

HI4101

Eléctrodo ISE combinado para amónia



MANUAL DE INSTRUÇÕES

 **HANNA**[®]
Instruments

**Estimado
Cliente**

Obrigado por escolher um produto Hanna Instruments.

Por favor leia este Manual de Instruções cuidadosamente, antes de utilizar o instrumento.

Este manual fornece-lhe toda a informação necessária para que possa utilizar o instrumento corretamente, assim como uma ideia precisa da sua versatilidade.

Se necessitar de mais informações técnicas não hesite em nos contactar para assistencia@hanna.pt ou visite a nossa página www.hanna.pt

CERTIFICAÇÃO

Todos os produtos Hanna Instruments estão em conformidade com as Diretivas CE.



Eliminação de equipamentos elétricos e eletrónicos. O produto não deve ser tratado como resíduo doméstico. Deve ser reencaminhado para reciclagem no centro de tratamento de resíduos adequado para equipamentos elétricos e eletrónicos.

Eliminação de resíduos de pilhas. Este produto contém pilhas, não as elimine juntamente com outros resíduos domésticos. Reencaminhe-as para o centro de tratamento de resíduos apropriado para reciclagem.

A correta eliminação do produto e das pilhas previne potenciais consequências negativas para o ambiente e saúde pública. Para obter mais informações, contate o centro de tratamento de resíduos da sua área, o local de compra ou vá até www.hanna.pt.



RECOMENDAÇÕES DE UTILIZAÇÃO

Antes de utilizar este produto, certifique-se da sua total adequação à sua aplicação específica e no ambiente em o vai utilizar. Qualquer alteração a estes instrumentos introduzida pelo utilizador pode resultar na degradação do desempenho EMC do medidor. Para sua segurança e do medidor, não utilize nem armazene o medidor em ambientes perigosos.

HI4101 Eletrodo de Amônia

I. Introdução:

O HI4101 eletrodo seletivo de gás Amônia é um eletrodo combinado desenvolvido para a medição de amônia em soluções aquosas como amostras de águas residuais, vinhos, cerveja. Os íons de amônio também são medidos pela conversão em gás de amônia na adição de ISA.

II. Especificações:

| | |
|-------------------------|---|
| Tipo | Eletrodo sensor de gás NH ₃ com vidro interno de pH, referência de Ag/AgCl e membrana de PTFE permeável a gás. |
| Íons Medidos | NH ₄ ⁺ , NH ₃ |
| Faixa de Medição | 1.0 M a 1x 10 ⁻⁶ M 17000 a 0.02 ppm |
| Interferências | Surfactantes, agentes umectantes, aminas voláteis |
| Temperatura de Operação | 0 a 40°C |
| pH de Operação | > 11 pH |
| Dimensões | 12 mm (OD) X 120 mm |
| Materiais Úmidos | Delrin®, corpo e tampa da membrana PTFE de gás |
| Conexão | BNC |

A Hanna Instruments reserva o direito de modificar o design, construção e aparência dos produtos sem aviso prévio.

III. Teoria de Operação

O eletrodo de amônia é uma célula potenciométrica completa que contém tanto um elemento de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) quanto um elemento de medição de pH. Estes elementos estão alojados em um corpo termoplástico em um eletrólito contendo íons de cloreto, e são isolados da amostra por uma membrana permeável a gás feita de politetrafluoretileno (PTFE). Gás dissolvido na solução de amostra se espalha na membrana e altera o pH no filme fino de eletrólito na superfície do vidro de pH. A difusão continua até que a pressão parcial do gás na amostra no filme fino sejam iguais. A alteração no pH é proporcional à concentração de gás dissolvido na solução de amostra.

A expressão Nernst para um sensor de amônia está expressa na equação abaixo. Observe que o potencial é uma função do gás de amônia, que por sua vez está relacionado à concentração de íons de hidroxila. O vidro interno, referência de Ag/AgCl e a constante lei de Henry estão inseridas nas constantes E' e E°. A equação de Nernst para o sensor se torna a equação observada abaixo:

$$E = E' - 2.3RT/nF \log [A] = E^{\circ} - 0.059 \log [OH^{-}]$$

E = potencial observado

E' = tensões de referência e internas fixas

R = constante de gás (8.314 J/K Mol)

n = carga no íon (equivalentes/mol)

