

フッ化物イオン選択性電極 8010形 取扱説明書

CODE : I041423000

フッ化物イオン電極は、一般的な水溶液中のフッ化物イオン濃度測定のほか、製鉄工業、アルミ精錬、窯業などにおける大気中および炉での溶液抽出によるフッ素ガス自動分析計のセンサーとして使用できます。

又、8010-10C形はチップイオン電極の採用により、簡単に取りはずして交換できる便利な構造となっています。

イオン電極を正しくお使いいただくために、ご使用になる前にこの取扱説明書をよくお読みください。

1 一式の内訳

フッ化物イオン電極	1本
取扱説明書	1部

2 仕様

測定範囲	0.02mg/L～19,000mg/L F ⁻ (10 ⁻⁶ ～1mol/L F ⁻)
pH範囲*1	pH4～10 (20mg/L F ⁻)
使用温度範囲	0～50℃
電位勾配*2	-59mV
応答速度T ₉₀ *3	5秒以内
チップ電極型式 (8010-10cのみ)	#7661
ボディ部材質	硬質塩化ビニール樹脂
対応比較電極	
8010-06T	2080A-06Tまたは2535A-06T
8010-10C	2060A-10Tまたは2565A-10T
比較電極 内部液の種類	3.33mol/L KCl:Cat.No*300 (248.3g/L塩化カリウム)

(※1)

測定イオン濃度が () 内記載値において許容できるpH範囲 (イオン濃度により、pH範囲は若干変化します。)

(※2)

イオン濃度が10倍濃くなったときの電極電位の変化 (at 25℃)

(※3)

