

GARANTIA

Os eléctrodos de Iões 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.

HANNA[®]
instruments
With Great Products, Come Great Results™

www.hannacom.pt



Manual de Instruções

HI 4013
HI 4113

Eléctrodo de Iões
Específicos de
Nitrato

Meia-Célula
Combinado

HANNA[®]
instruments
With Great Products, Come Great Results™

HI 4013 Meia-Célula de Nitrato

HI 4113 Eléctrodo Combinado de Nitrato

I. Introdução:

O HI 4013 e HI 4113 da Hanna são eléctrodos de iões específicos desenhados para a medição de iões de nitrato, em soluções aquosas. Utilizam um módulo sensível substituível, que contém uma membrana de polímero orgânico, que é sensível a iões de nitrato. O HI 4013 é um eléctrodo meia-célula, que requer uma referência separada. O HI 4113 é um eléctrodo de iões específicos combinado.

II. Especificações

Tipo: Membrana PVC com permutador de iões orgânico

Ião medido: Nitrato (NO_3^-)
Gama de medição: 0.1 M a 1×10^{-5} M
6200 a 0.62 ppm

Interferências:

Os solventes orgânicos e detergentes catiónicos devem estar ausentes. O rácio de ião interferente para NO_3^- , deve ser menor que o rácio indicado abaixo:

300	para F^- fluoreto
100	para Cl^- cloreto
4	para CO_3^{2-} carbonato
2	para NO_2^- nitrito
0.01	para I^- iodeto
0.0045	para ClO_4^- perclorato

Temperatura de funcionamento: 0-40°C

pH de funcionamento: 3 a 8 pH (ver Secção XIII)

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

Ligação: BNC

XIII. pH e Interferentes

Os eléctrodos de Nitrato HI 4013/ HI4113 podem funcionar numa gama de pH de 3 a 8, mas encontram-se melhores resultados se o pH se mantém constante durante a calibração e teste. Pode ser utilizado Ácido Sulfúrico ou NaOH, para ajuste de pH ou utilize ISISA para suprimir interferências e padronizar o pH. Limitando a duração do tempo de exposição a amostras que contêm interferências, prolongará a vida útil do seu eléctrodo. Se o sensor foi exposto a iões acima dos níveis recomendados, mergulhar em soluções puras de nitrato sem ISA, ajudará a recuperar o funcionamento.

XIV. Armazenamento e Cuidados dos eléctrodos HI 4013 e HI 4113

O sensor HI 4013 pode ser armazenado em padrões que não contenham ISA durante breves períodos de tempo. Para armazenamento a longo termo, desape o módulo sensível do manípulo do sensor e armazene e seque na cuvete de transporte.

O modelo do eléctrodo combinado HI 4113, pode ser deixado em padrões diluídos que não contenham ISA durante breves períodos de tempo. 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, e coloque o sensor em solução de nitrato diluída que não contenha ISA. Armazene o eléctrodo na vertical. Antes de utilizar, drene a câmara electrolítica e volte a encher com nova solução de enchimento HI 7078. 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. Desape o módulo e armazene a seco na cuvete de transporte. Armazene o eléctrodo desmontado na caixa de armazenamento fornecida com o eléctrodo.

XV. Tabelas de Conversão

Para NO_3^-	Multiplique por
Moles/L (M) NO_3^- para ppm NO_3^- (mg/L)	62000
ppm (mg/L) para M (moles/L)	1.61×10^{-5}

XII. Outras técnicas de Medição

Adição conhecida

Uma concentração desconhecida pode ser determinada, adicionando um volume e concentração de padrão NO_3^- à amostra. Os valores de mV são registados antes e depois da adição de padrão (ΔE). Pode usar um slope de sensor ideal, mas os slopes determinados actualmente na temperatura da medição devem ser usados, se conhecidos (S). Este método é pré-programado no medidor de pH/ISE/mV da Hanna HI 4222, o que simplifica muito o método.

Exemplo:

Determinação de ião de nitrato, com adição conhecida.

