



Instrukcja obsługi

HI 4004

Pojedyncza

HI 4104

Kombinowana

Elektroda selektywna

Wapniowa

HI 4004 Elektroda Pojedyncza Wapniowa

HI 4104 Elektroda Kombinowana Wapniowa

I. Wprowadzenie:

Hanna HI 4004 i HI 4104 to elektrody jonoselektywne przeznaczone do pomiaru jonów wapnia w roztworach wodnych. Wykorzystują wymienny moduł czujnikowy zawierający membranę z organicznego polimeru, która jest wrażliwa na jony wapnia. HI 4004 to elektroda pojedyncza (półogniwowa), która wymaga osobnego odniesienia. HI 4104 to kombinowana elektroda jonoselektywna.

II. Specyfikacje

Typ:	Membrana PCV z organicznym wymiennikiem jonowym
Pomiar jonów:	Wapń (Ca^{2+})

Zakres pomiaru:	1,0 M do 3×10^{-6} M 40080 do 0,12 ppm
-----------------	--

Interferencje:

Rozpuszczalniki organiczne i detergenty kationowe muszą być nieobecne.

Stosunek jonu zakłócającego do Ca^{2+} musi być mniejszy niż współczynnik wskazany poniżej:

15000	dla Na^{+}	sodu
7000	dla Mg^{3+}	magnezu
700	dla Ni^{2+}	niklu
300	dla Fe^{2+}	żelaza
250	dla Al^{3+}	glinu
200	dla NH_4^{+}	amon
35	dla Cu^{2+}	miedzi
0,001	dla Pb^{2+}	ołowiu

Temperatura pracy:	0-40°C
pH robocze:	4 do 10 pH (patrz rozdział XIII)
Wymiary:	12 mm (średnica) X 120 mm (długość)
Złącze:	BNC

III. Teoria działania:

Elektrody wapniowe HI 4004 i HI 4104 to czujniki potencjometryczne służące do szybkiego oznaczania wolnych jonów wapnia w wodzie, wodzie morskiej i napojach. Elektroda pełni funkcję czujnika lub przewodnika jonowego. HI 4004 wymaga oddzielnej elektrody odniesienia do uzupełnienia obwodu elektrolitycznego. HI 4104 to elektroda kombinowana z elektrodą odniesienia Ag/AgCl z elektrolitem Cl^- stabilizowanym żelowo w wewnętrznej komorze. Zewnętrzną komorę referencyjną można ponownie napełniać. Membrana PVC zastosowana w czujniku jest impregnowana organicznym wymiennikiem jonowym.

Ten organiczny wymiennik jonowy jest uważany za jonofor nośny, ponieważ jest w stanie ekranować i swobodnie przenosić naładowany jon wapnia w swojej polarnej klatce przez niepolarne obszary membrany. Pomiedzy roztworem testowym a ogniwem wewnętrznym czujnika powstaje brak równowagi ładunku.

Napięcie to zmienia się w odpowiedzi na aktywność jonów próbki.

Po ustaleniu siły jonowej próbki napięcie jest proporcjonalne do stężenia jonów azotanowych w roztworze.

Czujnik działa zgodnie z równaniem Nernsta:

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

E = obserwowany potencjał

E_a = napięcia wewnętrzne odniesienia i stałe

R = stała gazowa (8,314 J/K Mol)

n = ładunek jonu (2+)

