

Manuale di Istruzioni

HI 4010

HI 4110

Elettrodo ISE
per Fluoruri

Semicella

Combinato

HI 4010 Semicella per Fluoruri

HI 4110 Elettrodo combinato per Fluoruri

I. Introduzione:

Gli elettrodi a ioni selettivi Hanna HI 4010 e HI 4110 sono progettati per la misura di ioni fluoruro in soluzioni acquose. HI 4010 è un elettrodo a semicella a stato solido che richiede un riferimento separato. HI 4110 è un elettrodo combinato a ioni selettivi.

II. Specifiche:

Tipo: Elettrodo a stato solido con una membrana in cristallo di fluoruro di lantanio.

Ione(i) misurati: Fluoruri (F^-)

Scala di misura: Saturata a $1 \times 10^{-6}M$
Saturata a 0.02 ppm

Ioni interferenti: OH^-

Nota:

Numerosi altri ioni (Al^{3+} , Fe^{3+}) che interagiscono con i campioni misurati possono ridurre le concentrazioni ioniche direttamente misurate. Il reagente TISAB deve essere utilizzato nella maggior parte di questi casi. Lo ione H^+ può dare forma a dei composti HF per valori di pH inferiori a 5. In questi casi è bene incrementare il valore pH sopra il valore 5 per la misura totale dei fluoruri.

Temperatura di lavoro: 0-80°C

Scala pH ottimale: da 5 a 8 pH

Dimensioni:

Diametro: 12 mm

Lunghezza: 120 mm

inserimento nominale
(0.47" X 4.72")

Connettore: BNC

III. Principio di funzionamento:

Gli elettrodi HI 4010 o HI 4110 per fluoruri sono dispositivi potenziometrici utilizzati per la determinazione rapida di ioni fluoruro liberi in acqua, bibite, vino, prodotti alimentari emulsionati, acidi per placcatura e acidi decapanti.

L'elettrodo funziona come un sensore o conduttore ionico. HI 4010 richiede un elettrodo di riferimento separato per completare il suo circuito elettrolitico.

HI 4110 dispone di un elettrodo di riferimento incorporato nel suo corpo.

La pallina cristallina di fluoruro di lantanio è praticamente insolubile nelle soluzioni di prova da misurare e produce un cambiamento potenziale dovuto al cambiamento nella attività degli ioni del campione.

Quando viene fissata la forza ionica del campione, la tensione è proporzionale alla concentrazione di ioni fluoruro in soluzione e l'elettrodo segue l'equazione di Nernst.

$$E = E_0 + 2.3 RT/nF \log_{\text{ione}}$$

E = potenziale rilevato

E_0 = Riferimento e tensioni interne fisse

R = costante dei gas (8,314 J/K Mol)

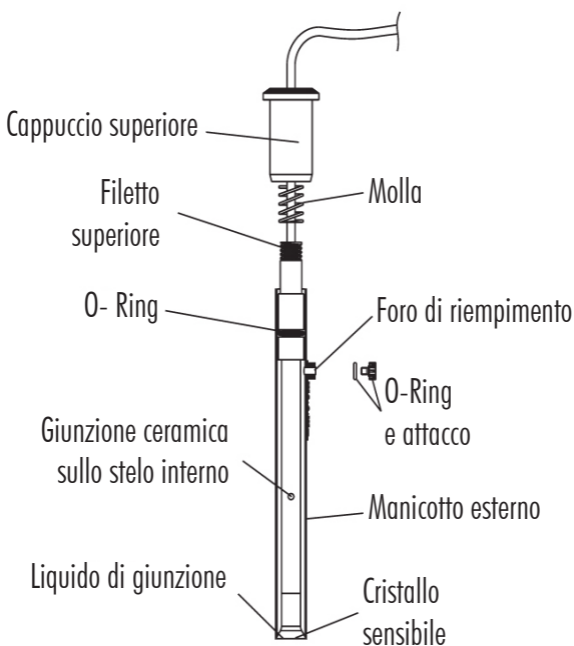
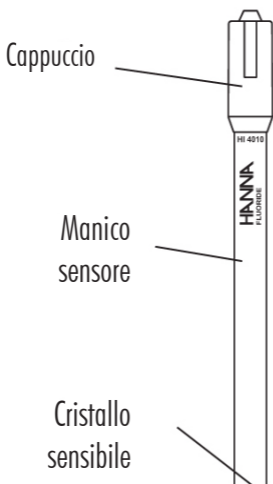
n = carica in ioni (1^-)