A_{ion} = atividade de íons na amostra

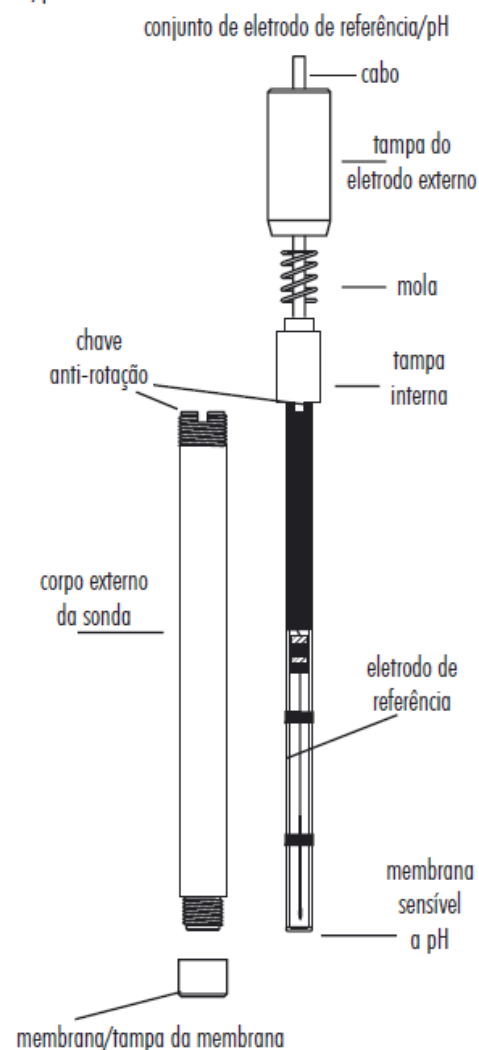
T = temperatura absoluta em K

F = constante Faraday (9.648 x 10⁴ C/equivalente)

O mV deve diminuir de maneira Nernstiana à medida que a pressão parcial de amônia aumenta na amostra.

IV. Elementos de Design

O HI4101 sensor de gás de amônia possui 3 partes principais que são a membrana/tampa da membrana, corpo externo da sonda com chave anti-rotação e o conjunto de referência/pH que inclui a tampa externa do eletrodo, mola, tampa interna e o conjunto de referência/pH.



V. Equipamento Necessário:

- Medidor de pH/ISE/mV HI4222 ou outro medidor de íons ou pH/mV adequado. (papel milimetrado/linear é útil se não estiver disponível um medidor de ISE).
- O agitador magnético HI180 ou equivalente, com barras de agitação. (isole os béquers do aquecimento do motor do agitador, colocando entre eles material isolante, como espuma ou cortiça).
- Suporte de eletrodo HI76404 ou equivalente.
- Use recipientes de medição adequados, plástico filme ou tampa.

VI. Soluções Necessárias para Calibração

| | |
|---------------------------------|------------|
| Ajustador de Força Iônica (ISA) | HI4001-00 |
| Padrão de 0.1 M | HI4001-01 |
| Padrão de 100 ppm | HI4001-02* |
| Padrão de 1000 ppm | HI4001-03* |

*Estes padrões de calibração são ppm de $\text{NH}_3\text{-N}$.

Veja a seção XVII para mais informações sobre soluções adicionais usadas para a manutenção do eletrodo.

Usando pipetas volumétricas e recipientes de vidro faça diluições do padrão para que ele suporte a concentração das amostras. Padrões com concentrações menores que 10^{-3}M devem ser preparadas diariamente. Armazene a solução em uma garrafa hermeticamente fechada sem o ISA adicionado. Devem ser adicionados 2 mL de ISA HI4001-00 a cada 100 mL de padrão e amostras pouco antes da medição. O ISA ajusta o pH da amostra ou padrão para cerca de 11 pH, assim convertendo íons de amônio em amônia. O ISA também fornece às amostras e padrões um fundo de força iônica constante que estabiliza o coeficiente de atividade das soluções e permite que a concentração seja medida diretamente. O ISA fornece indicação de cor para verificar se foi adicionado à solução e um agente complexante para remover íons de metal (ou

seja, cobre, zinco) da solução. Estes íons são capazes de reduzir a concentração de amônia. Se outros volumes de amostra/padrão forem usados, adicione ISA em 2 partes por 100 partes de padrão/amostra.

