozdíl: 170,8 mV = 80,6 - (-90,2)

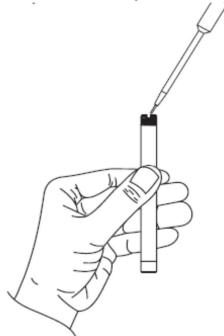
Pokud je vypočtená hodnota v teplotním rozmezí mezi 20 ° a 25 ° C rovna nebo větší než 160 mV, je odečet přijatelný.

IX. Příprava elektrody:

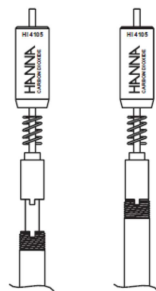
- Odstraňte vnitřní sklo ze senzoru a proveďte kontrolu elektrody. (Viz oddíl VIII).
- HI 4115 je dodávána se třemi snadno vyměnitelnými membránovými čepičkami (dvě jsou náhradní).
- Odstraňte víčko z membrány a membránu přišroubujte stlačením o-kroužků na nižší závitů vnějšího těla sondy. Nedotýkejte se prsty membrány, protože mastnota z rukou může mít neblahý vliv na správnost měření.



- Za pomoci kapátka přidejte do vnějšího těla sondy 2 ml roztoku oxidu uhličitýho HI4005-40



- Sestavte elektrodu umístěním vnitřní/referenční soustavy do vnějšího těla.



- Sestavte elektrodu jemným zatlačením vnitřní části elektrody do vnější, nasazením pružinky na kabel a zašroubováním víčka na místo. Elektrodu neobracejte a neutahujte příliš silně.
- Umístěte elektrodu do držáku elektrod Hanna HI 76404 (nebo ekvivalentního) a zapojte BCN konektor do přístroje.

X. 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, pak přidejte 10 ml ISA roztoku HI4005-00.
- Elektrodu vložte do připraveného vzorku.
- Do kádinky přidejte 1 ml 0,1M standardu CO₂. Vzorek stále míchejte. Vyčkejte cca 5 minut. Po stabilizaci zaznamenejte hodnotu mV.
- Přidejte ještě 10 ml roztoku 0,1M standardu CO₂. Zaznamenejte hodnotu mV, když se stabilizuje. Tato hodnota by měla být vyšší než předchozí (více pozitivní).
- Určete rozdíl mezi dvěma mV hodnotami. Akceptovatelná hodnota této směrnice je 54 ± 4 mV (20 - 25 °C).

Poznámka: Můžete použít i standard HI4005-03. Přídavek pak bude v prvním kroku 10 ml a v druhém kroku 100 ml. Akceptovatelná hodnota této směrnice bude 47 mV.

XI. Nápravná opatření:

- Ověřte, že byl použitý správný standard.
- Ověřte, že byl ISA roztok přidán v správném poměru (1 díl ISA na 10 dílů vzorku nebo standardu).
- Ověřte, že horní uzávěr byl zašroubovaný až na doraz.
- Ověřte, že jsou elektrody správně zapojené do přístroje a přístroj je zapnutý.
- Ověřte, že je membrána bezpečně utažena.
- Ověřte, že membrána nezměnila barvu, nebo není perforovaná, nebo jestli neuniknul plnicí roztok přes PTFE membránu. Vyměňte membránový uzávěr v případě poškození.
- Pokud se objevují jakékoliv odchylky, ověřte, že má elektroda a roztok stejnou teplotu, zkontrolujte plnicí roztok v elektrodě a jestli nebyla elektroda ponechána na vzduchu příliš dlouhou dobu.

