

Manual de Instrucciones

HI 4008

Media Celda

HI 4108

Combinado

**Electrodo Selectivo
de Iones Cúpricos**

HI4008 Media Celda Cúprica **HI4108 Electrodo Combinado Cúprico**

I. Introducción:

Los Hanna HI4008 y HI4108 son electrodos selectivos de iones diseñados para la medición de iones cúpricos en soluciones acuosas. El HI4008 es un sensor de media celda de estado sólido que requiere una referencia separada. El HI4108 es un electrodo selectivo de iones combinado.

II. Especificaciones

Tipo: Electrodo de Estado Sólido con membrana de sulfuro cúprico/sulfuro de plata.

Ion(es) medido(s): Cúprico (Cu^{2+})

Rango de medición: 0.1 M a 1×10^{-6} M
6355 a 0.065 ppm

Iones de interferencia: La plata y el mercurio deben estar ausentes. Cualquier ion que forme un sulfuro más insoluble que el sulfuro cúprico interferirá con la respuesta del electrodo. Estos incluyen bismuto (Bi^{3+}), hierro (Fe^{2+}), bromuro (Br) y cloruro (Cl) si están en altas concentraciones. La exposición a largo plazo en este ion envenenará la superficie cúprica. La oxidación de la superficie cúprica también envenenará el electrodo.

Temperatura Funcionamiento: 0-80°C

Funcionamiento pH: 3 a 7 pH
(4-6 recomendado)

Dimensiones: 12 mm (OD) X 120 mm
inserción nominal
(0.47" X 4.72")

Conexión: BNC

III. Teoría de Operación:

Los electrodos cúpricos HI4108 o HI4108 son dispositivos potenciométricos utilizados para la determinación rápida de iones cúpricos libres en muestras y como detector para la titulación de cúpricos con EDTA. Los sensores cúpricos son "electrodos de tercer tipo" porque detectan cationes que también forman sales de baja solubilidad con aniones de sulfuro que también forman sales de baja solubilidad con plata.

El electrodo funciona como un sensor o conductor iónico. El HI4008 requiere un electrodo de referencia separado para completar su circuito electrolítico. El HI4108 incorpora un electrodo de referencia. La membrana mixta de sulfuro cúprico/sulfuro de plata produce un cambio de potencial debido a cambios en la actividad del ion cúprico de la muestra. Cuando la fuerza iónica de la muestra se fija mediante la adición de ISA, el voltaje es proporcional a la concentración de iones cúpricos 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_a = Voltajes internas fijas y de referencia

R= constante de gas (8,314 voltios coulomb/K Mole)

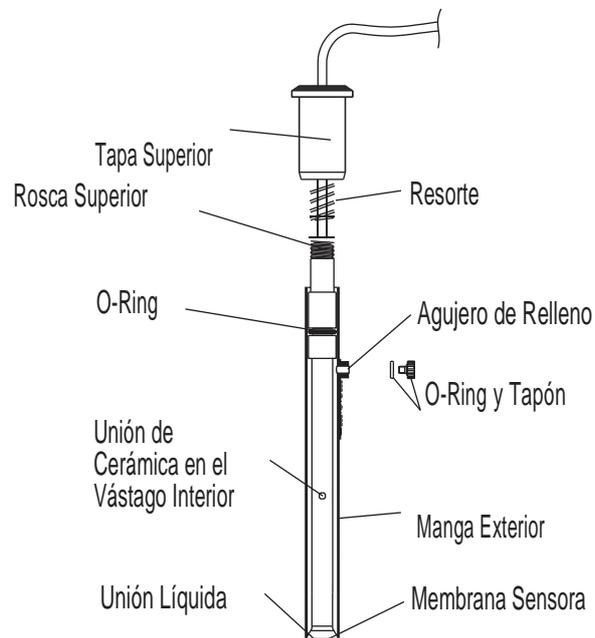
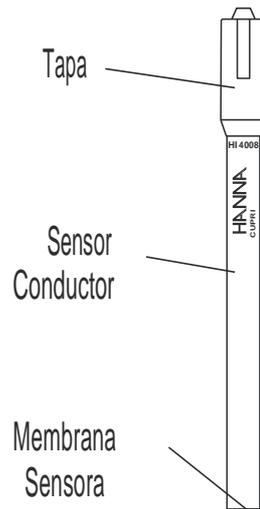
n= Carga en ion (2+)

A_i =actividad iónica en la muestra

T= temperatura absoluta en K

F= constante de Faraday (9.648×10^4 culombios/mol)

**IV. Elementos de diseño de los electrodos
HI4008 y HI4108**



V. Equipo requerido:

- Electrodo de Referencia de Doble Unión Hanna HI5315 con Solución de Llenado HI7072 para uso con media celda HI4008.
- Medidor de pH/ISE/mV Hanna HI4222 u otro medidor de iones o pH/mV adecuado. (Nota: el papel cuadriculado logarítmico/lineal es útil si no se dispone de un medidor ISE (ion)).
- Agitador Magnético Hanna HI180 o equivalente con barras agitadoras recubiertas de TFE (HI731320).
Nota: aisle los vasos de precipitados del calor del motor del agitador colocando material aislante como espuma o corcho entre ellos.
- Porta electrodos Hanna HI76404 o equivalente.
- Vasos de precipitados de plástico (HI740036P) u otro recipiente de medición adecuado.