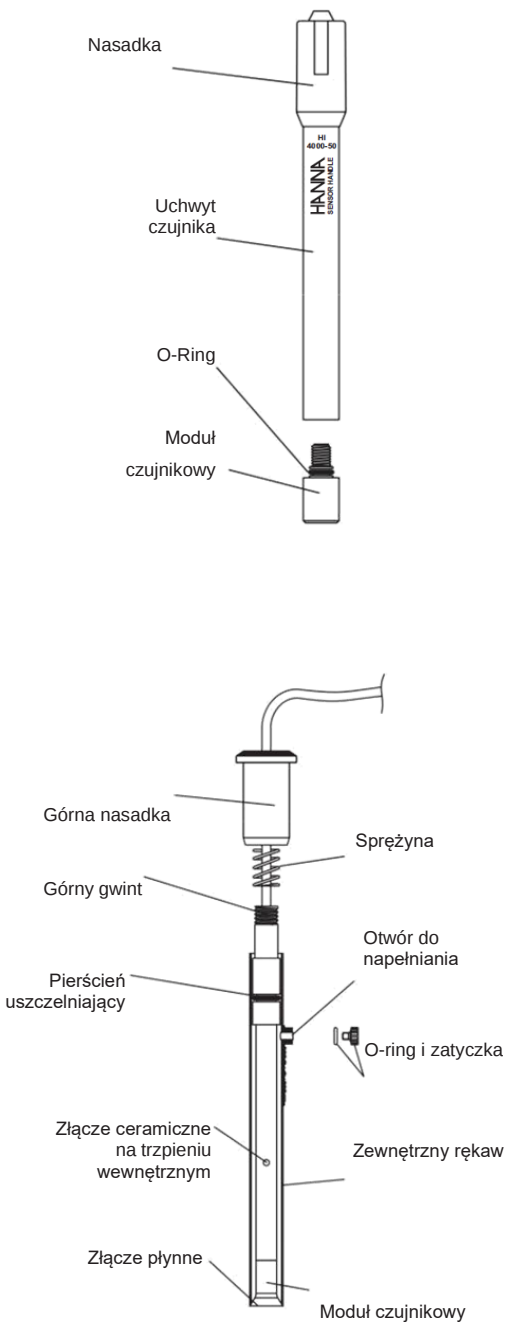
A_{ion} = aktywność jonowa w próbce

T = temperatura bezwzględna w K

F = stała Faradaya ($9,648 \times 10^4$ C/równoważnik)

IV. Elementy konstrukcyjne elektrod HI 4004

i HI 4104



V. Wymagany sprzęt:

- HI 4004 wymaga dwuzłączowej elektrody referencyjnej Hanna HI 5315 z HI 7082 jako elektrolitem zewnętrznym.
- Miernik pH/ISE/mV Hanna HI 4222 lub inny odpowiedni miernik jonów lub pH/mV (Uwaga: papierowy wykres logarytmiczno/liniowy jest przydatny, jeśli miernik ISE (jonów) nie jest dostępny).
- Mieszadło magnetyczne Hanna HI 180 lub jego odpowiednik z mieszadłkami magnetycznymi (Uwaga: Odizolować zlewki od ciepła emitowanego z silnika mieszadła, umieszczając pomiędzy nimi materiał izolacyjny, taki jak pianka lub korek).
- Uchwyt elektrody Hanna HI 76404 lub odpowiednik.
- Zlewki plastikowe (HI 740036P) lub inne odpowiednie naczynie pomiarowe.

VI. Wymagane rozwiązania

Standardy do pomiarów wapnia

Wzorzec wapnia 0,1 M, 500 mL HI 4004-01

Regulator siły jonowej

ISA, 500 mL HI 4004-00

Roztwór do kondycjonowania i przechowywania

Roztwór do przechow. el. wapniowej, 500 mL HI 4004-45

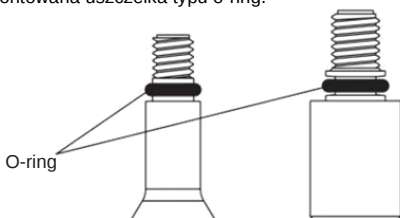
Używając pipet miarowych i naczyń szklanych, wykonaj rozcieńczenia w celu ujęcia stężeń próbek. Przechowuj próbki w plastikowych butelkach.

Wzorce o stężeniach $< 10^{-3}$ M należy przygotowywać codziennie.

Do 100 ml próbki lub standardu należy dodać 2 mL Hanna ISA HI 4004-00.

VII. Wytyczne ogólne

- Przed wkręceniem czujnika w uchwyt czujnika lub trzpień wewnętrzny należy upewnić się, że na modułach jest zamontowana uszczelka typu o-ring.