VII. Diretrizes Gerais

- Os padrões de calibração e soluções de amostra devem ter a mesma força iônica. O ISA deve ser adicionado nas amostras e padrões imediatamente antes da realização da medição.
- Os padrões de calibração e soluções de amostra devem estar na mesma temperatura. Isole termicamente o recipiente da solução do agitador magnético com cortiça ou outro meio de isolamento.
- Os padrões de calibração de soluções de amostra devem ser agitados na mesma velocidade usando barras de agitação de tamanho idêntico.
- O revestimento da superfície ou “umedecimento” da membrana PTFE afetará a resposta. Inspeção o sensor antes de usar. Substitua a membrana de PTFE se o dano for evidente.
- Lave o eletrodo com água destilada ou deionizada entre as amostras e seque com lenço macio ou outro tipo de papel macio absorvente descartável.
- Verifique a calibração a cada 1 ou 2 horas.
- Posicione os sensores em um ângulo de aproximadamente 20° para diminuir a aderência de bolhas devido à liberação de gás da solução causada pela mudança de temperatura.
- Feche o recipiente com plástico filme ou use uma tampa no recipiente de teste para evitar que o gás saia.
- Puxar o cabo com cuidado permitirá a troca da solução de preenchimento na superfície da membrana. A recalibração é necessária.

VIII. Verificação Interna do Eletrodo

Antes de montar o eletrodo pela primeira vez ou ao reativá-lo após o armazenamento, o conjunto interno do eletrodo deve ser condicionado e então testado como um eletrodo de pH.

Prepare as soluções de teste de pH HI4000-47-4 e HI4000-47-7, misturando e dissolvendo cada sachê de buffer em recipientes separados com 50 mL de água deionizada. Essas soluções de pH contêm íons de cloreto e buffers de pH que são usados para verificar se o eletrodo interno (pH interno) está operacional. Veja a seção XVII para acessórios e itens de manutenção.

Para um novo sensor:

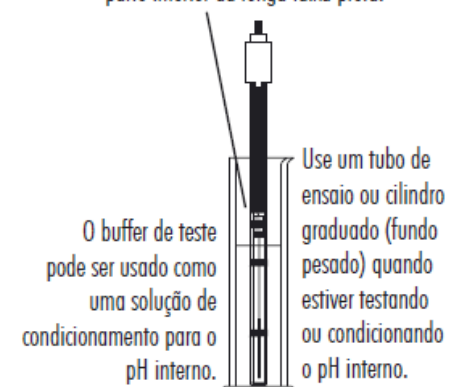
Retire a tampa de proteção do eletrodo.



Para um sensor já em uso:

Desrosqueie a tampa superior na parte de cima do eletrodo e cuidadosamente retire o conjunto interno de referência/pH.

Para leituras estáveis, o vidro deve ser coberto até a parte inferior da longa faixa preta.



- Se o sensor foi armazenado ou transportado seco, ele deve ser “condicionado” mergulhando o conjunto de referência/pH por 1 hora ou mais em uma das soluções de teste de pH.
- Evite tocar o vidro de pH com os dedos.
- Atenção: o conjunto de referência/pH é frágil!
Apoie a parte superior da célula de referência enquanto imerge o conjunto de vidro e referência. Um recipiente alto e estreito com fundo pesado é a melhor opção. A solução de teste de pH deve cobrir a parte inferior da larga faixa preta.

Teste: Conecte o eletrodo à entrada BNC de um medidor de pH/mV (modo mV ou ORP). Cuidadosamente mergulhe o sensor em um dos buffers. Quando a medição estabilizar, registre o mV gerado. Lave a ponta do sensor em água deionizada e seque suavemente antes de colocar no próximo buffer, para evitar transferências e contaminação. Não esfregue o vidro. Faça uma medição no segundo buffer e registre o mV. Verifique se há um sinal de menos presente no valor.

Calcule a diferença de mV entre as duas soluções.

Exemplos de valores comuns:

HI4000-47-7 -90.2 mV

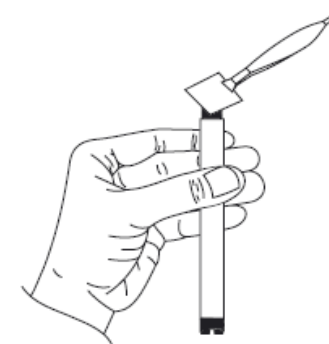
HI4000-47-4 80.66 mV

Diferença $170.8 \text{ mV} = 80.6 - (-90.2)$

Um valor calculado igual ou maior que 160 mV é aceitável para temperaturas ambiente entre 20 e 25 °C.

