

Manual de Instrucciones

HI 4007
HI 4107
Electrodo de Ion Selectivo de
Cloruro

Combinación
de semi-
celda

 **HANNA**[®]
instruments
www.hannachile.com

HI 4007 Semi-celda de cloruro

HI 4107 Electrodo combinado de cloruro

II. Introducción:

Los equipos Hanna HI 4007 y HI 4107 son electrodos de ion selectivo diseñados para la medición de iones de cloruro en soluciones acuosas. El aparato HI 4007 es un sensor de semi-celda en estado sólido que necesita una referencia aparte. El diseño HI 4107 es un electrodo combinado de ion selectivo.

II. Especificaciones

Tipo:	Electrodo en estado sólido con una tableta de Cloruro de Plata.
Ion(es) medido(s):	Cloruro (Cl^-)
Rango de medición:	1,0 M a 5×10^{-5} M 35.500 a 1,8 ppm
Iones interferentes:	Iones de Cianuro y Mercurio deben estar ausentes.

La proporción de iones interferentes en Cl^- debe ser menor que las siguientes:

1,0	para I^-	yoduro
3,5	para Br^-	bromuro
	para CO_3^{2-}	carbonato
1,0	para OH^-	hidróxido
0,01	para $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	tiosulfato
Rango de Temperatura:	0-80°C	
Rango de pH:	pH 2 a 11	
Dimensiones:	Inserción nominal 12mm (OD) X 120mm (0,47" X 4,72")	
Conector:	BNC	

III. Teoría de Funcionamiento:

Los electrodos de cloruro HI 4007 y HI 4107 son aparatos potenciométricos utilizados para la determinación rápida de iones de nitrato libres en agua subterránea, agua de caldera y agua potable. El electrodo funciona como un sensor o conductor iónico. El electrodo HI 4007 necesita un electrodo de referencia aparte para completar su circuito electrolítico. El aparato HI 4107 contiene un electrodo de referencia incorporado en su diseño. La tableta de bromuro de plata es prácticamente insoluble en las soluciones de muestra que se miden y produce un cambio potencial debido a los cambios en la actividad iónica de la muestra. Cuando se estabiliza la fuerza iónica de la muestra gracias a la adición de ISA, el voltaje es proporcional a la concentración de los iones de cloruro en la solución y el electrodo sigue la ecuación de Nernst.

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

E = potencial observado

E = potencial observado

E_a = Voltajes internos fijos y de referencia

R = constante de los gases (8,314 J/K Mol)

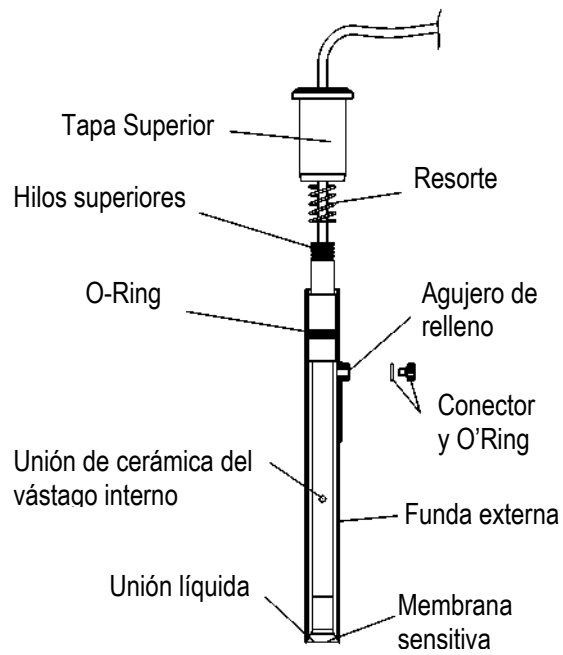
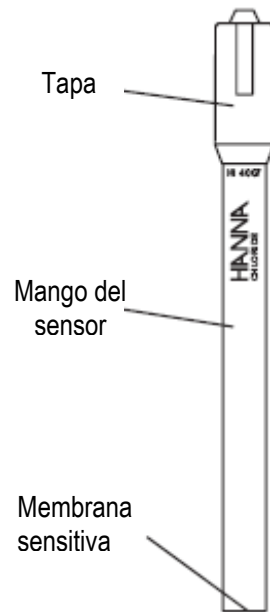
n = Carga de ion (-1)

A_i = actividad iónica en la muestra

T = temperatura absoluta en K

F = constante de Faraday (9,648 x 10⁴C/equivalente)