- Podczas transportu lub przechowywania w modułach PVC z roztworem wewnętrznym może powstawać kieszeń powietrzna w pobliżu membrany. W celu pozbycia delikatnie strząśnij czujnik (jak się to wykonywało przy starym termometrze rtęciowym), spowoduje to równomierne rozłożenie roztworu na powierzchni membrany.
- Wstępne namoczenie czujnika wapniowego w roztworze HI 4004-45 na co najmniej pół godziny przed kalibracją pomoże zoptymalizować reakcję czujnika.
- Nie pozostawiaj czujników w standardzie lub próbkach z ISA przez dłuższy czas.

Uwaga: Po zamoczeniu membrana elektrody stanie się nieprzezroczysta. To normalne.

- Wzorce kalibracyjne i roztwory próbek powinny mieć tę samą siłę jonową. Regulator siły jonowej ISA należy dodać zarówno do próbek, jak i standardów.
- Wzorce kalibracyjne i roztwory próbek powinny mieć tę samą temperaturę.
- Zaizoluj termicznie naczynie z roztworem przed dopływem ciepła z silnika mieszadła magnetycznego.
- Wzorce kalibracyjne i roztwory próbek należy mieszać z tą samą szybkością, stosując mieszadła teflonowe o tej samej wielkości.
- Przepłucz elektrody wodą destylowaną lub dejonizowaną pomiędzy próbkami i delikatnie wytrzyj do sucha chusteczką laboratoryjną lub innym miękkim i chłonnym ręcznikiem jednorazowym. Nie pocieraj powierzchni czujnika.
- Sprawdź, czy w pobliżu powierzchni pomiarowej nie tworzą się pęcherzyki gazu (w wyniku zmian temperatury roztworu). Delikatnie postukaj by się ich pozbyć.
- Unikaj dużych zmian temperatury (szoku termicznego), gdyż może to spowodować uszkodzenie czujnika.

- Przed pierwszym montażem czujnika usuń plastikową folię ochronną zakrywającą złącze ceramiczne.
- Dodaj roztworu odniesienia o numerze HI 7082 do dna otworu do napełniania lub codziennie przed użyciem opróżniaj i uzupełniaj na nowo czujnik roztworem uzupełniającym.
- Podczas pomiaru zawsze używaj elektrody z otwartym otworem do napełniania.
- Podczas normalnego użytkowania roztwór wypełniający będzie powoli wypływał ze stożkowego złącza w dolnej części elektrody. Nadmierna utrata (> 4 cm spadek w ciągu 24 godzin) nie jest normalna. Jeśli tak się stanie, sprawdź, czy nasadka jest dokręcona, a połączenie pomiędzy stożkiem wewnętrznym a korpusem zewnętrznym jest wolne od zanieczyszczeń.
- Codziennie dodawaj roztworu elektrolitu, aby utrzymać dobre ciśnienie robocze. Aby uzyskać optymalną reakcję, poziom ten powinien zostać utrzymany i nie może spaść więcej niż 2-3 cm (1 cal) poniżej otworu wlewowego.
- Nie używaj elektrody, jeśli wewnątrz elektrody widoczne są skryształizowane sole. Opróżnij elektrodę, zdemontuj i opłucz korpus wewnętrzny wodą dejonizowaną. Zmontuj ponownie i napełnij świeżym roztworem wypełniającym.
- Jeśli wystąpią błędne pomiary, sprawdź, czy w pobliżu stożka wewnętrznego nie widać ciał obcych. Opróżnij, naciskając nasadkę elektrody, a następnie napełnij ją świeżym roztworem.

VIII. Przygotowanie elektrody

HI 4004

Hanna HI 4004 to dwuczęściowa konstrukcja składająca się z uchwytu czujnika (HI4000-50) i modułu czujnikowego (HI 4004-51).

1. Wyjmij moduł czujnikowy z fiolki transportowej. Nie dotykaj membrany czujnikowej z otworami w kształcie litery „H”.
2. Delikatnie przykręć moduł do uchwytu czujnika. Nie dokręcaj zbyt mocno.