IX. Preparação do Eletrodo

1. Retire o vidro interno do corpo do sensor e realize uma verificação do eletrodo interno. (veja a seção VIII).
2. Instale a membrana no corpo externo da sonda. Use a pinça fornecida e evite tocar na área da membrana com os dedos, pois oleosidades podem alterar as propriedades hidrofóbicas. Descarte o papel protetor (azul) encontrado entre as membranas de PTFE brancas. Segure a membrana no canto com uma pinça e cubra a abertura inferior do corpo externo da sonda.



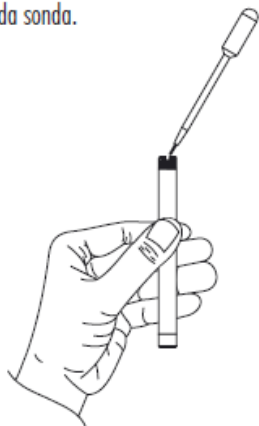
3. Segure um canto contra as roscas com o polegar enquanto estica suavemente a membrana sobre a abertura e prenda o canto oposto da membrana contra as roscas. Alise o excesso de material de membrana ao redor das roscas.



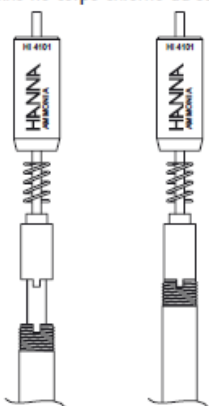
4. Rosqueie a tampa da membrana externa no corpo, prendendo assim a membrana entre a tampa e as roscas do corpo externo.



5. Usando a pipeta fornecida, adicione cerca de 2 mL de eletrólito interno de amônia HI4001-40 ao corpo externo da sonda.



6. Insira e posicione o conjunto interno de referência/pH no corpo externo para que a chave anti-rotação se encaixe no corpo externo da sonda.



7. Segurando o eletrodo na vertical, deslize a mola e a tampa do eletrodo para baixo do cabo e rosqueie a tampa no corpo externo até que esteja totalmente encaixado. Não inverta o eletrodo. Não aperte demais.
8. Instale o eletrodo montado no recipiente de teste ou no suporte de eletrodo e conecte o cabo ao medidor de pH/mV.

X. Verificação Rápida da Slope do Eletrodo

- Conecte o sensor ao medidor de pH/mV/ISE.
- Coloque o medidor no modo mV.
- Coloque 100 mL de água deionizada em um recipiente com barra de agitação.
- Adicione 2 mL de ISA HI4001-00.
- Coloque o sensor na amostra preparada.
- Adicione 1 mL de Padrão de Amônia de 1000 ppm ou 0.1 M ao béquer. Registre o valor de mV após a leitura estabilizar.
- Adicione mais 10 mL de padrão à solução. Registre o mV quando a leitura estabilizar. Este valor deve ser menor que o observado anteriormente (mais negativo).
- Determine a diferença entre os dois valores de mV. Um valor aceitável para esta slope é 54 ± 4 mV em temperaturas ambientes entre 20 e 25 °C.

XI. Ação Corretiva

- Verifique se a tampa superior foi totalmente rosqueada.
- Verifique se o eletrodo está corretamente conectado ao medidor, e se o medidor está ligado.
- Verifique se o ISA foi adicionado na proporção correta de acordo com o padrão.
- Examine a membrana branca e verifique se o eletrólito vazou pelo filme FTFE. Troque a membrana se estiver danificada.
- Se o mV do sensor não sofrer alterações, verifique se o conjunto de referência/pH está operando. (veja a seção VIII).

XII. Manuseio de Amostras

- Mantenha as amostras armazenadas em frascos bem fechados para evitar perda de amônia ou contaminação por amônia de outras fontes.
- Amostras alcalinas devem ser medidas imediatamente ou acidificadas para armazenamento (HCl pode ser adicionado para aumentar o pH para 6).
- Amostras ácidas como vinho ou suco podem precisar da adição de ISA. As amostras devem ter aproximadamente pH 11 para a medição.
- Faça as medições de amostras e padrões imediatamente após adicionar ISE, pois o gás de amônia escapará da solução.
- Para soluções que contêm nitrogênio organicamente ligado, como óleo, borra, resíduos ou amostras que podem conter surfactantes; digerir a amostra primeiro usando um procedimento de nitrogênio Kjeldahl total (TKN). Isso envolve a oxidação com ácido sulfúrico quente, que converte o nitrogênio ligado em íons de amônio. Consulte o Método 4500-N_{org} de Métodos Padrão para o Exame de Água e Águas Residuais.
- Para amostras que penetram ou "molham" a membrana, as medições podem ser feitas acima da amostra em um pequeno espaço superior de um sistema selado, como um recipiente de teste com tampa, desde que a concentração de NH₃ seja maior que 10⁻³M. O espaço superior deve estar saturado com vapor de água e a extremidade da membrana do eletrodo suspensa na amostra de gás acima da amostra com ISA adicionado. Espere um tempo de resposta mais longo do sensor quando as medições da fase gasosa forem feitas.