IV. Elementos del diseño de los electrodos HI 4007 y HI 4107



V. Equipo necesario:

- Electrodo de Referencia de unión doble HI 5315 Hanna con Solución de Relleno HI 7072 para HI 4007.
- Medidor de pH/ISE/mV Hanna HI 4222 u otro medidor de ion o pH/mV adecuado. (Nota: el papel semilogarítmico es útil en caso de no disponer de un medidor de ISE.)
- Agitador magnético Hanna HI 180 u otro equivalente con barras de agitación recubiertas de teflón (HI 731320). (Nota: Aísle los vasos precipitados del calor producido por el motor del agitador poniendo entre ellos material aislante como esponja o corcho).
- Porta-electrodo Hanna HI 76404 o algún equivalente.
- Vasos precipitados plásticos (HI 740036P) u otro recipiente de medición adecuado.

VI. Soluciones Necesarias para Mediciones de Cloruro

Escoja los estándares e ISA apropiados de Hanna Instruments de la siguiente lista:

Estándar de Cloruro de Sodio 0,1 M; 500ml	HI 4007-01
Estándar de Cloruro 100 ppm; 500ml	HI 4007-02
Estándar de Cloruro 1000 ppm; 500 ml	HI 4007-03
ISA; 500 ml	HI 4000-00

Con la ayuda de pipetas volumétricas e implementos de vidrio, efectúe diluciones para estimar la concentración de las muestras. Los estándares con concentraciones < 10⁻³ M (35,5 ppm) se deben preparar diariamente.

Agregue dos ml de ISA Hanna a 100 ml de muestra o estándar para los electrodos halogenuros (HI 4000-00). También se puede utilizar un buffer de pH de acetato para ajustar aproximadamente las muestras a pH 4. Agregue 2 ml por cada 100 ml de muestra o estándar. Prepare 250 ml disolviendo 19,5g de acetato de amonio y 15,0 ml de ácido acético glacial en 200 ml de agua desionizada y diluya para llevar a volumen.

Se puede utilizar un reactivo oxidante para suprimir las interferencias, tales como hidróxido, sulfuro, bromuro, amonio o cianuro. Mezcle 50 ml de este reactivo con 50 ml de muestra o estándar. Permita que la muestra se mezcle 10 minutos antes de tomar las mediciones. Deshágase en seguida de las muestras y estándares, ya que el cloruro en éstos/as se oxida y los hace ilegibles. Evite que los electrodos permanezcan en esta solución por largos períodos de tiempo. Trabaje manteniendo sus ojos y piel protegidos. Prepare el reactivo oxidante diluyendo 6,25 ml de ácido nítrico grado analítico concentrado en aproximadamente 800 ml de agua desionizada. Mezcle con cuidado. Diluya en 1 litro. Agregue 10 ml a 100 ml de muestra o estándar.

VII. Pautas generales

- Los estándares de calibración y las soluciones de muestra deben tener la misma fuerza iónica. Se debe agregar ISA, buffer de acetato o reactivo oxidante tanto a las muestras como a los estándares en la misma proporción.
- Los estándares de calibración y las muestras deben tener la misma temperatura.
- Aísle térmicamente del agitador magnético el vaso precipitado que contiene el estándar o la muestra.
- Los estándares de calibración y las muestras se deben agitar al mismo ritmo, utilizando barras de agitación de TFE del mismo tamaño.
- Enjuague los electrodos con agua destilada o desionizada por cada nueva muestra y séquelos suavemente con una toalla absorbente desechable.
- Enjuague previamente el sensor de cloruro en un estándar para optimizar la respuesta.
- Una superficie con manchas, rayas u otros daños en la tableta, puede provocar derivas, pérdida de sensibilidad en bajas concentraciones y resultados irreproducibles. Se puede restablecer la respuesta óptima sacando la superficie dañada con una tira microabrasiva HI 4000-70.
- Evite cambios bruscos de temperatura (choque térmico), ya que podrían dañar el sensor.

HI 4007

- Saque la tapa protectora de la punta del sensor.
- Prepare el electrodo de referencia HI 5315, llenando la reserva de relleno del electrolito con solución de relleno HI 7072.
- Ubique el sensor y los electrodos de referencia en el porta electrodo y conecte los conectores de cable en el medidor.