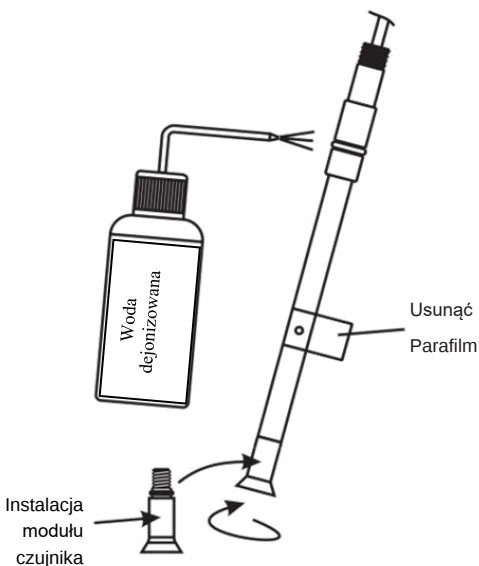


3. Trzymając zmontowaną elektrodę za koniec kabla, potrząśnij czujnikiem, aby upewnić się, że wewnętrzny roztwór wypełniający, który mógł wydzielić się podczas transportu, jest w kontakcie z wewnętrzną powierzchnią membrany.
4. Przygotuj elektrodę referencyjną HI 5315, napełniając zbiornik elektrolitu roztworem wypełniającym HI 7082.
5. Umieść elektrodę czujnikową i referencyjną w uchwycie na elektrody i podłącz złącza kabli do miernika.
6. Przed kalibracją namocz membranę elektrod wapniowych w roztworze kondycjonującym HI 4004-45 lub w (0,01 M) bez ISA standardzie wapniowym.

HI 4104

Hanna HI 4104 jest dostarczana w stanie zdemonstrowanym. Moduł czujnika znajduje się w szklanej fiolce do przechowywania.

1. Zdejmij uszczelkę Parafilm® znajdującą się nad złączem ceramicznym na wewnętrznym trzpieniu i wyrzuć. Służy wyłącznie na czas transportu lub do długoterminowego przechowywania.
2. Wyjmij czujnik stożkowy z fiolki transportowej. Nie dotykaj membrany czujnikowej z otworami w kształcie litery „H”.
3. Palcami wkręć stożek w wewnętrzny trzpień. Nie dokręcaj zbyt mocno.

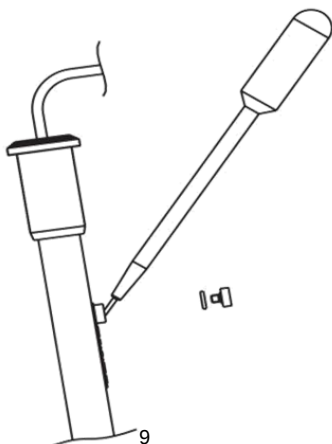


4. Opłucz trzpień wewnętrzny wodą dejonizowaną, upewniając się, że uszczelka typu o-ring znajdująca się na trzpieniu wewnętrznym jest zwilżona.

5. Zmontuj ponownie elektrodę, delikatnie wpychając zespół wewnętrzny w korpus zewnętrzny, przesuwając kabel ze sprężyną w dół i zakręcając nasadkę.

6. Zdejmij pokrywę otworu wlewowego i uszczelkę typu o-ring z dziubka otworu wlewowego.

Używając dołączonej pipety z zakraplaczem, dodaj kilka kropli roztworu napełniającego HI 7082 do elektrody. Odwróć elektrodę, aby zwilżyć o-ring i przepłukać komorę elektrolitu.



7. Trzymając korpus elektrody, delikatnie naciśnij kciukiem górną nasadkę. Umożliwi to wypłynięcie roztworu wypełniającego z korpusu. Zwolnij nasadkę i sprawdź, czy elektroda powróciła do pierwotnego położenia. (Być może będziesz musiał delikatnie pomóc, aby to nastąpiło).