A_{ion} = attività ionica del campione

T = temperatura assoluta in K

F = costante di Faraday ($9,648 \times 10^4$ C/equivalente)

IV. Elementi che compongono gli elettrodi HI 4010 e HI 4110:



V. Attrezzatura necessaria:

- Elettrodo di riferimento Hanna HI 5315 a doppia giunzione con soluzione di riempimento HI 7075 per le misurazioni con HI 4010
- Multiparametro pH/ISE/mV Hanna HI 4222 o altro strumento disponibile per misure di ioni o pH/mV (Nota: La carta millimetrata lineare/logaritmica è utile se non è disponibile un misuratore di ISE (ioni).
- Agitatore magnetico Hanna HI 180 o equivalente con ancorette magnetiche (HI 731320). (Nota: tenere lontano i beaker dal calore del motore dell'agitatore inserendo del materiale isolante come schiuma o sughero fra loro).
- Stativo portaelettrodo Hanna HI 76404 o equivalente.
- Bicchieri di plastica (HI 740036P) o altro recipiente di misura adatto.

V. Soluzioni richieste:

Standard per la misura dei fluoruri

Selezionare standard e ISA adeguati di Hanna Instruments dalla lista qui sotto:

	<u>Codice</u>
Fluoruro di sodio 0.1 M, 500 ml	HI 4010-01
Fluoruro di sodio 100 ppm, 500 ml	HI 4010-02
Fluoruro di sodio 1000 ppm, 500 ml	HI 4010-03
10 ppm con TISAB II, 500 ml	HI 4010-10*
1 ppm con TISAB II, 500 ml	HI 4010-11*
2 ppm con TISAB II, 500 ml	HI 4010-12*

ISA

TISAB II, 500 ml	HI 4010-00
TISAB II, 1 gallone	HI 4010-05
TISAB III, 500 ml	HI 4010-06

KIT:

Contiene quattro bottiglie da 500 ml:

TISAB II	HI 4010-00
10 ppm con TISAB II	HI 4010-10*
1 ppm con TISAB II	HI 4010-11*

* Gli Standard contengono TIASB II e sono pronti all'uso, senza ulteriori aggiunte.

Usare pipette volumetriche e cristalleria per diluire la concentrazione dei campioni. Standard con concentrazioni $< 10^{-4}$ M (1.9 ppm) devono essere preparati quotidianamente. Gli standard che sono contraddistinti da un asterisco * contengono TISAB II e devono essere utilizzati direttamente senza alcun ulteriore aggiunta di TISAB II.

Ai campioni utilizzati con tali standard dovrebbe essere aggiunto TISAB II. Per 50 parti di standard o di campione aggiungere 50 parti di TISAB II (4010-00 HI, HI 4010-05) oppure a 50 parti di standard o di campione aggiungere 5 parti di TISAB III concentrato (HI 4010-06).

Nota: TISAB è formulato per analisi di campioni di acqua per fornire ai campioni e agli standard una costante forza ionica e un pH di fondo che stabilizza il coefficiente di attività delle soluzioni e permette alla concentrazione di essere misurata direttamente. I suoi diversi ioni metallo complessi (ad esempio l'alluminio, Al^{3+} , ferro, Fe^{3+}) e con lo ione fluoruro complesso consentono così la misura totale di fluoruro. Contattare Hanna Instruments per le linee guida per altre applicazioni.

VII. Linee guida generali:

- Gli standard di calibrazione e le soluzioni campione devono avere la stessa forza ionica. Utilizzare la stessa TISAB (II o III) sia per i campioni che per gli standard. Preparare sempre i campioni e gli standard con lo stesso ISA in rapporto al volume.
- Gli standard di calibrazione e le soluzioni campione devono avere la stessa temperatura.
- Isolare termicamente dall'agitatore magnetico il beaker contenente lo standard o il campione.
- Gli standard di calibrazione e le soluzioni campione devono essere agitati alla stessa velocità con barre magnetiche di dimensioni identiche rivestite in TFE.
- Risciacquare gli elettrodi con acqua distillata o deionizzata fra l'utilizzo di un campione e l'altro e asciugare delicatamente tamponando con un panno da laboratorio o con altra carta assorbente morbida usa e getta. Non strofinare il cristallo.
- Il preammollo del sensore per i fluoruri in uno standard vicino alla concentrazione del campione attiverà il cristallo migliorandone la risposta.