1. Uma amostra de desconhecido de 50 mL (V_{SAMPLE}) é colocada num copo plástico limpo com um eléctrodo(s). Adicione 50 mL de ISISA* à amostra. Misture, mV 1 é registado.
2. É adicionado 5 mL (V_{STANDARD}) de padrão 10^{-1} M (C_{STANDARD}) ao copo e o valor mV diminui. (Nota: para amostras de outra concentração, adicione um volume conhecido de padrão, para produzir aproximadamente uma alteração de 30 mV).
A concentração desconhecida de Nitrato na amostra original (C_{SAMPLE}) pode ser determinada, utilizando a equação que se segue.
3. O procedimento pode ser repetido com a adição de um segundo padrão, para verificar o slope e funcionamento do método.

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

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

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

*Nota: ISISA é o supressor de Interferente ISA, ver a Secção

III. Teoria de Funcionamento:

Os eléctrodos de nitrato HI 4013 e HI 4113, são aparelhos potenciométricos utilizados para a determinação rápida de iões de nitrato livres na água, alimentos emulsionados e amostras de plantas. O eléctrodo funciona como um sensor ou condutor iónico. O HI 4013 requer um eléctrodo de referência separado, para completar o seu circuito electrónico. O HI 4113 é um eléctrodo combinado com um eléctrodo referência de Ag/AgCl, com electrolítico Cl em gel, estabilizado na sua câmara interior. A câmara de referência externa é de enchimento. A membrana de PVC utilizada no sensor é impregnada com o permutador de ião orgânico. Este permutador orgânico de ião é considerado um transportador ionophore na medida em que é capaz de proteger e transportar o ião de nitrato, carregado na sua gaiola polar livremente, através das regiões apolares da membrana. Uma carga em desequilíbrio desenvolve-se entre a solução de teste e a célula interna do sensor. Esta voltagem altera-se na resposta à actividade de iões da amostra. Quando a força iónica da amostra é fixada, a voltagem é proporcional à concentração de iões de nitrato na solução e segue a equação de Nernst.

$$E = E_0 + 2.3 RT/nF \text{ registro } A_{\text{ião}}$$

E = potencial observado

E_0 = voltagens referência e fixas internamente

R = constante de gás (8.314 J/K Mol)

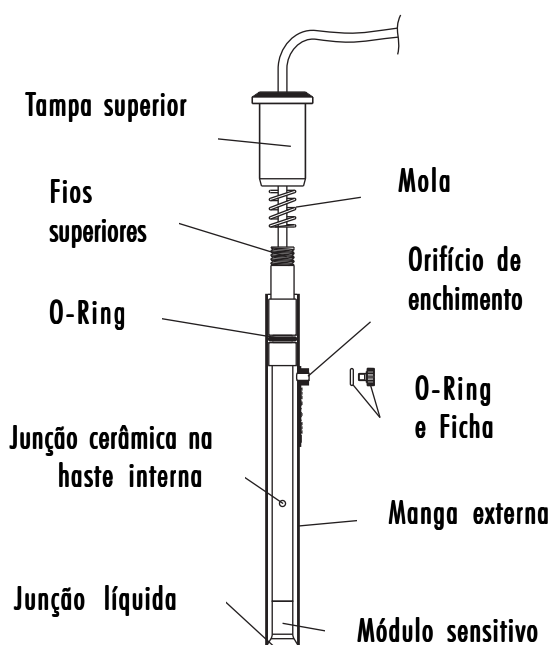
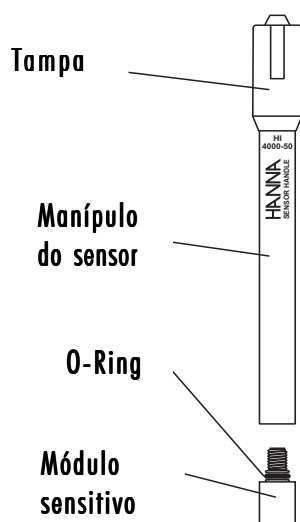
n = Carga no ião (-1)

A_i = actividade de iões na amostra

T = temperatura absoluta em K

F = constante Faraday ($9.648 \times 10^4 \text{ C/equivalente}$)