XII. Vzorkování

- Roztoky, vzorky a elektrody by měly mít stejnou teplotu.
- Protože CO₂ je těkavý, měřte vzorky hned po odběru.
- Pokud musíte z nějakého důvodu vzorky uchovávat, naplňte vzorkovací lahev po okraj vzorkem, pevně ji uzavřete, abyste předešli kontaminaci nebo úniku CO₂. Pokud uchováváte kyselé vzorky, přidejte 10N NaOH tak, aby výsledné pH bylo v rozmezí 8-9 pH a lahev pevně uzavřete.
- Uchovávané vzorky skladujte až do doby měření při teplotě nižší než byla teplota odběru vzorku.
- Pro nastavení pH standardů a vzorků na hodnotu 4,2 až 5,2 za pomoci roztoku ISA HI4005-00. Minimalizuje se tak ztráta CO₂ z roztoku. Je potřeba roztoky pořádně promíchat.
- Kalibrační standardy a vzorky musí mít stejnou iontovou sílu. Koncentrace pro všechny rozpuštěné látky ve vzorku by neměla překročit 1M. Vzorky, které tuto hodnotu přesahují, by měly být zředěny deionizovanou vodou bez obsahu CO₂. Neredukujte obsah CO₂ pod 10⁻⁴M. Vynásobte konečný výsledek odpovídajícím faktorem ředění.

XIII. 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. Pro úpravu iontové síly přidejte HI 4005-00 ještě před měřením, zabezpečte důkladné a kontinuální míchání. Kádinku se vzorkem doporučujeme zabezpečit proti úniku plynu.

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.

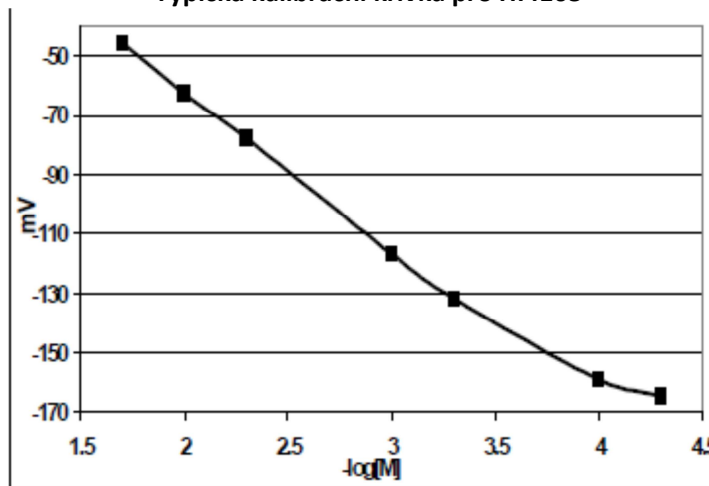
Také se může použít pH/mV metr v režimu mV a milimetrový papír. V mV režimu přístroje se změří dva čerstvě připravené standardy, které jsou v rozsahu neznámých vzorků. Tyto hodnoty jsou vyneseny na milimetrový papír a body jsou spojené přímkou. Když se měří vzorky, jejich mV hodnota je konvertovaná na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

Postup:

Pro přípravu elektrody k měření se řiďte částí 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.
 - Ke 100 ml standardů i vzorků se přidá 10 ml ISA roztoku
 - Tento roztok chraňte před únikem CO₂ rychlým měřením, nebo přikrytím (parafilm).
- 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 (cca 5 minut).
- 4) Pro omezení přenosu vzorků a křížové kontaminace, mezi jednotlivými vzorky oplachujte elektrodu deionizovanou vodou a vlhkost osušte absorbující utěrkou.
- 5) Před měřením ponořte špičku senzoru do malého množství roztoku s obsahem CO₂ HI4005-45 (kondicionace elektrody). Před umístěním do vzorku opláchněte elektrodu deionizovanou vodou a vlhkost osušte absorbující utěrkou.
- 6) Kontrolujte elektrodu HI4105 každé dvě hodiny aspoň v jednom kalibračním bodě.

Typická kalibrační křivka pro HI4105



XIV. Další techniky měření

Známý přírůstek

Neznámá koncentrace může být stanovená přírůstek známého objemu CO₂ standardu známé koncentrace ke vzorku. mV hodnoty jsou zaznamenány před a po přírůstku 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 4222, což velice zjednodušuje použití metody.