8. Dokręć nasadkę elektrody do korpusu i napełnij korpus elektrody roztworem do napełniania HI 7082, aż poziom roztworu znajdzie się tuż poniżej otworu do napełniania.

9. Umieścić elektrodę w uchwycie do elektrod Hanna HI 76404 (lub podobnym) i podłączyć złącze BNC do miernika.

IX. Szybka kontrola nachylenia elektrody

- Podłączyć elektrodę(y) do miernika pH/mV/ISE
- Ustawić miernik w trybie mV.
- Umieścić 100 mL wody dejonizowanej w zlewce z mieszadłem magnetycznym.
- W przygotowanej próbce umieścić elektrodę odniesienia i pomiarową półogniową lub elektrodę kombinowaną.
- Dodać 1 mL standardu do zlewki. Zapisz wartość mV, gdy się ustabilizuje.
- Dodać dodatkowe 10 mL standardu do roztworu. Zapisz mV, gdy odczyt się ustabilizuje.

Ta wartość powinna być bardziej dodatnia niż poprzednio zanotowana wartość.

- Określ różnicę pomiędzy dwiema wartościami mV.

Dopuszczalna wartość tego nachylenia wynosi

26 ± 4 mV (20-25°C).

X. Działanie korygujące

- Sprawdź, czy moduł został wkręcony w uchwyt czujnika lub trzpień wewnętrzny.
- Sprawdź, czy uszczelka Parafilm® została usunięta ze złącza ceramicznego (HI 4104 lub HI 5315 odniesienia).
- Sprawdź, czy roztwór wypełniający został dodany do komory referencyjnej.

• Sprawdź, czy elektrody są prawidłowo podłączone do miernika i czy miernik jest włączony.

- Sprawdź, czy rozcieńczzone standardy były świeżo przygotowane i odpowiednio przechowywane.

W razie potrzeby wykonaj je ponownie. Przechowuj je w plastikowych butelkach.

- Jeśli odczyt skacze lub jest niestabilny, strząśnij czujnik (patrz część VII).

• Jeśli nachylenie czujnika nieznacznie przekracza sugerowany zakres nachylenia, zanurzenie czujnika w roztworze standardowym bez ISA może rozwiązać problem.

- Jeżeli membrana jest uszkodzona, reakcja staje się wyjątkowo powolna lub nachylenie elektrody znacznie się zmniejszyło, a powyższe procedury nie pomogły, moduł należy wymienić.

Dla HI 4004

1. Osusz moduł i uchwyt czujnika.
2. Odkręć moduł czujnikowy i wymień na nowy.
(HI 4004-51).
3. Namocz nowy moduł w roztworze wapnia w celu kondycjonowania przed kalibracją.

Dla HI 4104

1. Opróżnij elektrodę z roztworu wypełniającego, naciskając korek. Przepłucz elektrodę wodą destylowaną lub dejonizowaną. Opróżnij.

2. Odkręcić górną zakrętkę i zsuń kabel w kierunku złącza.
3. Przesuń także sprężynę i korpus zewnętrzny w dół.
4. Osusz wewnętrzny trzpień i moduł za pomocą miękkiej chusteczki.
5. Przytrzymaj trzpień wewnętrzny, odkręć moduł i wymień go na nowy. (HI 4104-51).
6. Zmontuj ponownie elektrodę (patrz rozdział VII) i uzupełnij elektrolitem. Namocz nową membranę w roztworze wapnia bez ISA w celu kondycjonowania przed kalibracją.

XI. Bezpośrednia kalibracja i pomiar

Ta metoda jest prostą procedurą pomiaru wielu próbek. Miernik ISE z bezpośrednim odczytem (HI 4222 lub odpowiednik) określa stężenie nieznanego poprzez bezpośredni odczyt po skalibrowaniu miernika za pomocą wzorców. Dodaj HI 4004-00 w celu dostosowania siły jonowej w dawce 2 mL na 100 mL próbki lub standardu. Miernik kalibrowany jest przy użyciu świeżo sporządzonych wzorców, które mieszczą się w zakresie pomiarowym niewiadomych. Niewiadome są odczytywane bezpośrednio. W obszarze, w którym kalibracja elektrody staje się mniej liniowa, potrzebnych jest więcej punktów kalibracyjnych, a kalibrację trzeba będzie powtarzać częściej.

