

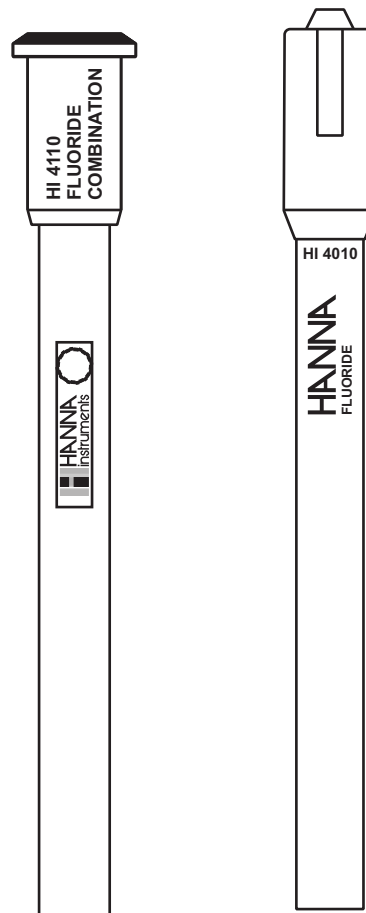
GARANTIA

Os eléctrodos de lões Específicos da Hanna Instruments possuem garantia para defeitos em materiais e manufactura durante 6 meses a partir da data de compra, desde que utilizados para a sua finalidade e mantidos de acordo com as instruções. Se não funcionam na primeira utilização contacte imediatamente o seu revendedor. Danos devidos a acidentes, má utilização, má aplicação, padronização ou falta de manutenção prescrita não são cobertos pela garantia.

A Hanna Instruments reserva-se o direito de modificar o desenho, construção ou aparência dos seus produtos sem aviso prévio.



www.hannacom.pt



Manual de Instruções

HI 4010

HI 4110

Eléctrodo de lões
Específicos de
Fluoreto

Meia-Célula
Combinado



HI 4010 Meia-Célula de Fluoreto

HI 4110 Eléctrodo Combinado de Fluoreto

I. Introdução:

Os eléctrodos de iões específicos da Hanna HI 4010 e HI 4110 foram desenhados para a medição de iões de fluoreto em soluções aquosas. O HI 4010 é um sensor de meia-célula de estado sólido que requer uma referência separada. O HI 4110 é um eléctrodo combinado de iões específicos.

II. Especificações

Tipo: Eléctrodo de Estado Sólido com membrana de cristal de Fluoreto Lantânio.

Iões medidos: Fluoreto (F⁻)

Gama de medição: Saturada a 1×10^{-6} M
Saturada a 0.02 ppm

Iões interferentes: OH⁻

Nota:

Muitos outros iões (Al³⁺, Fe³⁺) que complexam com as espécies medidas, reduziram as concentrações de ião medidas directamente. O reagente TISAB, deve ser usado na maioria destes casos. O ião H⁺ também forma espécies HF abaixo de pH 5. Aumente o pH nestes casos, acima de 5 para uma medição total de fluoreto.

Temperatura de funcionamento: 0-80°C

pH de funcionamento: 5 a 8 pH

Dimensões: 12 mm (OD) X 120 mm
inserção nominal

Ligação: BNC

Adiciona-se a 100 mL da amostra, 5 mL de padrão de acetato (3.7 M HOAC/0.76 M OAC em composição). Uma solução padrão de alumínio é primeiro titulada com uma solução de fluoreto, para determinar o valor de endpoint. As medições podem ser automatizadas, utilizando o titulador Hanna HI 901, ou tituladas manualmente.

XIII. pH

Os sensores HI 4110 e HI 4010 medem iões de fluoreto entre pH 5 e 8.

XIV. Armazenamento e Cuidados dos sensores HI 4010 e HI 4110

O sensor HI 4010 pode ser armazenado em padrões próximos dos valores medidos, por períodos curtos de tempo e deve ser armazenado seco, com a tampa de protecção, quando não utilizado por longos períodos de tempo. O modelo de eléctrodo combinado HI 4110 pode ser deixado, por curtos períodos de tempo, em padrões que foram usados para a calibração. Se o eléctrodo será utilizado frequentemente e necessita de estar pronto a utilizar, efectue medições, para prevenir evaporações da solução de enchimento. Atinja o máximo de solução de enchimento e substitua o o-ring e coloque a abertura do orifício de enchimento. Coloque a ponteira do sensor num padrão diluído de fluoreto, colocado virado para cima. Antes de utilizar, drene a câmara electrolítica e volte a encher com solução de enchimento fresca.