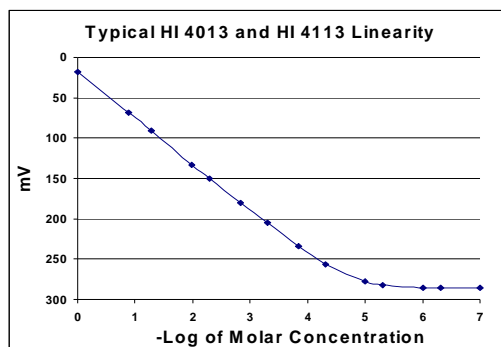
IV. Elementos do desenho dos eléctrodos HI 4013 e HI 4113



4

Procedimento

- 1) Siga as secções VIII e IX para preparar os sensores, para a medição.
- 1) Siga a secção VI para preparar os padrões/soluções. Os padrões devem estar dentro da gama de interesse. Os padrões e soluções devem estar na mesma temperatura.
 - É adicionado 2 mL de HI 4013-00 a 100 mL de ambas as amostras ou padrão. OU
 - São adicionados 50 mL de ISISA a 50 mL de ambas, amostras ou padrão.
 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 melhor iniciar primeiro com amostras de concentrações mais baixas. Aguarde por uma leitura estável antes de ler/gravar os valores. Permita tempos de equilíbrio mais longos nestes níveis (3 ou 4 minutos).
Para prevenir o transporte e contaminação de amostras, enxague os sensores com água desionizada e seque cuidadosamente entre amostras.



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 e desaperte o módulo e substitua com uma nova. (HI 4113-51).
6. Volte a montar o eléctrodo (ver secção VIII) e encha com solução electrolítica. Mergulhe a nova membrana em solução de nitrato sem ISA, para acondicionar antes da calibração.

XI. Medição e Calibração Directa

Este método é um procedimento simples para medir muitas amostras. Um medidor de leitura ISE directa (HI 4222 ou equivalente) determina a concentração do desconhecido por uma leitura directa, após calibrar o medidor com os padrões. Adicione HI 4013-00 para ajustar a força iónica, numa dose de 2 mL por 100 mL de amostra ou padrão. Pode também ser utilizado ISISA* numa dose de 50 mL por 50 mL de amostra ou padrão. O medidor é calibrado, usando padrões acabados de fazer, que estão na gama de medição dos desconhecidos. Os desconhecidos são lidos directamente. Na região onde a calibração do eléctrodo se torna menos linear, são necessários mais pontos de calibração, e a calibração necessitará de ser repetida mais frequentemente.

Pode ser utilizado um medidor de pH/mV no modo de mV, com papel milimétrico. Dois ou mais padrões acabados de fazer, que se encontram 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, criando 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.

*Nota: ISISA é a ISA recomendada e utilizada para o procedimento 4500-NO₃-D. Publicado em Métodos Padrão para o Exame de Águas e Águas Residuais.

V. Equipamento necessário:

- O HI 4013 necessita do eléctrodo de referência de dupla junção da Hanna HI 5315, com HI 7078 como electrolítico externo.
- 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. (Nota: isole os copos do aquecimento do motor do agitador, colocando material isolante como espuma, ou coriça entre eles).
- Suporte de eléctrodo da Hanna HI 76404, ou equivalente.
- Copos plásticos (HI 740036P) ou outro recipiente de medição adequado.

VI. Soluções necessárias

Padrões para medições de Nitrato

0.1 M padrão de nitrato de sódio, 500 mL HI 4013-01

100 ppm padrão de nitrato, 500 mL HI 4013-02

1000 ppm padrão de nitrato, 500 mL HI 4013-03

Ajustador de Força Iónica

ISA, 500 mL HI 4013-00

A utilização de pipetas volumétricas e utensílios de vidro, levam as diluições a juntar as concentrações das amostras. Os padrões com concentrações $< 10^{-3}$ M, devem ser preparados diariamente.

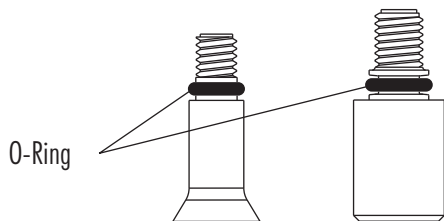
Devem ser adicionados 2 mL de ISA HI 4013-00 da Hanna a 100 mL de amostra e padrão.