XIII. Medição e Calibração Direta

O método direto pode ser usado nas regiões lineares de trabalho do sensor. (Veja a figura).

Um medidor ISE de leitura direta (HI4222 ou equivalente) determinará a concentração do desconhecido através de uma leitura direta após a calibração do medidor com padrões. O medidor é calibrado com 2 ou mais padrões feitos recentemente que estão na faixa de medição dos desconhecidos. O ISA HI4001-00 é adicionado imediatamente antes da medição do padrão ou amostra. É aconselhável cobrir o vaso para evitar perda de gás.

Um medidor de pH / mV no modo mV e papel gráfico milimetrado também podem ser usados. Dois ou padrões preparados recentemente que estão na faixa de medição dos desconhecidos (com ISA adicionado) são medidos no modo mV no medidor. Esses padrões são plotados em papel gráfico milimetrado e seus pontos são conectados para formar uma curva em linha reta. Quando as amostras são medidas, seus valores de mV são convertidos em concentração, seguindo o mV para o eixo de concentração no gráfico.

O método 4500-NH₃ D. dos Métodos Padrão para o Exame de Água e Águas Residuais é um método de medição direta para amostras de água.

Tanto para leitura direta quanto para conversão de mV, o ISA é adicionado antes da medição e o recipiente deve ser coberto para evitar perda de gás.

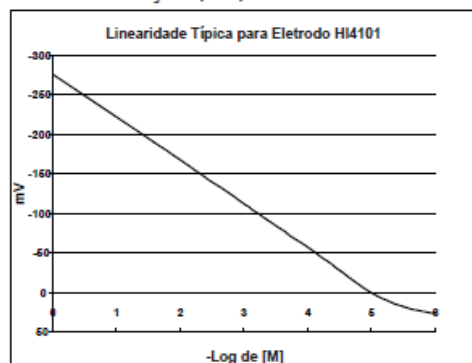
Nas faixas de concentração mais baixas, a calibração do eletrodo torna-se menos linear, muitos mais pontos de calibração são necessários e a calibração precisará ser repetida com mais frequência. O método de Adição Conhecida também pode ser usado nessas regiões, desde que a slope real do sensor tenha sido determinada.

Procedimento de Medição Direta

1. Siga a seção IX para preparar o sensor.
2. Siga a seção VI para preparar os padrões e soluções.

- Os padrões devem abranger a faixa de medição de interesse e diferir uns dos outros por um fator de 10 nas regiões lineares.
 - Os padrões e soluções devem estar na mesma temperatura. 2 mL de ISA são adicionados a cada 100 mL de amostra e padrão. Deve ocorrer uma mudança de cor para indicar que o ISA foi adicionado.
 - Proteja essas soluções da perda de gás dissolvido cobrindo e usando imediatamente.
3. Siga a seção VII para melhorar a configuração do teste.
 4. Durante a calibração é melhor começar com amostras de menor concentração. Espere que a leitura estabilize antes de registrar os valores.
 5. Para evitar transferências e contaminação das amostras, lave os sensores com água deionizada e seque entre as amostras.
 6. Entre as medições, suspenda a ponta do sensor em uma pequena amostra de solução de condicionamento NH_3 ; HI 4001-45. Lave o corpo com água deionizada e seque antes de colocar na próxima amostra.

Curva de Calibração Típica para ISE de Amônia HI4101



XIV. Outras Técnicas de Medição

Adição Conhecida

Uma concentração desconhecida de amônia pode ser determinada pela adição de uma quantidade conhecida (volume e concentração) de padrão de amônia a um volume conhecido de amostra. Esta técnica é extremamente útil para amônia, pois o sensor pode se distanciar dos valores calibrados com o tempo, no entanto, as slopes permanecem constantes. Com a adição conhecida, os padrões e as amostras são medidas dentro de minutos um do outro. A técnica pode usar um slope ideal do sensor, mas slopes reais na temperatura da medição devem ser determinadas e usadas se possível. Isso melhorará a precisão. A adição conhecida é o Método 4500-NH₃ E. dos Métodos Padrão para Exame de Água e Águas Residuais.