10⁻⁴mol/Lから10⁻²mol/L F⁻に置換させた時に電極電位が90%に達するまでの応答速度

3 各部の名称

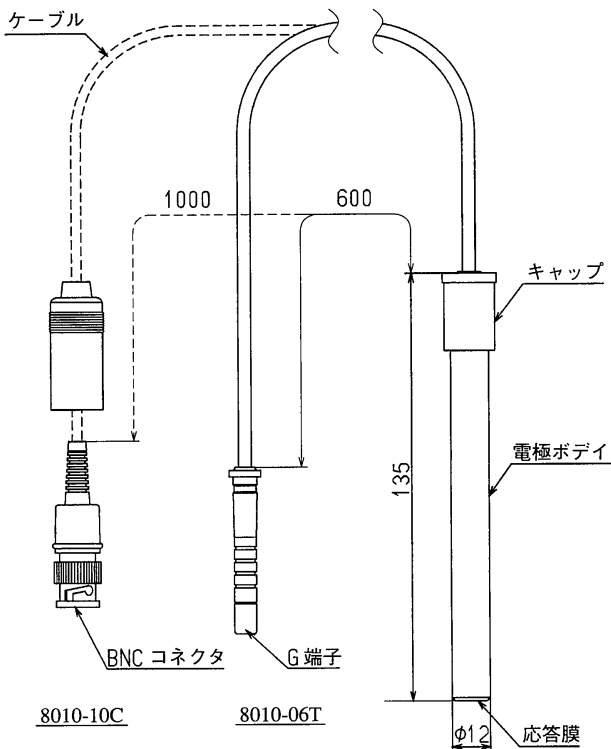


図-1

4 チップ電極の交換方法

チップ形イオン電極の本体への装・脱着はネジ式となっています。電極のローレット部分を指でつまみ回転させて操作してください。

5 電極特性

1. 検量特性

フッ化物イオン濃度と電極電位差の関係を図-2に示します。

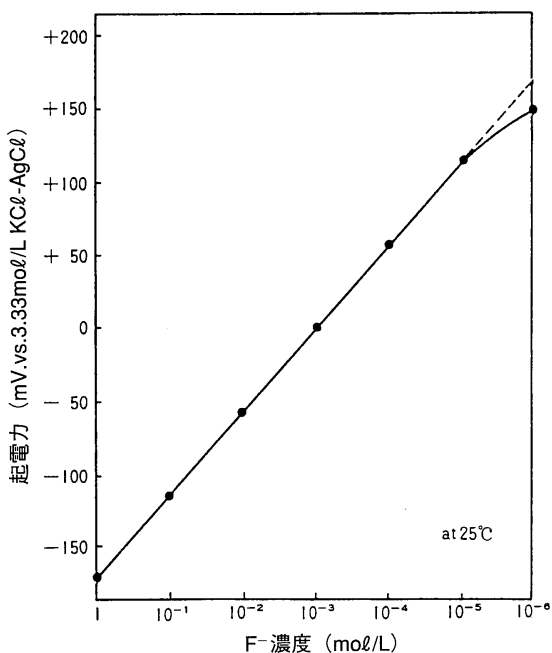


図-2

2. pHの影響

フッ化物イオン電極は強酸性領域、強アルカリ性領域において影響を受けます。pH影響の度合いはフッ化物イオン濃度により変化します。

図-3にフッ化物イオン電極の出力電位差とpHの関係を示します。

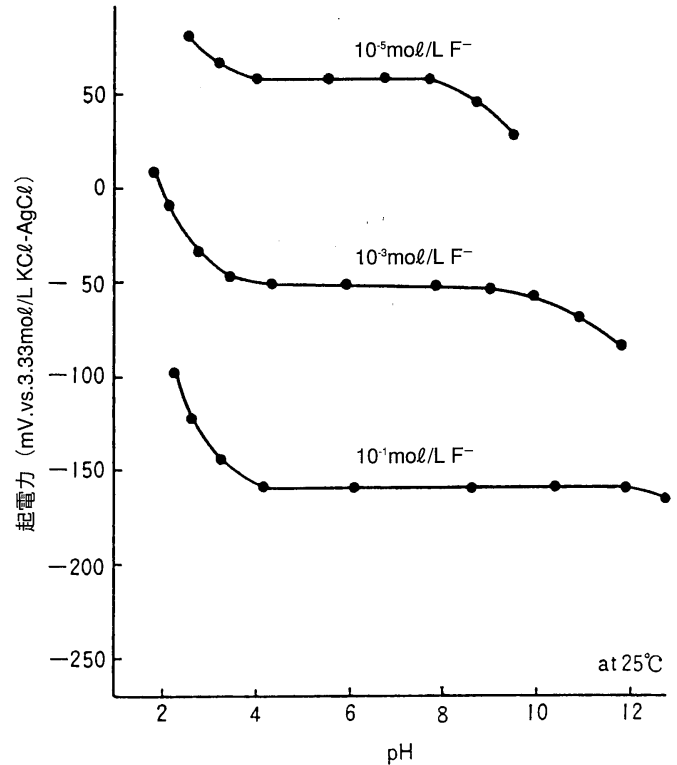


図-3

3. 共存イオン影響

フッ化物イオン電極は、水酸化物イオン(OH⁻)以外の陰イオンの影響を受けません。水酸化物イオンの影響の度合いを共存許容限界で表しますと次式のKで表されます。

$$E = E_0 - \frac{2.303RT}{F} \log \left(a_{F^-} + \frac{1}{K} a_{OH^-} \right)$$

ここで、 a_{F^-} がフッ化物イオン濃度で a_{OH^-} が共存する水酸化物イオンの濃度です。従って、Kの値が大きいほど、また測定イオン濃度が増大するほど妨害イオンの共存影響の程度は少なくなります。

水酸化物イオンの共存許容限界値はK=10であり、フッ化物イオン濃度の10倍以上の共存により影響を受けます。

4. 温度の影響

電極の検量線は温度によって変化します。従って、標準液の温度と試料液の温度はできる限り一致させてください。

温度補償電極使用により、検量線の温度補償をする場合、計器側の等温交点値を20ppmに設定してください。

6 測定前の準備

1. 標準液の調整

市販の特級フッ化カリウム3.058gを精秤し、これを純水に溶解して1Lにしますとこの溶液は1000mg/L F⁻標準液となります。

この溶液を100mL,10mLおよび1mLとり1Lに希釈すると、100mg/L,10mg/L,1mg/L F⁻標準液となります。但し、このとき各溶液に支持塩として0.1mol/Lの硝酸カリウム(10g/L KNO₃)を入れてください。また、試料にも標準液と同じ濃度の支持塩をいれることにより、より精度の高い測定ができます。