HI 4107

- Saque la envoltura plástica protectora que cubre la unión de cerámica antes de armar el sensor por primera vez.
- Se debe agregar diariamente la solución de relleno de referencia HI 7072 a la reserva de electrolito antes de utilizar el electrodo.
- Durante las mediciones, manipule siempre el electrodo con el agujero de relleno abierto.
- Durante el uso normal, la solución de relleno escurrirá lentamente desde la unión cónica estrecha hasta la parte inferior del electrodo. Una pérdida excesiva (un descenso >4 cm en 24 horas) no es normal. Si esto ocurre, verifique que la tapa esté apretada y que no haya escombros en la interfaz entre el cono interno y el cuerpo externo.
- Agregue solución de relleno diariamente para mantener una buena presión central. Para una respuesta óptima, se debe mantener este nivel y no se debe permitir que baje más de 2 -3cm (1 pulgada) por debajo del agujero de relleno. Debe cubrir la cerámica que se encuentra en el vástago interno.
- Si ocurre una medición errática, revise que no haya materia extraña atrapada cerca del cono interno. Escurra y rellene con nueva solución de relleno.

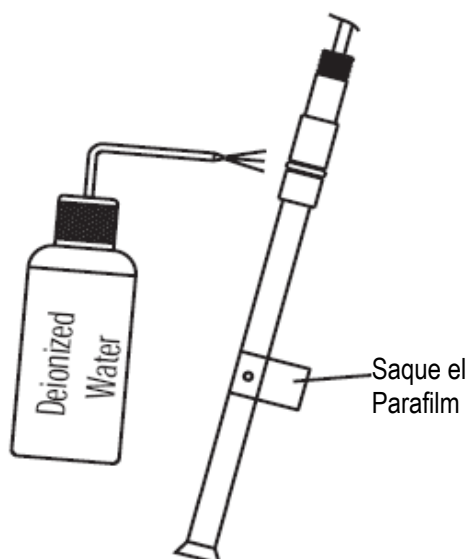
VIII. Preparación del Electrodo

HI 4007

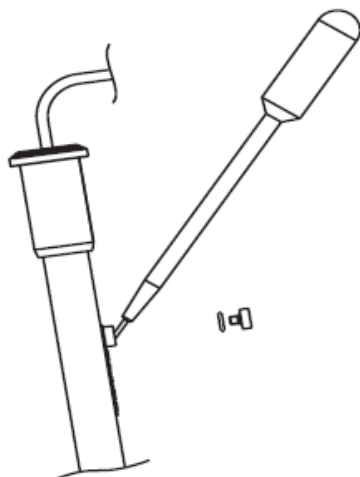
1. Saque la tapa protectora de la punta del sensor.
2. Prepare el electrodo de referencia, llenando la reserva de electrolito externo con HI 7072.
3. Ubique el sensor y los electrodos de referencia en el porta electrodo y conecte los conectores de cable en el medidor.

HI 4107

1. Saque el sello plástico que se encuentra sobre la unión de cerámica en el vástago interno. Esto sólo se utiliza para transportarlo o almacenarlo durante largo tiempo.
2. Enjuague el vástago interno con agua desionizada, asegurándose de humedecer el o-ring que se encuentra en el vástago interno.



3. Arme nuevamente el electrodo empujando suavemente el ensamblaje interno dentro del cuerpo externo, deslizando el resorte debajo del cable, y atornillando la tapa en su lugar.
4. Saque la tapa del agujero de relleno y el o-ring de la boca del agujero de relleno.
5. Utilice el gotario, y agregue al electrodo unas gotas de solución de relleno HI 7072. Humedezca el o-ring y enjuague la cámara de la solución de relleno.



6. Sostenga el cuerpo del electrodo y presione suavemente la tapa superior con el dedo pulgar. Esto permite que la solución de relleno escurra por el cuerpo. Suelte la tapa y verifique que el electrodo vuelva a su posición original. (Puede ayudar suavemente para que esto ocurra).



7. Apriete la tapa del electrodo en el cuerpo y llene el cuerpo del electrodo hasta que la solución de relleno llegue justo hasta la parte inferior del agujero de relleno.
8. Ponga el electrodo en un porta electrodo Hanna HI 76404 (o algún equivalente) y conecte el enchufe al medidor.

IX. Revisión rápida de la pendiente del electrodo

- Conecte los sensores al medidor de pH/mV/ISE.
- Ponga el medidor en el modo mV.
- Coloque 100 ml de agua desionizada en un vaso precipitado con una barra de agitación.
- Ponga la referencia y la semi celda de medición en la muestra preparada.
- Agregue 1 ml de un estándar (estándar 0,1 M ó 1000 ppm) al vaso precipitado. Registre el valor de mV cuando se estabilice.
- Agregue 10ml más de estándar a la solución. Registre el mV cuando la lectura se estabilice. Este valor debe ser menor que el anterior (más negativo).
- Determine la diferencia entre los dos valores de mV. Un valor aceptable para esta pendiente es -56 ± 4 mV.