1. O volume da amostra desconhecida (V_{sample}) é medido precisamente e colocado no recipiente de amostra fechado. O sensor é preso no recipiente e, em seguida, o recipiente é colocado em um agitador.
2. ISA é adicionado em 1 parte por 50 partes de amostra.
3. Quando a medição estiver estável, o valor de mV deve ser anotado.
4. Uma quantidade, volume (V_{standard}) e concentração (C_{standard}) conhecidos do padrão NH_3 são então adicionados à amostra. Os valores de mV são novamente anotados quando a medição estiver estável.
5. A mudança de mV é então calculada (ΔE).
6. Usando os valores medidos e calculados, a concentração da amostra (C_{sample}) pode ser determinada.

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

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

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

7. O procedimento pode ser repetido com a adição de um segundo padrão para verificar a slope e operação do método.

Nota: Este método é pré-programado no medidor de pH/ISE/mV HI4222, o que simplifica muito o método e facilita determinação repetidas.

Exemplo: Determinação de Amônia com Adição Conhecida

1. Uma amostra de 50 mL de desconhecido (V_{sample}) é colocada em um recipiente limpo com um eletrodo. 1 mL de ISA é adicionado à amostra a mudança de cor é observada. A amostra é coberta e pode ser misturada. O mV é registrado depois que o sensor estabiliza.
2. 5 mL (V_{standard}) de padrão 0.1 M (C_{standard}) são então adicionados ao recipiente e podem ser misturados. O valor de mV diminui à medida que a concentração aumenta. (Nota: para amostras de outras concentrações, adicione um volume e concentração conhecidos de padrão para produzir uma mudança de 30 mV ou mais.)
3. A concentração de amônia desconhecida na amostra original (C_{sample}) pode então ser determinada usando a equação fornecida.

XV. Armazenamento e Cuidados

O sensor HI4101 pode ser armazenado montado e pronto para uso na solução de condicionamento HI4001-45 durante a noite ou entre as medições. Após o armazenamento durante a noite, puxe suavemente o cabo para comprimir o mecanismo de mola, permitindo assim que o eletrólito seja transferido da massa para a película fina entre a membrana e o vidro. A calibração é necessária após fazer isso.

Para armazenamento de longo prazo (mais de uma semana), desmonte o sensor completamente e lave o conjunto interno de pH/referência, o corpo externo e a tampa da membrana. Descarte a membrana de PTFE branca. (Nota: mantenha a tampa de membrana preta). Cubra a ponta de vidro com a tampa protetora de transporte e guarde as peças com segurança na caixa de envio original. Ao remontar o sensor, siga a seção IX.

XVI. Tabelas de Conversão

| Para NH_3 | Multiple por |
|--|------------------------|
| Moles/L (M) NH_3 para ppm NH_3 (mg/L) | 1.70×10^4 |
| ppm (mg/L) para M (moles/L) | 5.882×10^{-5} |
| Para N- NH_3 (ppm como Nitrogênio) | Multiple por |
| Moles/L (M) NH_3 para ppm N- NH_3 (mg/L) | 1.40×10^4 |

XVII. Acessórios

Para Calibração:

Código:

| | |
|------------|------------------------------------|
| HI4001-00 | Ajustador de Força Iônica (500 mL) |
| HI4001-01 | Padrão de 0.1 M (500 mL) |
| HI4001-02* | Padrão de 100 ppm (500 mL) |
| HI4001-03* | Padrão de 1000 ppm (500 mL) |
| HI4001-30 | Teste kit de Nitrato |

* Estes padrões de calibração são ppm de $\text{NH}_3\text{-N}$

Para Manutenção:

Código:

| | |
|-----------|--|
| HI4001-40 | Solução de Preenchimento (4x30 mL) |
| HI4001-45 | Solução de Condicionamento (500 mL) |
| HI4001-47 | Kit com 10 sachês de buffer HI4000-47-4 e HI4000-47-7 |
| HI4001-52 | Tampa de membrana |
| HI4001-51 | Kit de Membranas (20 unid) |
| HI4000-51 | Conjunto de referência/pH |
| HI740155P | Pipetas (20 unid) |
| HI740159 | Pinças de plástico (1 unid) |

Contatos

Hanna Instruments Portugal Lda.
Zona Industrial de Amorim
Rua Manuel Dias, Nº 392, Fração I
4495 - 129 Amorim - Póvoa de Varzim
www.hanna.pt