なお、標準液はプラスチック製の密栓容器に移して保管してください。

2. 電極のコンディショニング

測定前に電極を純水(イオン交換水)に10分程度浸して測定に備えます。

7 測定するときは

1. 装置

電極、イオン計(電位差計)を図-4のように組み合わせて測定してください。

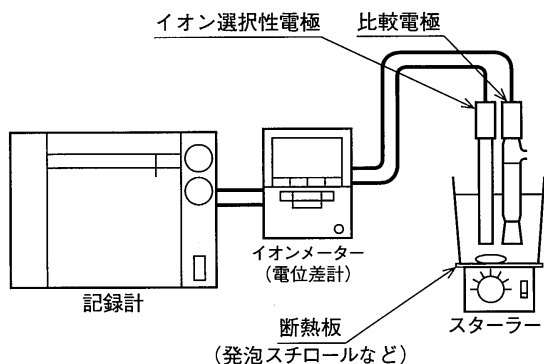


図-4

- 溶液はマグネチックスターラーで一定速度(300~500rpm程度)でかくはんしてください。
- マグネチックスターラーの発熱で、試料の液温が上昇することにより、見かけ上の電位ドリフトが発生する場合があります。このようなときは、発泡スチロール等の断熱材をスターラーの上に置き、その上にビーカーを置いて温度変化のないようにします。
- かくはんの影響により電極電位にノイズが生じる場合があります。このようなときは、スムージング機能を有するイオン計の場合、スムージングに設定してください。
- 記録計は必要に応じて使用してください。

2. 試料の準備

試料には、市販の特級硝酸カリウムを0.1mol/L(10g/L KNO₃)になるように添加してください。

試料のpHが適正範囲に入っていなかったり、試料中に金属イオン(Fe³⁺, Al³⁺等)が共存する場合標準液および試料ともに緩衝液(全イオン強度調整剤)を加えてください。緩衝液はJIS K0102-1993に規定されるものか市販のTISAB緩衝液を用いてください。

緩衝液を用いる場合、上記の支持塩(硝酸カリウム)を入れる必要はありません。

3. 操作

濃度の10倍程度異なる2~3種の標準液を用い電極の検量線を作成してください。これは検量の準備と同時に動作確認のためです。次に試料の測定に移るわけですが、その手法には次のような方法があります。

- 検量線法
- 既知量添加法
- 既知量削減法
- 電位差滴定法

これらのテクニックについては、JISK0122(イオン電極法通則)に詳しいので参照して下さい。ここでは(a)検量線法について、簡単にふれておきます。

検量線法は試料液中の測定イオン濃度前後の2種の標準液で検量線を作成したのち試料液中で電位差を測定し、検量線により定量するというものです。

8 取扱い上の注意事項について

1. 電極の応答膜部を強くこすったり、衝撃を与えますと応答膜に傷がつき、特性劣化を招く場合があります。
2. 濃度の異なる液に電極を浸漬する前には、電極を必ず純水（イオン交換水）で洗浄してください。
3. 電極コネクタ部は高絶縁性が要求されます。この部分を汚れた手などで触れたり、水をかけたりしないでください。

9 動作がおかしいとき

1. イオン計（電位差計）に原因がないかを確認してください。イオン計（電位差計）側の取扱説明書を参照してください。
2. 電極の応答が遅くなったり、感度が劣化したときには次のような処置を行って、再度確認ください。
 - 油分の付着が考えられます。エチルアルコールを含ませたろ紙などで応答膜を軽くぬぐって脱脂洗浄をします。
 - 電極内部の気泡が付着していることが考えられます。電極を体温計を振る要領で振動を与え気泡を上部へ逃がします。

10 保守について

- 電極を長期保存する場合、電極の応答膜部を純水で洗浄し、ろ紙などで拭きとった後、付属のゴムキャップを応答膜部に装着し、冷暗所にて乾燥状態で保存してください。

The logo for HORIBA, consisting of the word "HORIBA" in a bold, white, sans-serif font centered on a black rectangular background.