ISISA é Supressor de Interferente ISA. Dissolva 17.32g Al₂(SO₄)₃·H₂O, 3.43g Ag₂SO₄, 1.28g H₃BO₃, 2.52g H₂NSO₃H em aproximadamente 800 mL de água desionizada. Ajuste o pH a 3, com 0.1 N NaOH. Dilua para 1 litro. Armazene num recipiente de cor escura.

Devem ser adicionados 50 mL de ISISA, a cada 50 mL de amostra ou padrão.

VII. Guia geral

- Assegure-se que o o-ring está instalado nos módulos antes de aparafusar ao manípulo do sensor, ou haste interna.



- Devido ao transporte e armazenamento da solução interna dentro dos módulos PVC pode ter desenvolvido uma bolsa de ar próximo da membrana. Agitando cuidadosamente para baixo o sensor (como um termómetro de mercúrio dos antigos) colocará a solução interna próxima da membrana.
- Pré-mergulhar o sensor de Nitrato num padrão de $10^{-2} M$ sem ISA, pelo menos durante meia hora antes da calibração, ajudará a otimizar a resposta do sensor.
- Não deixe os seus sensores num padrão ou amostras com ISA ou ISISA durante longos períodos de tempo.
- Os padrões de calibração e as soluções de amostras devem ter a mesma força iónica. Deve ser adicionado ISA a ambos o padrão e amostra .
- Os padrões de calibração e soluções de amostras devem estar à mesma temperatura.
- Isole termicamente o recipiente da solução 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 os eléctrodos.
- Podem-se formar bolhas de gás, da gaseificação da solução, devida à alteração da temperatura. Bata ligeiramente o corpo do sensor, para as desalojar da membrana sensível.
- Evite grandes alterações na temperatura (choque térmico), pois pode danificar o sensor.

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 ± 4 mV (20-25°C)

X. **Acção correctiva**

- Verifique se o módulo foi aparafusado no manípulo do sensor ou haste interna.
- Verifique se o selante Parafilm® foi removido da junção cerâmica (referência HI 4113 ou HI 5315).
- Verifique se a solução de enchimento foi adicionada à câmara referência.
- Verifique se os eléctrodos estão adequadamente ligados ao medidor e se o medidor está ligado.
- Verifique se os padrões diluídos são feitos na hora e armazenados. Se necessário, volte a fazer as soluções. Armazene em frasco plástico.
- Se a leitura está instável, agite o sensor (ver secção VIII).
- Se o slope do sensor não se encontra na janela de slope sugerida, mergulhando o sensor numa solução padrão sem ISA, pode resolver o problema.
- 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 módulo deve ser substituído.

Para o HI 4013

1. Seque o módulo e o manípulo do sensor.
2. Desaperte o módulo sensitivo e substitua por um novo. (HI 4013-51).
3. Mergulhe o novo módulo em solução de nitrato, para o acondicionar antes da calibração.

Para o HI 4113

1. Drene a solução de enchimento, pressionando a tampa. Enxague o eléctrodo com água destilada ou desionizada. Drene.

7. 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).



8. 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.
9. 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 o(s) eléctrodo(s) ao medidor pH/mV/ISE
- Coloque o medidor em modo mV.
- Coloque 100 mL de água desionizada num copo plástico, com barra de agitação.
- Coloque o eléctrodo de referência e meia-célula ou combinado, na amostra preparada.
- Adicione 1 mL de um padrão ao copo. Registe o valor mV, quando estável.
- Adicione 10 mL adicionais de padrão, à solução. Registe o mV, quando a leitura estabilizou.