Para armazenamento a longo termo, o eléctrodo deve ser drenado, desmontado e lavado de sais com água desionizada. Embrulhe a junção cerâmica em Parafilm® ou outro embrulho selante. Desaperte o módulo de fluoreto e armazene a seco, na cuvette de transporte. Armazene o eléctrodo desmontado na caixa de armazenamento, fornecida com o eléctrodo.

XV.

Tabelas de conversão

Para F⁻	Multiplique por
Moles/Litro (M) para ppm (mg/L)	1.900×10^4
ppm (mg/L) para M (Moles/Litro)	5.263×10^{-5}

XII. Outras técnicas de medição

Adição conhecida (para F⁻)

Pode ser determinada uma concentração desconhecida, adicionando uma quantidade conhecida (volume e concentração) de ião, medido a um volume conhecido de amostra. Esta técnica é útil para amostras de concentração F, muito baixas. Pode utilizar o slope de sensor ideal, mas devem ser utilizados slopes determinados à temperatura da medição, se conhecidos. Este método é pré-programado no medidor de pH/ISE/mV da Hanna HI 4222, simplificando muito o método. Exemplo: A determinação de ião de Fluoreto, com adição conhecida.

1. Uma amostra de 50 mL desconhecida (V_{sample}) é colocada num copo plástico limpo, com eléctrodos limpos. O mV 1 é registado. Se estão presentes metais de fluoreto complexos, adicione 50 mL de TISAB II (V_{TISAB}). Mexa bem e obtenha o valor mV.
2. É adicionado 5 mL (V_{std}) de 10^{-3}M (C_{std}) ao copo e o valor mV diminui. A concentração de fluoreto desconhecida na amostra original (C_{sample}), pode então ser determinada pela seguinte equação.

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

$$\begin{aligned} (V_{\text{sample}} + V_{\text{standard}} + V_{\text{ISA}}) &= V_T \\ (V_{\text{sample}} + V_{\text{ISA}}) &= V_S \end{aligned}$$

3. O procedimento pode ser repetido, com a adição de um segundo padrão, para verificar o slope e funcionamento do método.

Titulação

A titulação pode ser utilizada para medir um ião que não possui um sensor de iões específicos. Um exemplo disto é a utilização do eléctrodo de fluoreto da Hanna HI 4110 ou HI 4010 para a determinação de alumínio (Al^{3+}). Uma vez que a estequiometria entre as duas espécies é variável, aconselha-se fixar o pH e titular num endpoint fixo.

III. Teoria de Funcionamento:

Os eléctrodos de fluoretos HI 4010 ou HI 4110, são aparelhos potenciométricos, usados para a determinação rápida de iões livres de fluoreto na água, bebidas ligeiras, vinho, alimentos emulsionados e ácidos de galvanização e decapagem. O eléctrodo funciona como um sensor, ou condutor iónico. O HI 4010 requer um eléctrodo referência separado, para completar o seu circuito electrónico.

O HI 4110 possui um eléctrodo referência incorporado no seu desenho. A pastilha cristalina de fluoreto de lantânio, é praticamente insolúvel nas soluções de teste a medir e produz uma potencial alteração, devida às alterações na actividade de iões da amostra. Quando a força iónica da amostra é fixada, a voltagem é proporcional à concentração de iões de fluoreto na solução e o eléctrodo segue a equação de Nernst.

$$E = E_a + 2.3 RT/nF \log A_{\text{ião}}$$

E = potencial observado

E_a = voltagens referência e fixas internamente

R = constante de gás (8.314 J/K Mol)