株式会社 堀場製作所

本社・工場 / 京都市南区吉祥院宮の東町2
電話(075)313-8121 郵便番号601
東京セールスオフィス/東京都千代田区東神田
1-7-8 (東神田大治ビル)
電話(03)3861-8231 郵便番号101

**FLUORIDE ION-SELECTIVE ELECTRODE
Type 8010
INSTRUCTION MANUAL
CODE : I041423000**

The fluoride ion-selective electrode may be used to measure the fluoride ion concentration in any aqueous solution as well as used as a sensor for an automatic fluorine gas analyzer in the solution extracted from the atmosphere or furnaces of iron foundries, aluminum refineries, ceramics and cement factories.

The electrode uses a tip type ion electrode for easy replacement of the ion sensitive membrane. (Only 8010-10C electrode)

In order to ensure correct usage of the ion electrode, be sure to read the operating instructions carefully before usage.

1 Contents of the Package

Fluoride Ion-selective Electrode 1
Instruction Manual 1

2 Specifications

Concentration range	0.02mg/L ~ 19,000mg/L F ⁻ (10 ⁻⁶ ~ 1mol/L F ⁻)
pH range* ¹	pH4 ~ 10 (20mg/L F ⁻)
Temperature range	0 ~ 50°C
Slope(mV/activity decade)* ²	- 59mV
Response time T90* ³	Less than 5 seconds
Tip type electrode model (apply to 8010-10C)	#7661
Material used for the body	Poly vinyl chloride resin
Supported reference electrodes 8010-06T 8010-10C	2080A-06T or 2535A-06T 2060A-10T or 2565A-10T
Reference electrode Type of filling solution	3.33 mol/L KCl : Cat.No.#300 (248.3 g/L KCl)

(※1)

This is the permitted pH range for the sample liquid ion concentration value given inside the brackets. (The pH range varies slightly depending on the ion concentration).

(※2)

This is the change in the electrode potential when the ion concentration becomes 10 times denser (at 25 degrees C.)

(※3)

The response time when the concentration is changed from 10⁻⁴ mol/L to 10⁻² mol/L.

3 The Electrode

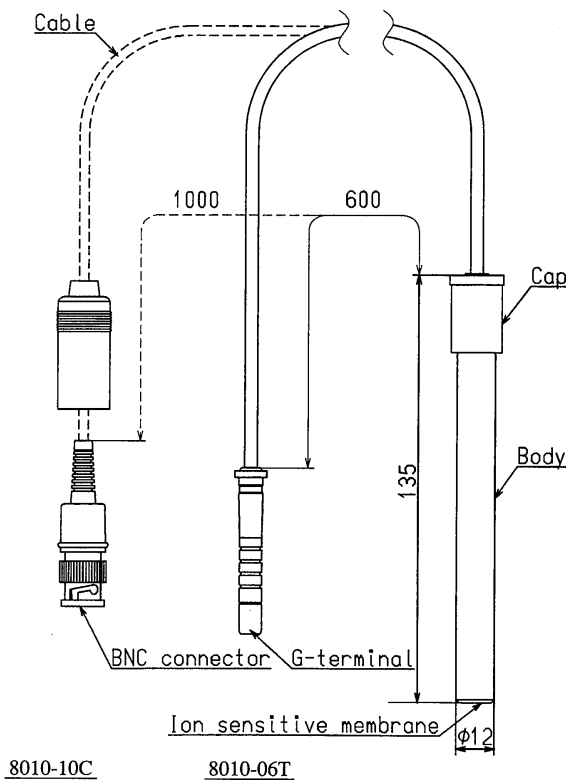


Fig.1

4 Replacing the electrode

• Replacement method

Attachment and removal of the tip electrode from the main unit is via a single screw. Grip the rollette part of the tip electrode with your fingers and rotate it.

5 Electrode Characteristics

1. Detection characteristic

Figure 2 shows the relationship between the chloride ion concentration and the electrode potential.

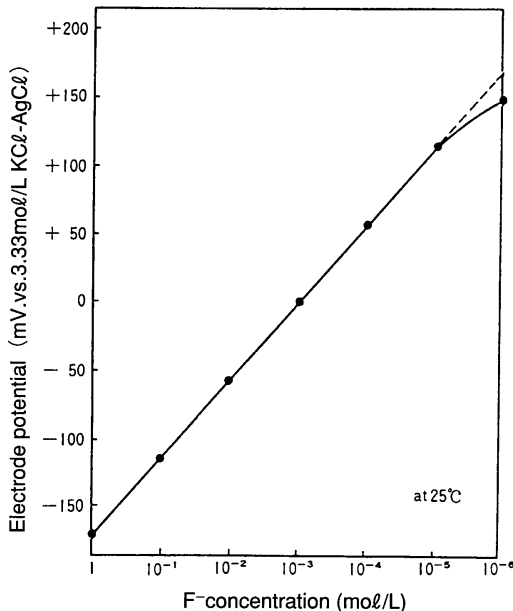


Fig. 2

2. The influence of pH

The fluoride ion electrode is affected by the pH in strongly acidic or highly alkaline regions. The influence of pH varies with the fluoride ion concentration.