Można również zastosować miernik pH/mV w trybie mV i papier milimetryowy półlogarytmiczny. Dwa lub więcej świeżo przygotowanych wzorców znajdujących się w zakresie pomiarowym niewiadomych mierzy się na mierniku w trybie mV.

Wartości te są nanoszone na papier półlogarytmiczny, a punkty są łączone w celu utworzenia krzywej linii prostej. Podczas pomiaru próbek ich wartości mV są przeliczane na stężenie, podążając za mV do osi stężenia na wykresie półlogarytmicznym.

Procedura:

Postępuj zgodnie z rozdziałami VIII i IX, aby przygotować elektrody do pomiaru.

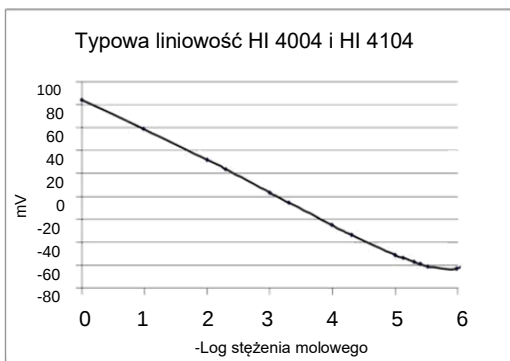
1) Postępuj zgodnie z sekcją VI, aby przygotować standardy/roztwór. Standardy powinny być ujęte w nawiasy i mieścić się w zakresie zainteresowania. Standardy i roztwory powinny mieć tę samą temperaturę.

2) 2 mL HI 4004-00 dodaje się do 100 mL zarówno próbek, jak i standardów. Umieść mieszadło magnetyczne i zamieszaj przed wykonaniem pomiarów.

3) Postępuj zgodnie z sekcją VII; Ogólne wytyczne dotyczące optymalizacji konfiguracji testu.

4) Kalibrację najlepiej rozpocząć najpierw od próbek o niższym stężeniu. Przed odczytaniem/zapisaniem wartości należy poczekać na stabilny odczyt. Należy pozwolić na dłuższe czasy równoważenia na tych poziomach (3 lub 4 minuty).

Aby zapobiec przenoszeniu i zanieczyszczeniu próbek pomiędzy pomiarami, płucz czujniki wodą dejonizowaną i usuwaj jej nadmiar za pomocą chusteczki pochłaniającej.



XII. Inne techniki pomiarowe

Znany dodatek

Nieznane stężenie można oznaczyć poprzez dodanie do próbki znanej objętości i stężenia wzorca Ca^{2+} . Wartości mV odnotowuje się przed i po dodaniu wzorca (ΔE). W równaniu można zastosować idealne nachylenie czujnika, ale należy zastosować faktycznie określone nachylenia w temperaturze pomiaru, jeśli są znane (S). Metoda ta jest zaprogramowana w mierniku pH/ISE/mV Hanna HI 4222, co znacznie ją upraszcza.

Przykład:

Oznaczanie jonów wapnia ze znany dodatkiem.

1. 50 mL próbkę nieznanego materiału ($V_{\text{PRÓBK}}$) umieszcza się w czystej plastikowej zlewce z elektrodą(ami). Do próbki dodaje się 1 ml ISA i miesza. Rejestrowany jest pierwszy odczyt mV.

2. Do zlewki dodaje się 10 mL ($V_{\text{STANDARDU}}$) standardu 10^{-1} M ($C_{\text{STANDARDU}}$) i wartość mV wzrasta. (Uwaga: w przypadku próbek o innym stężeniu należy dodać znaną objętość i stężenie wzorca, aby uzyskać zmianę o około 30 mV).