VI. Soluciones Requeridas

Para Medidas Cúpricas

Estándar cúprico 0.1 M, (500 mL)	HI 4008-01
ISA, (500 mL)	HI 4000-00

Para mediciones cúpricas directas - Utilizando pipetas volumétricas y material de vidrio, haga diluciones de HI4008-01 para ajustar la concentración de las muestras. Nota: El estándar de cúprico 0.1 M equivale a 6355 ppm. Los estándares con concentraciones $< 10^{-3}$ M (63.6 ppm) deben prepararse diariamente. Conservar en botella de plástico bien cerrada. Para 100 partes de estándar o muestra, agregue 2 mL de ISA.

VII. Reglas Generales

- Las muestras concentradas (>0.10 M) deben diluirse antes de la medición. Multiplique el resultado final por el factor de dilución correspondiente.
- Los estándares de calibración y las soluciones de muestra deben tener la misma fuerza iónica.
- Para muestras de alta fuerza iónica, use métodos estándar de adición o titulación.
- Los estándares de calibración y las soluciones de muestra deben estar a la misma temperatura.
- El agitador magnético puede generar calor. Aísle térmicamente el vaso de precipitados que contiene el estándar o la muestra del agitador magnético colocando corcho u otra lámina aislante entre el vaso de precipitados y la placa del agitador.
- Los estándares de calibración y las soluciones de muestra deben agitarse a la misma velocidad usando barras de agitación recubiertas de TFE de tamaño idéntico.
- Enjuague el par de electrodos con agua destilada o desionizada entre muestras y séquelos suavemente con toallas absorbentes desechables suaves. No frote los electrodos.
- Evite la precipitación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ manteniendo el pH entre 4 y 6 pH.
- Remojar previamente la punta del sensor cúprico en un estándar diluido optimizará la respuesta. Utilizar concentraciones de aproximadamente 10^{-3} M.
- Una superficie de gránulo rayada, picada u oxidada puede causar deriva, pérdida de respuesta de bajo nivel o mala repetibilidad. La respuesta óptima se puede restaurar eliminando la superficie dañada con la tira microabrasiva HI4000-70. Use guantes para proteger la piel.
- Evite grandes cambios de temperatura (choque térmico) ya que puede dañar el sensor.

- Se pueden formar burbujas de gas debido a la desgasificación de la solución por el cambio de temperatura. Golpee suavemente el cuerpo del sensor para desalojarlo de la membrana de detección.

HI 4008

- Retire la cubierta protectora de la punta del sensor.

HI 4108

- Retire la envoltura protectora de plástico que cubre la unión de cerámica antes de ensamblar el sensor por primera vez.
- La solución de llenado de referencia HI7072 debe agregarse diariamente al depósito de electrolito antes de usar el electrodo.
- Durante la medición, siempre opere el electrodo con el orificio de llenado abierto.
- Durante el uso normal, la solución de llenado se drenará lentamente por la unión del cono cónico en la parte inferior del electrodo. La pérdida excesiva (>4 cm de caída en 24 horas) no es normal. Si esto ocurre, verifique que la tapa esté apretada y que la interfaz entre el cono interno y el cuerpo externo esté libre de residuos.
- Agregue la solución de relleno diariamente para mantener una buena presión de descarga. Para una respuesta óptima, se debe mantener este nivel y no se debe permitir que caiga más de 2-3 cm (1 pulgada) por debajo del orificio de llenado. La solución de relleno debe cubrir la cerámica que se encuentra en el vástago interior.
- Si se produce una medición errática, verifique que no haya materia extraña atrapada cerca del cono interno. Drene, limpie el cono exterior mientras presiona la tapa, suelte la tapa y vuelva a llenar con solución de llenado fresca.

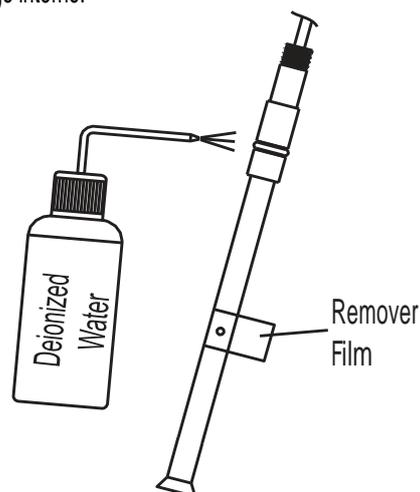
VIII. Preparación de Electrodos

HI4008

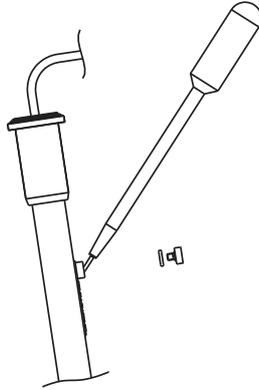
1. Retire la cubierta protectora de la punta del sensor.
2. Prepare el electrodo de referencia llenando el depósito de electrolito exterior con HI7072.
3. Coloque el sensor y los electrodos de referencia en el portaelectrodos y conecte los conectores del cable al medidor.