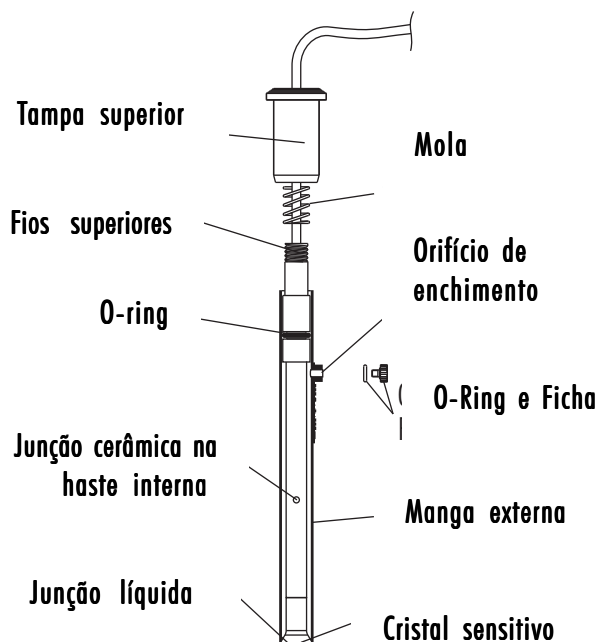
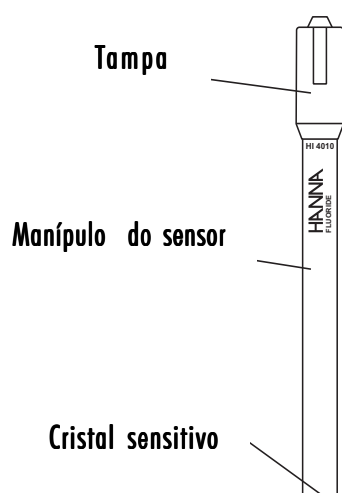
n = Carga no ião (1-)

$A_{\text{ião}}$ = actividade de iões na amostra

T = temperatura absoluta em K

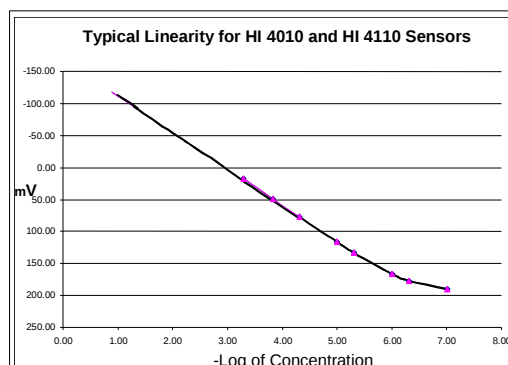
F = constante Faraday (9.648×10^4 C/equivalente)

IV. Elementos do desenho dos eléctrodos HI 4010 e HI 4110



Se não existem espécies que complexam com fluoreto na amostra, não necessita de adicionar TISAB nas mesmas proporções. Adicione 1 parte de TISAB a 100 partes de amostra ou padrão. A força iónica será fixada a aproximadamente 0.02M. Atenção: Prepare sempre as amostras e padrões com o mesmo ISA, para o rácio de volume.

- 1) Siga as secções VIII e IX, para preparar os sensores para a medição.
- 2) Siga a secção VI para preparar os padrões/solução. Os padrões devem suportar a concentração da amostra. Os padrões e soluções devem estar à mesma temperatura. 1 parte de TISAB é adicionada a 100 partes de ambas as amostras e padrões. Adicione a barra de agitação e misture antes de efectuar medições.
- 3) Siga a secção VII; Guia Geral para otimizar a programação de teste.
- 4) Durante a calibração, é conveniente iniciar primeiro com amostras de concentrações mais baixas. Aguarde por uma medição estável, antes de registar valores. Em concentrações mais baixas, são necessários equilíbrios mais longos (4-5 minutos).
- 5) Para prevenir o transporte e contaminação de amostras, enxague os sensores com água desionizada e seque cuidadosamente entre amostras.



Para substituição do módulo do HI 4110

1. Drene a solução de enchimento, pressionando a tampa superior. Enxague o eléctrodo com água destilada ou desionizada. Drene.
2. Desaperte a tampa superior e deslize pelo cabo até ao conector.
3. Mova a mola e o corpo exterior pelo cabo abaixo.
4. Seque a haste interna e módulo com tecido suave.
5. Segure na haste interna, desaperte o módulo e substitua com uma nova. (HI 4110-51).
6. Volte a montar o eléctrodo (ver secção VIII) e encha com solução electrolítica. Mergulhe a nova membrana em solução de fluoreto, para acondicionar antes da calibração.

XI. Calibração e Medição directa

Este método é um procedimento simples para medir várias amostras. Um medidor ISE de leitura directa (HI 4212 ou equivalente) determina a concentração do desconhecido por uma leitura directa, após calibrar o medidor com os padrões. O medidor é calibrado em dois ou mais padrões acabados de fazer, que se encontram na gama de medição linear dos desconhecidos. Em regiões não lineares, são necessários mais padrões de calibração. Os desconhecidos são lidos directamente. Pode também ser utilizado um medidor de pH/mV, em modo mV com papel milimétrico. Dois ou mais padrões acabados de preparar, que se encontrem na gama de medição dos desconhecidos, são medidos em modo mV no medidor.