X. Acción correctiva

- Verifique que haya sacado la tapa protectora (HI 4010).
- Verifique que haya sacado el sello plástico del vástago interno (HI 4107).
- Verifique que los electrodos se encuentren conectados adecuadamente al medidor y que el medidor esté encendido.
- Verifique que los estándares diluidos se hayan preparado y almacenado recientemente. Vuelva a preparar las soluciones si fuera necesario.
- Si la pendiente del sensor se encuentra fuera del rango sugerido, remoje el sensor en un estándar diluido para resolver el problema. (Escoja cloruro 10^{-3} M ó estándar 100 ppm).
- Si la superficie sensitiva está rayada, puede pulirla con la tira pulidora HI 4000-70. Corte aproximadamente 1 pulgada de la tira microabrasiva. Humedezca el lado poroso con agua desionizada y póngalo contra la membrana dañada del electrodo. Ponga su dedo pulgar contra el lado brillante y mueva hacia atrás y adelante presionando suavemente. Continúe puliendo hasta que vea que la superficie esté arreglada.

- Si aparecen depósitos oscuros en la tira pulidora, mueva ligeramente el papel y continúe puliendo.
- Si la pendiente del sensor se encuentra fuera del rango sugerido, remoje el sensor en un estándar para resolver el problema.
 - Si la membrana se encuentra dañada, la respuesta se vuelve demasiado lenta, o la pendiente del electrodo ha disminuido significativamente, y los procedimientos indicados anteriormente no han ayudado, debe reemplazar el sensor.

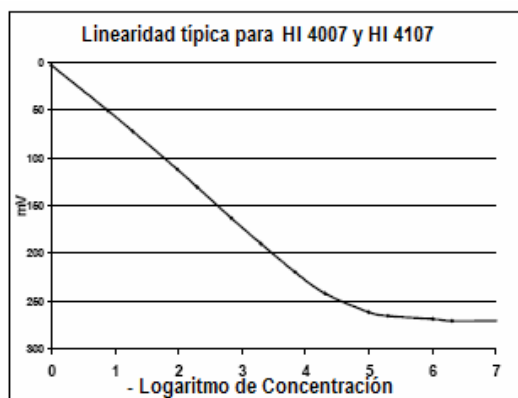
XI. Medición y Calibración Directa

Este método es un procedimiento simple para medir varias muestras. Un medidor ISE de lectura directa (HI 4222 o equivalente) determina la concentración del desconocido mediante una lectura directa después de calibrar el medidor con los estándares. El medidor se debe calibrar con dos o más estándares recién preparados que se encuentren en el rango de medición lineal de los desconocidos. En las regiones no lineales se necesitan más estándares de calibración. Los desconocidos se leen directamente. En los niveles muy bajos de cloruro, se deben tomar precauciones especiales para mediciones reproducibles. El agua utilizada para los estándares debe estar libre de cloruro y los sensores y el material de vidrio se deben enjuagar repetidamente con esta agua para evitar los remanentes. En las regiones donde la respuesta del electrodo se curva, se necesitan más puntos de calibración; y se deberá repetir la calibración con mayor frecuencia.

También se puede utilizar un medidor de pH/mV en el modo mV con papel semilogarítmico. Se mide, en el modo mV del medidor, dos o más estándares recién preparados que estén en el rango de medición de los desconocidos. Estos valores son trazados en el papel semilogarítmico y los puntos son conectados para formar una curva de línea recta. Al medir las muestras, los valores en mV se transforman en valores de concentración según su valor correspondiente en el eje de concentración de la gráfica semilogarítmica.

Procedimiento:

- 1) Siga las secciones VIII y IX a fin de preparar los sensores para efectuar mediciones.
- 2) Siga la Sección VI para preparar estándares y soluciones. Los estándares estiman el rango y llegan al rango de interés.
Agregue 2 ml de ISA HI 4000-00 o buffer de pH de acetato a 100 ml tanto de muestras como de estándares, o mezcle reactivo oxidante y estándares/muestras en partes iguales. Ponga una barra de agitación y agite antes de tomar las mediciones. Las mediciones utilizando el reactivo oxidante se deben hacer 10 minutos después de mezclar y se debe evitar que reaccionen por mucho tiempo.
- 3) Siga con la Sección VII; Pauta General, para optimizar el muestreo.
- 4) Durante la calibración, se recomienda comenzar con las muestras de menor concentración. Espere que la medición se estabilice antes de registrar los valores. Se necesitan equilibraciones ligeramente más largas en concentraciones menores.
- 5) Para evitar aplazar el muestreo y evitar que se contaminen las muestras, enjuague los sensores con agua desionizada y seque las manchas entre cada muestra.