Orientações adicionais para o HI 4113

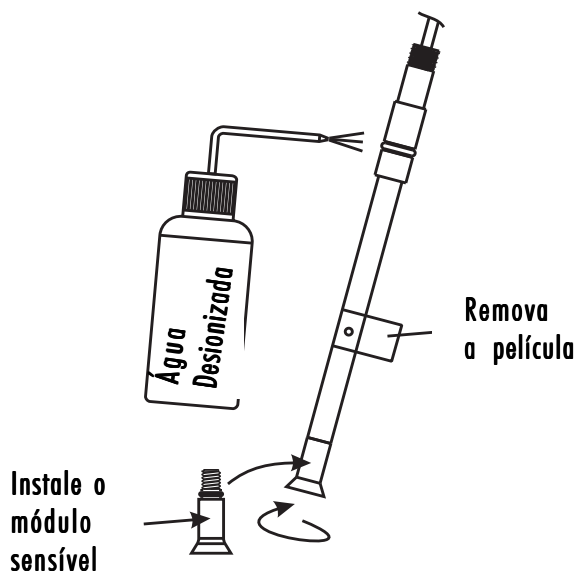
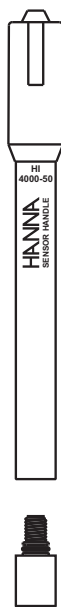
- Remova o invólucro plástico de protecção que cobre a junção cerâmica, antes de montar o sensor pela primeira vez.
- Adicione solução de enchimento referência HI 7078 ao fundo do orifício de enchimento ou esvazie e volte a encher com solução diariamente, antes de utilizar.
- Durante a medição, utilize sempre o eléctrodo com o orifício de enchimento aberto.
- Durante a utilização normal, a solução de enchimento drenará lentamente pela punção da 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.
- Adicione solução de enchimento diariamente, para manter uma boa pressão da cabeça. Para uma resposta óptima, este nível deve ser mantido e não deve permitir que desça mais que 2-3 cm, abaixo do orifício de enchimento.
- Não utilize um eléctrodo, se forem visíveis sais cristalizados dentro do eléctrodo. Drene o eléctrodo, desmonte e enxague o corpo externo com água desionizada. Volte a montar e encha com solução de enchimento fresca.
- Se ocorre uma medição errada, verifique se existe matéria estranha presa, próximo do cone interno. Drene, pressionando a tampa do eléctrodo e depois encha com solução electrolítica fresca.

VIII. Preparação do eléctrodo

HI 4013

O HI 4013 da Hanna foi desenhado em 2 peças, compreendendo um manípulo de sensor (HI 4000-50) e um módulo sensitivo (HI 4013-51). O sensor é transportado com dois módulos HI 4013-51.

1. Remova o módulo sensitivo da cuvete de transporte. Não toque na membrana sensitiva, que possui o orifício em forma de "H".
2. Aparafuse o módulo, no manípulo do sensor. Não aperte demais.



3. Segurando o eléctrodo montado pelo final do cabo, agite o sensor de modo a assegurar que a solução de enchimento interna, que se pode ter separado durante o transporte, está em contacto com a superfície da membrana interna.
4. Prepare o eléctrodo de referência HI5315 enchendo o reservatório electrolítico externo com HI 7078.
5. Coloque o sensor e eléctrodos de referência no suporte de eléctrodo e ligue os cabos de ligação ao medidor.
6. Mergulhe a membrana dos eléctrodos de Nitrato num padrão que contenha Nitrato (0.001M) sem ISA, antes da calibração.

HI 4113

O HI 4113 da Hanna é expedido desmontado. O sensor é expedido com dois módulos HI 4113-51.

1. Desembrulhe o selante de Parafilm® que se encontra sobre a junção cerâmica na haste interna e deite-o fora. Este apenas é utilizado para o transporte ou armazenamento a longo prazo.
2. Remova o cone sensível da cuvette de transporte. Não toque na membrana sensível, que possui um orifício em forma de "H".
3. Aperte o cone à haste interna. Não aperte demais.

4. Enxague a haste interna com água desionizada, assegurando-se que molha o o-ring que se encontra na haste interna
5. 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.
6. Remova a tampa do orifício de enchimento e o-ring no tubo do orifício de enchimento.

Usando uma pipeta a conta-gotas fornecida, adicione algumas gotas de solução de enchimento HI 7078 ao eléctrodo. Inverta o eléctrodo, molhando o o-ring e lavando a câmara de solução de enchimento.