- Un cristallo leggermente graffiato può essere trattato con un dentifricio contenente fluoro (senza bicarbonato di sodio). Pulire leggermente la punta del sensore con l'abrasivo. Sciacquare bene con acqua deionizzata e immergere in un standard di fluoruri vicino al valore di misura.
- Evitare importanti variazioni di temperatura (shock termico) in quanto potrebbe danneggiarsi il sensore.

HI 4010

- Togliere il tappo di protezione dalla punta del sensore

HI 4110

- Prima di montare il sensore per la prima volta rimuovere la pellicola trasparente protettiva che ricopre la giunzione ceramica.
- Assicurarsi che l'O-ring sia montato sul modulo di rilevamento prima di avvitarlo sullo stelo interno.



- Aggiungere la soluzione di riferimento di riempimento HI 7075 ogni giorno per mantenere una buona pressione della testa. Per una risposta ottimale, deve essere mantenuto tale livello e non deve mai scendere sotto i 2-3 cm (1 pollice) al di sotto il foro di riempimento.
- Durante la misurazione usare sempre l'elettrodo con il foro di riempimento aperto.
- Durante il normale utilizzo, la soluzione di riempimento defluirà lentamente all'esterno della giunzione a cono rastremata, in corrispondenza della parte inferiore dell'elettrodo. La perdita eccessiva (più di 4 centimetri di perdita entro 24 ore) non è normale. In questo caso verificare se il tappo è chiuso bene e l'interfaccia tra il cono interno e il corpo esterno è privo di detriti.
- Se si effettua una misura errata, verificare se qualche corpo estraneo è rimasto intrappolato in prossimità del cono interno. Svuotare e riempire con della soluzione di riempimento fresca.

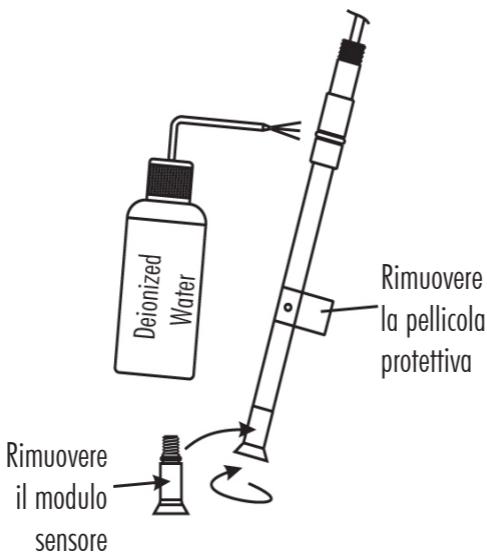
VIII. Preparazione dell'elettrodo:

HI 4010

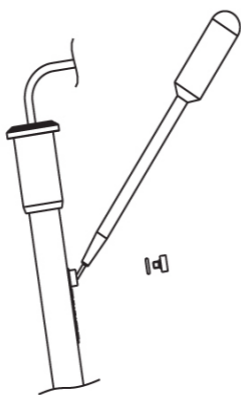
1. Rimuovere il coperchio di protezione dalla sonda HI 4010
2. Per via del trasporto o dello stoccaggio la soluzione interna contenuta nell'elettrodo può avere sviluppato una sacca d'aria in prossimità della membrana. Scuotendo delicatamente il sensore verso il basso (come il vecchio termometro a mercurio) la soluzione interna si metterà accanto alla membrana. Nota: quando il sensore è capovolto è normale che si vedrà una sacca d'aria.
3. Preparare l'elettrodo di riferimento HI 5315 riempiendo il serbatoio dell'elettrolita esterno con HI 7075.
4. Mettere il sensore e l'elettrodo di riferimento nel porta elettrodo e collegare i connettori al pHmetro.