Estes valores são impressos no papel milimétrico e os pontos são ligados para formar uma linha curva. Quando as amostras são medidas, os seus valores mV são convertidos para a concentração, seguindo o mV para o eixo de concentração na impressão.

A níveis muito baixos de fluoretos, devem ser empregues precauções especiais para medições reproduzíveis. A água utilizada para os padrões deve ser livre de fluoretos e os sensores e utensílios de vidro, devem ser enxaguados repetidamente com esta água, de modo a prevenir transporte. Na região onde a calibração do eléctrodo se torna curva, são necessários muitos mais pontos de calibração e a calibração necessita de ser repetida mais frequentemente.

V. Equipamento necessário:

- Eléctrodo de junção dupla da Hanna HI 5315, com solução de enchimento HI 7075, para medições com o HI 4010.
- Medidor de pH/ISE/mV da Hanna HI 4222, ou outro medidor de iões ou pH/mV adequado. (Nota: papel milimétrico/linear é útil se não estiver disponível um medidor ISE (ião)).
- O agitador magnético da Hanna HI 180 ou equivalente com barras de agitação (HI 731320). (Nota: isole os copos do aquecimento do motor do agitador, colocando material isolante, como espuma ou cortiça, entre eles).
- Suporte de eléctrodo da Hanna HI 76404, ou equivalente.
- Copos plásticos (HI 740036P), ou outro recipiente de medição adequado.

VI. Soluções necessárias

Padrão para Medições de Fluoreto

Selecione o padrão Hanna Instruments e ISA apropriados da lista abaixo indicada:

	<u>Código</u>
0.1 M Fluoreto de Sódio, 500 mL	HI 4010-01
100 ppm, 500 mL	HI 4010-02
1000 ppm, 500 mL	HI 4010-03
10 ppm com TISAB II, 500 mL	HI 4010-10
1 ppm com TISAB II, 500 mL	HI 4010-11 *
2 ppm com TISAB II, 500 mL	HI 4010-12 *
	*

ISA

TISAB II, 500 mL	HI 4010-00
TISAB II, 1 galão (cerca de 3,7 L)	HI 4010-05
TISAB III, 500 mL	HI 4010-06

ESTOJO:

	HI 4010-30
Contém quatro frascos de 500 mL de :	
TISAB II	HI 4010-00
10 ppm com TISAB II	HI 4010-10
1 ppm com TISAB II	HI 4010-11 *
	*

* Os padrões com asterísco contêm TISAB II e estão prontos a utilizar, sem mais adições.

A utilização de pipetas volumétricas e utensílios de vidro, levam as diluições a juntar as concentrações das amostras. Os padrões com concentrações $< 10^{-4} \text{ M}$ (1.9 ppm) devem ser preparados diariamente. Os padrões que possuem asterisco (*) contêm TISAB II e devem ser utilizados directamente, sem mais adição de TISAB II. As amostras usadas com estes padrões, devem ter adição de TISAB II. A 50 partes de padrão ou amostra, adicione 50 partes de TISAB II (HI 4010-00, HI 4010-05) ou a 50 partes de padrão ou amostra, adicione 5 partes de concentrado de TISAB III (HI 4010-06).

Nota: O TISAB é formulado para a análise de amostras de água, de modo a fornecer às amostras e padrões uma força iónica constante e um fundo de pH que estabilize o coeficiente de actividade das soluções e permita que a concentração seja lida directamente. Complexa preferencialmente vários iões de metais (ou seja, Alumínio; Al^{3+} , Ferro; Fe^{3+}) que também complexam com fluoreto, assim permitindo uma medição de fluoreto total. Contacte a Hanna Instruments para obter guias para outras aplicações.