XII. Otras Técnicas de Medición

Adición Conocida (para Cl⁻)

Una concentración desconocida se puede determinar agregando una cantidad conocida (volumen y concentración) de un ión medido a un volumen conocido de la muestra. Esta técnica se llama Adición Conocida. En este método se puede utilizar una pendiente de sensor ideal, pero, si son conocidas, se deben utilizar las verdaderas pendientes determinadas a la temperatura de la medición. Este método está preprogramado en el medidor de pH/ISE/mV Hanna HI 4222, el cual simplifica bastante el método.

Ejemplo: Determinación de ion de cloruro con adición conocida.

1. Coloque 50 ml de muestra desconocida (V_{muestra}) en un recipiente limpio con un sensor de cloruro. Agregue 2 ml de buffer de pH de acetato o ISA HI 4000-00 ISA (V_{ISA}). DE LO CONTRARIO, si se sabe que existen interferencias en el electrodo de cloruro, agregue 50 ml de reactivo oxidante (V_{ISA}). Mezcle bien. Registre el valor de mV estable. (mV 1)
2. Agregue 5 ml ($V_{\text{estándar}}$) de estándar 10^{-3} M ($C_{\text{estándar}}$) al vaso precipitado para reducir el valor de mV. Si utiliza la ecuación indicada, puede determinar la concentración desconocida de cloruro en la muestra original (C_{muestra}).

$$C_{\text{muestra}} = \frac{C_{\text{estándar}} V_{\text{estándar}}}{(V_T) 10^{\Delta E/S} - (V_{m'})} \left[\frac{V_{m'}}{(V_{\text{muestra}})} \right]$$
$$(V_{\text{muestra}} + V_{\text{estándar}} + V_{\text{ISA}}) = V_T$$
$$(V_{\text{muestra}} + V_{\text{ISA}}) = V_{m'}$$

3. Se puede repetir el procedimiento con la adición de un segundo estándar para verificar la pendiente y la operación del método.

Titulación

Un electrodo de cloruro puede ser utilizado como indicador para seguir el progreso de la titulación de cloruro con nitrato de plata. Este electrodo se puede utilizar en muestras de colores donde otros indicadores tienen interferencias. Durante la titulación, el sensor sigue la disminución de la concentración de cloruro mientras se agregan pequeñas adiciones de titrante de nitrato de plata. La plata reacciona con los iones de cloruro formando un precipitado de cloruro de plata. En el punto final estequiométrico, ocurre un gran cambio en mV. Las mediciones pueden ser automatizadas mediante el uso del Titulador Hanna HI 901 o se pueden efectuar manualmente.

XIII. pH

Los electrodos HI 4107 y HI 4007 se pueden utilizar en soluciones con valores de pH entre 2 y 11. Las muestras que se encuentren fuera de este rango se deben ajustar con buffer de pH de acetato. Vea la Sección VI.

XIV. Almacenamiento y cuidado de los sensores HI 4007 y HI 4107

El sensor HI 4007 se puede almacenar en estándares bien diluidos (<10⁻⁴M) durante cortos períodos de tiempo y se deben almacenar secos y con su tapa protectora cuando no se utilicen. El electrodo combinado modelo HI 4107 se puede dejar en estándares diluidos (<10⁻⁴), durante cortos períodos de tiempo. Para almacenamientos por más tiempo, los electrodos se deben vaciar y lavar con agua destilada o desionizada para quitar las sales. Destornille la tapa superior y mueva la funda exterior hacia el cable. Envuelva la unión de cerámica del vástago interno con Parafilm® o con otra envoltura sellante. Ponga la tapa protectora sobre la membrana del sensor. Guarde el electrodo seco y desarmado en la caja de almacenamiento que viene con el electrodo.

XV. Tablas de Conversión

Para Cl⁻

Moles/l (M) a ppm (mg/l)

ppm (mg/l) a M (moles/l)

Multiplique por

$3,500 \times 10^4$

$2,857 \times 10^{-5}$

GARANTÍA

Todos los Electrodo de Ion Selectivo de Hanna Instruments están garantizados por 6 meses desde la fecha de compra, contra defectos de fabricación y materiales, siempre que sean utilizados para el fin previsto y se proceda de acuerdo a sus instrucciones. Si el artículo se encuentra defectuoso la primera vez que lo utilice, contacte inmediatamente a su distribuidor. La garantía no cubre los daños debidos a accidente, mal uso, manipulación indebida o incumplimiento del mantenimiento preciso.

Hanna Instruments se reserva el derecho de modificar el diseño, construcción y apariencia de sus productos sin previo aviso.