HI 4110

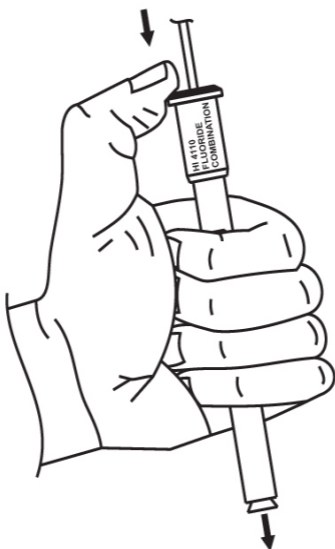
1. Rimuovere la pellicola di plastica che si trova sulla giunzione ceramica sullo stelo interno. Questo viene utilizzato solo per il trasporto e lo stoccaggio a lungo termine.
2. Aprire il flacone di vetro che contiene il modulo di fluoruri (HI 4110-51) e toglierlo dal contenitore.
3. Assicurarsi che l'o-ring sia installato sul modulo prima di avvitare sullo stelo interno. Non stringere eccessivamente.
4. A causa del trasporto o dello stoccaggio la soluzione interna contenuta nell'elettrodo può avere sviluppato una sacca d'aria in prossimità della membrana. Scuotendo delicatamente il sensore verso il basso (come il vecchio termometro a mercurio) la soluzione interna scenderà accanto alla membrana. Nota: quando il sensore è capovolto è normale che si veda una bolla d'aria.
5. Sciacquare lo stelo interno con acqua deionizzata assicurandosi di bagnare l'o-ring su di esso.



6. Rimontare l'elettrodo spingendo delicatamente la parte interna nel corpo esterno, facendo scorrere la molla sotto il cavo e avvitando il cappuccio in posizione. **NON TOCCARE O METTERE SOTTO PRESSIONE IL CRISTALLO IN LANTANIO.**
7. Rimuovere il tappo del foro di riempimento e l'O-ring sul foro del beccuccio di riempimento.
8. Utilizzando la pipetta contagocce fornita, aggiungere alcune gocce di soluzione di riempimento HI 7075 nell'elettrodo, bagnare l'o-ring e sciacquare la camera di riempimento della soluzione.



9. Tenendo il corpo dell'elettrodo premere delicatamente il tappo superiore con il pollice. Questo permette alla soluzione di riempimento di uscire fuori dal corpo. Rilasciare il tappo e verificare l'elettrodo e metterlo nella sua posizione originale (affinchè questo si verifichi potrebbe essere necessario spingere delicatamente).



10. Chiudere il tappo del corpo dell'elettrodo e riempire il corpo dell'elettrodo fino a quando il livello della soluzione di riempimento è appena al di sotto del foro di riempimento.

11. Posizionare l'elettrodo in un portaelettrodo Hanna HI 76404 (o equivalente) e collegare il cavo allo strumento.

IX. Verifica dell'efficienza dell'elettrodo:

- Collegare i sensori allo strumento pH/mV/ISE.
- Selezionare la modalità mV
- Riempire un beaker con 100 ml di acqua deionizzata con all'interno ancoretta magnetica.
- Mettere gli elettrodi nel campione preparato.
- Aggiungere nel beaker 1 ml di soluzione standard (0.1 M o 1000 ppm). Registrare il valore mV quando diventa stabile.
- Aggiungere altri 10 ml di standard alla soluzione. Registrare il valore di mV quando la lettura si è stabilizzata.

Tale valore deve essere inferiore al quello precedentemente visualizzato (più negativo).

- Determinare la differenza tra i due valori mV misurati. Un valore accettabile di slope è -56 ± 4 mV.

X. Risoluzione dei problemi:

- Verificare che sia stato rimosso il cappuccio protettivo (HI 4010).
- Verificare che pellicola di plastica sia stata rimossa dallo stelo interno (HI 4110 o elettrodo HI 5315).
- Verificare che gli elettrodi sono collegati correttamente allo strumento e che sia collegato a una presa di corrente. Per HI 4110 verificare che il sensore sia avvitato allo stelo interno.
- Verificare che gli standard diluiti siano freschi e ben conservati. Se necessario preparare nuovamente le soluzioni.
- Se il valore di slope del sensore è poco al di fuori del valore di slope suggerito, immergendo il sensore nella soluzione standard è possibile risolvere il problema. (Scegliere la soluzione standard per fluoruri 10^{-2} M o 1000 ppm).
- Una superficie di rilevamento graffiata può essere lucidata con un dentifricio al fluoro (senza bicarbonato di sodio). Utilizzare una piccola dose di pasta e un panno morbido. Con un movimento circolare e una leggera pressione, strofinare la superficie dell'elettrodo con questo materiale micro abrasivo. Risciacquare con acqua. Verificare se i piccoli graffi sono stati eliminati. Sciacquare con acqua deionizzata e asciugare. Mettere a bagno in una soluzione standard di fluoruri per 1 ora. Ripetere le operazioni elencate al punto IX.
- Se la lettura è eccitata o instabile, scuotere il sensore verso il basso (vedere la sezione VIII).
- Se la membrana è danneggiata, la risposta diventa estremamente lenta o il valore di slope dell'elettrodo è diminuito in modo significativo e le procedure di cui sopra non sono state di aiuto, il sensore (o modulo) deve essere sostituito.