VII. Guias Gerais

- Os padrões de calibração e as soluções de amostras devem ter a mesma força iónica. Use o mesmo TISAB (II ou III) para as amostras e padrões. Prepare sempre as amostras e padrões com o mesmo ISA, para o rácio de volume.
- Os padrões de calibração e soluções de amostras, devem estar à mesma temperatura.
- Isole termicamente o copo, com padrão ou amostra, do agitador magnético.
- Os padrões de calibração e soluções de amostra, devem ser agitados à mesma taxa, usando barras de agitação TFE de tamanho idêntico.
- Enxague os eléctrodos com água destilada ou desionizada entre amostras e seque cuidadosamente com um toalhete de laboratório, ou outro absorvente descartável. Não esfregue o cristal.
- Pré-mergulhar o sensor de fluoretos num padrão próximo das concentrações da amostra, activará o cristal e optimizará a resposta.

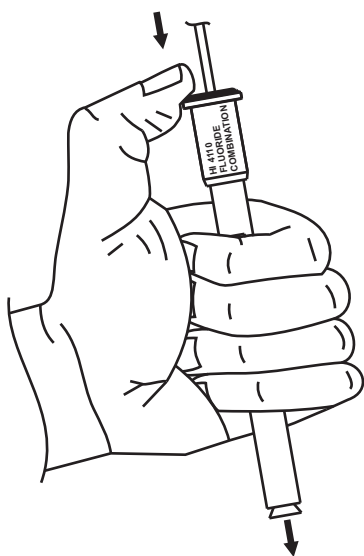
Este valor deve ser menor do que o anteriormente registado (mais negativo).

- Determine a diferença entre os dois valores mV. Um valor aceitável para este slope é $-56 \pm 4 \text{ mV}$.

X. Acção correctiva

- Verifique se a tampa protectora foi removida (HI 4010).
- Verifique se a película plástica foi removida da haste interna (eléctrodo HI 4110 ou HI 5315).
- Verifique se os eléctrodos estão adequadamente ligados ao medidor e se o medidor está ligado. Para o HI 4110, verifique se o sensor está apertado à haste interna.
- Verifique se os padrões diluídos são feitos na hora e armazenados. Se necessário, volte a fazer as soluções.
- Se o slope do sensor não se encontra na janela de slope sugerida, mergulhando o sensor num padrão, pode resolver o problema. (Escolha padrão de fluoreto 10^{-2} M ou 1000 ppm).
- Uma superfície sensível riscada pode ser polida com dentífrico de flúor (sem bicarbonato de sódio). Use uma pequena gota de dentífrico e um toalhete suave. Usando um movimento circular, e uma pressão suave, esfregue a superfície do eléctrodo com este material micro-abrasivo. Enxague com água. Verifique se foram eliminados pequenos arranhões. Enxague em água e seque. Mergulhe num padrão de fluoreto, durante 1 hora. Repita a secção IX.
- Se a leitura está instável, agite o sensor (ver secção VIII).
- Se a membrana está danificada, a resposta torna-se extremamente lenta, ou se o slope do eléctrodo diminui significativamente e os procedimentos acima não ajudaram, o sensor (ou módulo) deve ser substituído.

9. Segurando no corpo do eléctrodo pressione cuidadosamente a tampa superior com o seu polegar. Isto permite que a solução de enchimento se drene do corpo. Solte a tampa e verifique se o eléctrodo volta à sua posição original (pode ter que intervir minimamente para que tal ocorra).



10. Aperte a tampa do eléctrodo ao corpo e encha o corpo do eléctrodo até que o volume da solução de enchimento esteja mesmo abaixo do orifício de enchimento.
11. Coloque o eléctrodo num suporte de eléctrodo da Hanna HI 76404 (ou equivalente) e ligue a ficha ao medidor.

IX. Verificação Rápida do Slope do Eléctrodo

- Ligue os sensores ao medidor pH/mV/ISE.
- Coloque o medidor em modo mV.
- Coloque 100 mL de água desionizada num copo, com barra de agitação.
- Coloque os eléctrodos numa amostra preparada.
- Adicione 1 mL de um padrão (padrão 0.1 M ou 1000 ppm) ao copo. Registe o valor mV, quando estável.
- Adicione mais 10 mL de padrão à solução. Registe o mV, quando a leitura estabilizou.

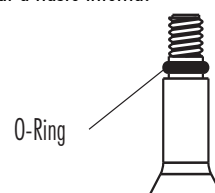
- Um cristal ligeiramente riscado, pode beneficiar com um tratamento com dentífrico, que contenha flúor (sem bicarbonato de sódio). Limpe cuidadosamente a ponteira do sensor, com este abrasivo suave. Enxague bem com água desionizada e mergulhe num padrão de fluoreto, próximo do valor de medição.
- Evite grandes alterações de temperatura (choque térmico) pois pode danificar o sensor.