Nieznane stężenie wapnia w pierwotnej próbce ($C_{\text{PRÓBK}}$) można następnie określić, korzystając z poniższego równania.

3. Procedurę można powtórzyć z dodatkiem drugiego standardu w celu sprawdzenia nachylenia i działania metody.

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

$$(V_{\text{PRÓBK}} + V_{\text{STANDARDU}} + V_{\text{ISA}}) = V_T$$

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

XIII. pH i czynniki zakłócające

Elektrody wapniowe HI 4004/HI 4104 mogą pracować w zakresie pH 4-10. Elektroda reaguje tylko na wolne jony wapnia. Wytrącenia ze szczawianem, węglanem i fosforanem oraz kompleksy z wodorotlenkiem, siarczanem i wodorowęglanem zmniejszają mierzalny poziom wapnia w roztworze. Korzystanie z metody ze Znanym Dodatkiem (sekcja XII) z odczynnikami kompleksującymi i korektą pH może pozwolić na pomiar wapnia całkowitego. Ograniczanie czasu ekspozycji na próbki zawierające zakłócenia wydłuża żywotność elektrody. Jeśli czujnik został wystawiony na działanie jonów powyżej zalecanego poziomu, namaczanie w czystych roztworach wapnia bez ISA lub HI 4004-45 pomoże w przywróceniu sprawności.

XIV. Przechowywanie i konserwacja elektrod HI 4004 HI 4004

Elektrodę HI 4004 można przechowywać w roztworze HI 4004-45 przez krótki okres czasu. W przypadku długotrwałego przechowywania odkręcić moduł czujnikowy od uchwytu czujnika i przechowywać w suchym miejscu w fiolce transportowej.

Elektrodę kombinowaną HI 4104 można pozostawić w roztworze HI 4004-45 również na krótki okres czasu. Jeśli elektroda jest często używana i musi być gotowa do użycia, należy podjąć środki zapobiegające parowaniu roztworu wypełniającego. Uzupełnij roztwór w elektrodzie do maksimum, załóż o-ring i zaślepkę na otworze wlewowym i umieść czujnik w roztworze do przechowywania i kondycjonowania HI 4004-45. Przechowuj elektrodę w pozycji pionowej. Przed użyciem opróżnij komorę elektrolitu i napełnij ją świeżym roztworem wypełniającym HI 7082.

W przypadku długotrwałego przechowywania elektrodę należy opróżnić, zdemontować i przemyć z soli wodą dejonizowaną. Owinąć złącze ceramiczne parafilmem® lub innym uszczelnieniem. Odkręcić moduł i przechowywać w stanie suchym w fiolce transportowej. Chłodzenie modułu przedłuży jego żywotność. Przechowuj zdemontowaną elektrodę w pudełku do przechowywania dostarczonym z elektrodą.

XV. Tabele przeliczeniowe

	Pomnóż przez
Mole/L (M) Ca^{2+} do ppm Ca^{2+} (mg/L)	40080
ppm (mg/l) do M (mole/l)	$2,49 \times 10^{-5}$

GWARANCJA

Elektrody jonoselektywne Hanna Instruments są objęte gwarancją na wady materiałowe i wykonawcze przez okres 6 miesięcy od daty zakupu, pod warunkiem użytkowania zgodnie z przeznaczeniem i konserwacji zgodnie z instrukcją. Jeśli nie zadziałają przy pierwszym użyciu, natychmiast skontaktuj się ze sprzedawcą.

Uszkodzenia spowodowane wypadkami, niewłaściwym użytkowaniem, niewłaściwym zastosowaniem, manipulacją lub brakiem przepisanej konserwacji nie są objęte gwarancją.

Hanna Instruments zastrzega sobie prawo do modyfikacji projektu, konstrukcji lub wyglądu swoich produktów bez wcześniejszego powiadomienia.



HANNA Instruments Polska

Al. J. Piłsudskiego 73

10-449 Olsztyn

Telefon: +48 (89) 539 09 61

Faks: +48 (89) 539 09 63

info@hanna-polska.com