Per la sostituzione del modulo HI 4110

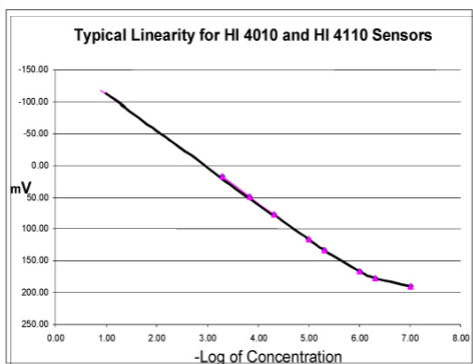
1. Svuotare la soluzione di riempimento premendo il tappo superiore. Risciacquare l'elettrodo con acqua distillata o deionizzata. Asciugare.
2. Svitare il tappo superiore e far scorrere verso il basso il cavo verso il connettore.
3. Spostare in basso la molla e anche il cavo del corpo esterno.
4. Asciugare lo stelo interno e il modulo con un panno morbido
5. Tenere lo stelo interno, svitare il modulo e sostituirlo con uno nuovo. (HI 4110-51).
6. Rimontare l'elettrodo (vedi sezione VIII), e riempire con la soluzione elettrolita. Prima della calibrazione immergere una nuova membrana in una soluzione di fluoruro per condizionare.

XI. Calibrazione diretta e misurazione

Questo metodo è una procedura semplice per misurare molti campioni. La lettura diretta di un strumento ISE (HI 4212 o equivalente) determina, previa calibrazione con gli standard, la concentrazione di valori sconosciuti. Lo strumento è calibrato con due o più standard da poco preparati che si trovano nel campo di misura lineare delle incognite. Nel campo delle incognite sono necessari più standard di calibrazione. Le incognite vengono lette direttamente. E' possibile utilizzare carta millimetrata semilogaritmica con un strumento pH/mV in modalità mV. Due o più soluzioni standard preparate al momento comprese nella scala di misura delle incognite misurabili con il pHmetro in modalità mV. Questi valori vengono tracciati sulla carta semilogaritmica e i punti sono collegati a formare una curva lineare. Quando i campioni vengono misurati, i loro valori mV vengono convertiti in concentrazione seguendo i mV sull'asse della concentrazione sul grafico semilogaritmico. A livelli molto bassi di fluoruri per ottenere misurazioni riproducibili devono essere seguite particolari precauzioni. L'acqua utilizzata per gli standard non deve contenere fluoruri, i sensori e la vetreria devono essere risciacquati ripetutamente con l'acqua per evitare contaminazioni. Nell'area in cui la calibrazione dell'elettrodo si incurva, sono necessari molti più punti di calibrazione e la procedura di calibrazione deve essere ripetuta più frequentemente.

Se nessuna forma di fluoruro è presente nel campione, la soluzione TISAB non deve essere aggiunta secondo le stesse proporzioni. Aggiungere 1 parte di soluzione TISAB e 100 parti di campione o standard di calibrazione. La forza ionica è fissata a circa 0.02M. Attenzione: Preparare sempre i campioni e gli standard con lo stessa quantità di soluzione ISA in rapporto al volume.