HI 4010

- Remova a tampa de protecção, da ponteira do sensor.

HI 4110

- Remova o invólucro plástico de protecção, que cobre a junção cerâmica, antes de montar o sensor pela primeira vez.
- Assegure-se que o o-ring está instalado no módulo sensível, antes de o apertar à haste interna.

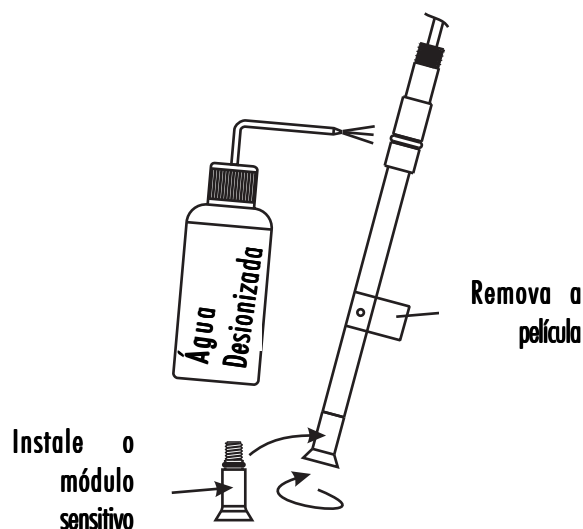


- Adicione solução de enchimento HI 7075 diariamente para manter uma boa pressão. Para uma resposta óptima, este nível deve ser mantido e não permitir que desça mais do que 2-3 cm, do orifício de enchimento.
- Durante a medição, utilize sempre o eléctrodo com o orifício de enchimento aberto.
- Durante a utilização normal, a solução de enchimento drenará lentamente pela junção em cone, na parte inferior do eléctrodo. Perdas excessivas (> 4 cm em 24 horas) não são normais. Se isto ocorrer, verifique se a tampa está apertada e se o interface entre o cone interno e o corpo exterior, não possui detritos.
- Se ocorre uma medição errada, verifique se existe matéria estranha presa, próximo do cone interno. Drene e volte a encher com solução fresca.

VIII. Preparação do eléctrodo

HI 4010

1. Remova a tampa de protecção da ponteira do sensor do HI 4010.
2. Devido ao transporte ou armazenamento, a solução interna dentro do eléctrodo, pode ter desenvolvido uma bolsa de ar, próximo da membrana. Agitando cuidadosamente o sensor (como se faz com um termómetro de mercúrio) colocará a solução interna próxima da membrana. Nota: quando o sensor está invertido, será vista uma bolsa de ar, mas isto é normal.
3. Prepare o eléctrodo referência HI 5315, enchendo o reservatório electrolítico externo, com HI 7072.
4. Coloque o sensor e eléctrodos referência no suporte de eléctrodo e ligue os cabos de ligação ao medidor.



HI 4110

1. Retire a película que se encontra por cima da junção cerâmica, na haste interna e deite-a fora. Isto apenas se utiliza para transporte ou armazenamento, a longo termo.
2. Abra a cuvete de vidro que contém o módulo de fluoreto (HI 4110-51) e remova-o do recipiente.
3. Assegure-se que o o-ring está instalado no módulo sensível, antes de o apertar à haste interna. Não aperte demais.
4. Devido ao transporte ou armazenamento, a solução interna dentro do eléctrodo, pode ter desenvolvido uma bolsa de ar próximo da membrana. Agitando cuidadosamente o sensor (como se faz com um termómetro de mercúrio) colocará a solução interna próxima da membrana. Nota: quando o sensor está invertido, será vista uma bolsa de ar, mas isto é normal.
5. Enxague a haste interna com água desionizada, assegurando-se que molha o o-ring, que se encontra na haste interna.

6. Volte a montar o eléctrodo, empurrando cuidadosamente o conjunto interior, para dentro do corpo exterior, deslizando a mola pelo cabo, e apertando a tampa no seu local. **NÃO TOQUE, NEM FAÇA PRESSÃO NO CRISTAL DE LANTÂNIO.**
7. Remova a tampa do orifício de enchimento e o-ring, no tubo do orifício de enchimento.
8. Usando uma pipeta a conta-gotas fornecida, adicione algumas gotas de solução de enchimento HI 7075 ao eléctrodo, molhando o o-ring e lavando a câmara de solução de enchimento.