Příklad: Stanovení koncentrace CO₂ iontů metodou známého přídávku.

1. 50 ml vzorku (V_{sample}) o neznámé koncentraci je nalito do čisté plastové kádinky s elektrodou (elektrodami). Kádinka s obsahem musí být neustále míchaná magnetickým míchadlem. Ke vzorku přidejte ISA roztok v poměru 1 díl roztoku na 10 dílů vzorku. Promíchejte. Zaznamená se mV 1.
2. Do kádinky se přidá známě množství (V_{standard}) standardu CO₂ o známé koncentraci (C_{standard}) a hodnotu mV zaznamenáme.
3. Vypočítáme změnu mV (ΔE).
4. Koncentrace CO₂ v původním vzorku může být poté stanovena použitím následujícího vzorce:

$$C_{\text{sample}} = \frac{C_{\text{standard}} V_{\text{standard}}}{(V_T) 10^{\Delta E/S} - (V_S')} \left(\frac{V_{S'}}{V_{\text{sample}}} \right)$$

$$(V_{\text{sample}} + V_{\text{standard}} + V_{\text{ISA}}) = V_T$$

$$(V_{\text{sample}} + V_{\text{ISA}}) = V_{S'}$$

5. Postup se může opakovat s druhým přídávkem standardu pro ověření směrnice a správnosti metody.

XIII. pH a interference

Dusičnanové elektrody HI 4013 a HI 4113 mohou pracovat v rozsahu pH od 3 do 8, ale lepších výsledků se dosahuje pokud je pH konstantní během kalibrace a měření. Pro úpravu pH se může použít kyselina sírová nebo NaOH, nebo použijte ISISA pro potlačení interferencí a úpravu pH. Omezení doby kontaktu elektrody se vzorky obsahujícími interferující látky prodlouží životnost elektrody. Pokud byla elektroda v kontaktu s ionty ve vyšších koncentracích než jsou výše uvedené hodnoty, ponoření do roztoku dusičnanů bez ISA pomůže obnovit její funkci.

XV. Skladování a péče o elektrody HI 4105

HI 4105 může být skladována a ihned připravena k měření ve standardu HI4005-45. Po skladování přes noc jemně zatáhněte za kabel pro stlačení pružiny mechanismu, což umožňuje přechod elektrolytu do tenkého filmu mezi membránou a sklem elektrody. Poté se vždy doporučuje elektrodu znovu nakalibrovat.

Pro dlouhodobé skladování by elektroda, měla být vypuštěná, rozebraná a omytá od soli deionizovanou vodou. Na referenci nasadte ochrannou čepičku. Rozebranou elektrodu skladujte v krabici dodané s elektrodou.

XVI. Konverzní tabulky

Pro CO₂	Vynásobte faktorem
mol/l (M) CO ₂ na ppm CO ₂ (mg/l)	4,4x10 ⁴
ppm (mg/l) CO ₂ na M (mol/l)	2,273x10 ⁻³
Pro CaCO₃ (ppm)	Vynásobte faktorem
mol/l (M) CO ₂ na ppm CaCO ₃ (mg/l)	1,00x10 ⁵

XVII. Příslušenství

HI 4005-00 ISA roztok (500 ml)

HI 4005-01 Hanna 0.1 M CO₂ standard (500 ml)

HI 4005-03 Hanna 1000 ppm CO₂ Standard (500 ml) – jako CaCO₃

Pro údržbu:

HI 4005-40 plnicí roztok (4 X 30 ml)

HI 4005-45 roztok na kondicionaci (500 ml)

HI 4000-47 sada balení pufrů plus dvě kádinky

HI 4000-47-4 a HI 4000-47-7 pufrы

HI 4005-53 3 membránové čepičky

HI 4000-54 vyměnitelný pH plynový sensor pro CO₂

HI 740155P pipety (20 kusů)

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.