1. Seguire le sezioni VIII e IX per preparare i sensori alla misurazione.
2. Seguire la sezione VI per preparare gli standard / soluzioni. Gli standard dovrebbero includere la concentrazione del campione. Standard e soluzioni devono essere alla stessa temperatura.
1 parte di soluzione TISAB deve essere aggiunta a 100 parti di campione e di standard. Aggiungere un'ancoretta magnetica e agitare prima di eseguire misurazioni.
3. Seguire la sezione VII; Linee guida generali per ottimizzare l'installazione
4. Durante la calibrazione si consiglia di iniziare con i campioni con una concentrazione più bassa. Attendere una misura stabile prima di registrare i valori. Maggiore equilibrio si ottiene a concentrazioni più basse (4-5 minuti).
5. Per evitare fuoriuscite e la contaminazione dei campioni, sciacquare i sensori con acqua deionizzata e tamponare e asciugare fra un campione e l'altro.



XII. Altre tecniche di misurazione

Metodo di aggiunta standard (per F⁻)

Una concentrazione sconosciuta può essere determinata aggiungendo una quantità nota (volume e concentrazione) dello ione misurato ad un volume noto di campione. Questa tecnica è utilizzata per campioni con concentrazioni molto basse di fluoruri. E' possibile usare un valore slope ideale, ma se disponibili devono essere utilizzati valori di slope determinati alla temperatura di misurazione. Questo è un metodo preprogrammato incluso nel pHmetro Hanna HI 4222 pH/ISE/mV, che semplifica notevolmente il metodo.

Esempio: determinazione dello ione fluoruro con un metodo di aggiunta standard.

1. Un campione non noto di 50 ml (V_{sample}) viene messo in un beaker di plastica pulito con elettrodi puliti. La misura mV 1 viene registrata. Se sono presenti complessi metallici fluoruro aggiungere 50 ml di soluzione TISAB II (V_{TISAB}). Mescolare bene e segnare il valore in mV.
2. Aggiungere nel beaker 5 ml (V_{std}) di 10^{-3}M (C_{std}) di standard e il valore mV diminuisce. La concentrazione di fluoro sconosciuta nel campione originale (C_{sample}) può essere determinata dalla seguente equazione:

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

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

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

3. La procedura può essere ripetuta con una seconda aggiunta di soluzione standard per verificare slope e il funzionamento del metodo.

Titolazione

Il metodo della titolazione può essere utilizzato per misurare uno ione che non dispone di un sensore di ioni selettivi. Ad esempio utilizzando l'elettrodo per i fluoruri HI 4110 o HI 4010 per determinare l'alluminio (Al^{3+}).

Poiché la stechiometria tra le due specie ha un pH a fissaggio variabile viene consigliata titolazione con un punto di fine fisso.

Cinque ml di soluzione tampone (3.7 M HOAC / 0,76 M OAC⁻ in composizione) sono aggiunti a 100 ml di campione. Una soluzione standard di alluminio viene prima titolata con una soluzione di fluoruro per determinare il punto di fine. Le misure possono essere automatizzate utilizzando il titolatore Hanna HI 901 oppure titolati manualmente.

XIII. pH

I sensori di HI 4110 e HI 4010 misurano gli ioni fluoruro tra 5 e 8 pH.

XIV. Cura e manutenzione dei sensori HI 4010 e HI 4110

L'elettrodo HI 4010 può essere conservato per brevi periodi di tempo con una soluzione standard con valori prossimi a quelli misurati e deve essere conservato a secco con il cappuccio di protezione, nel caso non lo si utilizzi per lunghi periodi di tempo. L'elettrodo combinato modello

HI 4110 può essere lasciato per brevi periodi di tempo negli standard che sono stati utilizzati per la calibrazione.

Se l'elettrodo viene utilizzato di frequente e deve essere pronto all'uso, fare attenzione all'evaporazione della

soluzione di riempimento. Rabboccare la soluzione di riempimento, sostituire l'o-ring e chiudere il foro di riempimento aperto. Mettere la punta del sensore in posizione verticale in una soluzione diluita standard di fluoruro.

Prima dell'uso, asciugare la camera elettrolitica e riempire con soluzione di riempimento fresca.

Per la conservazione a lungo termine, l'elettrodo deve essere svuotato, smontato e pulito dei sali con acqua

deionizzata. Avvolgere la giunzione ceramica in Parafilm[®] o con altro involucro a tenuta.

XV. Tavole di conversione

Per F⁻

da Moli/litro (M) a ppm (mg/l)

da ppm (mg/l) a M (moli/litro)

Moltiplicare per

1.900×10^{-4}

$5,263 \times 10^{-5}$