Figure 3 shows the relationship between the pH and the difference in output electrode potential for the fluoride ion electrode.

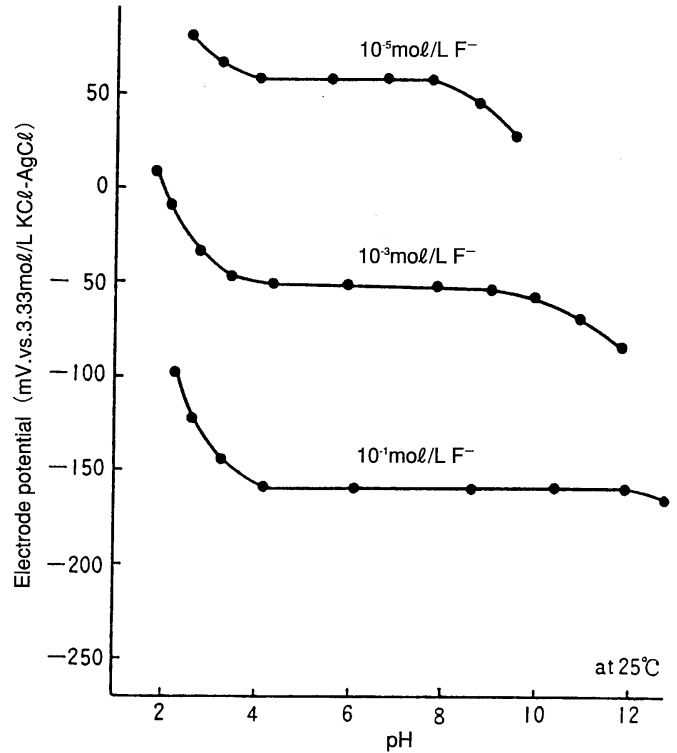


Fig.3

3. Influence of coexisting ions

The fluoride ion electrode is not affected by any anions other than the OH⁻ anion. The influence of the coexisting OH⁻ anion can be shown in the following equation. K is the selectivity constant and is used as a standard for quantitatively indicating the influence of the coexisting ions.

$$E = E_0 - \frac{2.303RT}{F} \log \left(a_{F^-} + \frac{1}{K} a_{OH^-} \right)$$

Where a_{F^-} is the fluoride ion concentration a_{OH^-} is the concentration of interfering ions. The effects of the other ions becomes smaller as K becomes larger, or when the ion concentration in the test sample increases.

The selectivity constant K for various OH⁻ anion is equal to 10.

4. Influence of temperature

The calibration curve of the electrode varies with temperature. You must maintain the standard solution and the sample solution at the same temperature during measurement.

6 Preparations

1. Preparations Before Measurement

Accurately weigh out 3.058 g of commercially available guaranteed reagent grade potassium fluoride and dissolve it in pure (deionized) water. Add enough pure water to make 1L. This solution is your 1000mg/L F^- standard solution. Dilute 100 mL, 10mL, and 1mL of this solution with pure water to produce 100mg/L, 10mg/L and 1mg/L F^- standard solutions.

Add 0.1mol/L of potassium nitrate (10 g/L KNO_3) as a supporting electrolyte to each of these solutions. In addition, add the same concentration of supporting electrolyte as the standard solution to the test sample to obtain an even higher level of accuracy in your measurements.

Transfer the standard solutions to sealed plastic containers for storage.

2. Electrode conditioning

Prepare the electrode before taking measurements by soaking it for approximately 10 minutes in the pure (deionized) water.

- Stir the solution at a constant speed (approximately 300 to 500 rpm) using the magnetic stirrer.
- Because of heat generated from the stirrer, the temperature of the solution is slowly rising, causing a drift in the electrode potential. If this is the case, lay a sheet of adiabatic material such as styrofoam between the stirrer and the beaker in order to prevent temperature changes.
- The stirring may generate noise in the electrode potential. If this happens, and you are using an ion meter with a smoothing function, enable the smoothing function.
- Use a recorder if required.

2. Preparation of the test sample

Add enough commercially available guaranteed reagent grade potassium nitrate to the test sample to make 0.1 mol/L (10 g/L KNO_3).

If the pH of the test sample is not within the correct range, or metal ions (Fe^{3+} , Al^{3+} , etc.) coexist in the test sample, add some buffer solution (Total Ionic strength adjustment buffer) to both the standard solution and the test sample. Use a buffer solution given in JIS K0102-1993, or a commercially available TISAB solution.

When using a buffer solution, there is no need to add the supporting electrolyte (potassium nitrate) described above.

3. Operation

Create a calibration curve for the electrode using 2 or 3 types of standard solutions with 10-fold differences in concentration. This step is both for preparing the calibration curve, and also for verifying operation. The next step is to make quantitative measurements of the sample solutions using one of the following methods.

- (a) Direct potentiometric Method
- (b) Known Addition Method
- (c) Known Subtraction Method
- (d) Potentiometric Titration Method

Consult the JIS K 0122 standards (General Rules for Ion Electrode Methods) which covers each of these measurement techniques in detail. Here is a brief overview of (a) Direct Potentiometric Method.

With the Direct Potentiometric Method, you first create a calibration curve using two types of standard solutions with ion concentrations slightly higher and slightly lower than the ion concentration in the sample solution. You then measure the electrode potential in the sample solution, and arrive at the quantification value using the calibration curve.

7 Measuring

1. Equipment

Assemble the electrode and ion meter (potentiometer) as shown in figure 4.

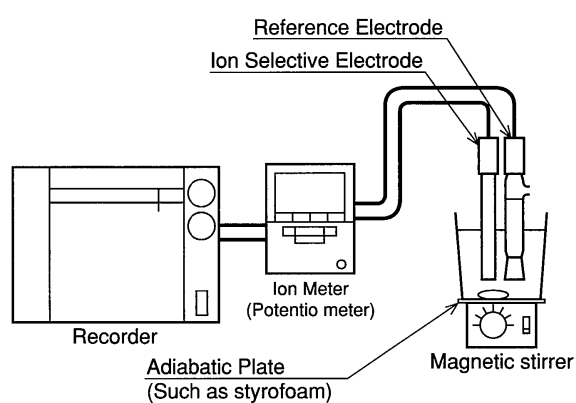


Fig.4

8 Precautions

1. Do not rub or hit the ion sensitive membrane of the electrode. It may damage the membrane and degrade its special characteristics.
2. Before soaking the electrode in a liquid with a different concentration, be sure to wash it first with deionized water.
3. The electrode connector requires a high degree of insulation. Take care not to touch this part with dirty hands or dampen it.

9 Troubleshooting

1. Check whether the problem is in the ion meter (potentiometer).
2. If there is a drift in the electrode potential, or you are unable to get an electrode reading, take the following steps and try again.
 - Oil may have become attached to the membrane. Clean the resin by lightly wiping the ion sensitive membrane with gauze or tissue paper that has been soaked in ethyl alcohol.
 - Air bubbles may have become attached to the ion sensitive membrane inside the electrode. Grip the cap at the top of the tip firmly with your fingers and shake the electrode as you would shake a thermometer to release the bubbles.

10 Storage

- When storing the electrode for long periods, wash the ion sensitive membrane on the electrode with deionized water, and wipe it with some gauze. Fit the rubber cap included with the package over the response membrane and store the electrode in a cool dark place with a dry atmosphere.

The logo for HORIBA, consisting of the word "HORIBA" in a bold, white, sans-serif font centered on a black rectangular background.

Main Office/Factory: 2-Banchi, Kisshounmiya-
no-higashi-machi Minami-ku, Kyoto 601
Tel: (075) 313-8121
Tokyo Sales Office: 1-7-8 Higashi-kanda
Chiyoda-ku, Tokyo 101
Tel: (03) 3861-8231