HI4108

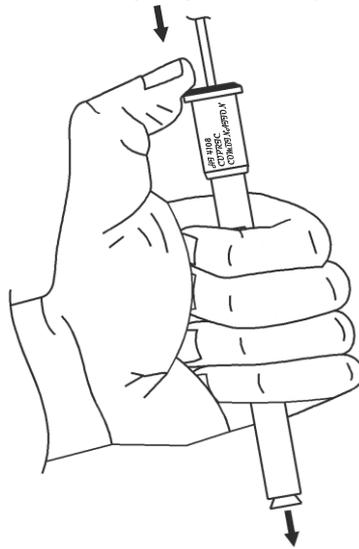
1. Desenvuelva el sello de película plástica que se encuentra sobre la unión de cerámica en el vástago interno y deséchelo. Solo se utiliza para envíos y almacenamiento a largo plazo.
2. Enjuague el vástago interno con agua desionizada y asegúrese de humedecer el o-ring que se encuentra en el vástago interno.



3. Vuelva a ensamblar el electrodo empujando suavemente el conjunto interno hacia el cuerpo externo, deslizando el resorte hacia abajo del cable y enroscando la tapa en su lugar.
4. Retire la tapa del orificio de llenado y el o-ring de la punta del orificio de llenado.
5. Con la pipeta cuentagotas proporcionada, agregue unas gotas de solución de llenado HI7072 al electrodo, humedeciendo el o-ring y enjuagando la cámara de solución de llenado.



6. Sosteniendo el cuerpo del electrodo, presione suavemente la tapa superior con el pulgar. Esto permite que la solución de llenado se drene fuera del cuerpo. Suelte la tapa y verifique que el electrodo regrese a su posición original. (Es posible que deba ayudar suavemente para que esto ocurra).



7. Apriete la tapa del electrodo en el cuerpo y llene el cuerpo del electrodo hasta que el volumen de la solución de llenado esté justo por debajo del orificio de llenado.
8. Coloque el electrodo en un portaelectrodos Hanna HI76404 (o equivalente) y conecte el enchufe al medidor.

IX. Comprobación Rápida de la Pendiente del Electrodo

- Conectar sensores al medidor de pH/mV/ISE
- Coloque el medidor en modo mV.
- Coloque 100 mL de agua desionizada en un vaso de precipitados con barra agitadora y 2 mL de ISA HI4000-00. Agregue la barra de agitación y colóquela en el agitador magnético.
- Coloque los electrodos en la muestra preparada.
- Agregue 1 mL del estándar madre HI4008-01 (o estándar 0.01 M o 0.001 M por dilución) al vaso de precipitados. Registre el valor de mV cuando la lectura se haya estabilizado.
- Agregue 10 mL adicionales del estándar HI4008-01 (o mismo estándar diluido) a la solución. Registre el mV cuando la lectura se haya estabilizado. Este valor debería ser más positivo que el anterior.
- Determinar la diferencia entre los dos valores de mV.
Un valor aceptable para esta pendiente es $+27 \pm 4$ mV.

X. Acción Correctiva

- Verifique que se haya quitado la tapa protectora (HI4008).
- Verifique que se haya quitado la película de plástico del vástago interior (HI4108).
- Verifique que los electrodos estén conectados correctamente al medidor y que el medidor esté encendido.
- Verifique que el estándar se haya almacenado correctamente. Rehaga los estándares si es apropiado.
- Si la pendiente del sensor no alcanza la ventana de pendiente sugerida, remojar el sensor en un estándar diluido puede resolver el problema. (estándar 10^{-3} M).
- Una superficie de detección rayada, picada u oxidada se puede pulir con la tira de pulido HI4000-70. Corte aproximadamente 1 pulgada de la tira microabrasiva. Use guantes de protección. Humedezca el lado esmerilado con agua desionizada y colóquelo contra la membrana dañada del electrodo. Coloque su pulgar enguantado contra el reverso brillante y gire lentamente hacia adelante y hacia atrás mientras aplica una presión suave. Continúe puliendo hasta que esté satisfecho con la superficie. Si aparecen depósitos oscuros en la tira de pulido, mueva el papel ligeramente

y continúe puliendo.

- Si la membrana está dañada, la respuesta se vuelve extremadamente lenta o la pendiente del electrodo ha disminuido significativamente y los procedimientos anteriores no han ayudado, se debe reemplazar el sensor.

XI. Calibración y Medición Directas

Este método es un procedimiento simple para medir muchas muestras. Un medidor ISE de lectura directa (HI4222 o equivalente) determina la concentración de lo desconocido mediante una lectura directa después de calibrar el medidor con los estándares. El medidor está calibrado con dos o más patrones recién preparados que se encuentran en el rango de medición lineal de los desconocidos. Se agregan dos mL de ISA (HI4000-00) a cada volumen de 100 mL de estándar o muestra. Se requieren más estándares de calibración en regiones no lineales. Los desconocidos se leen directamente.

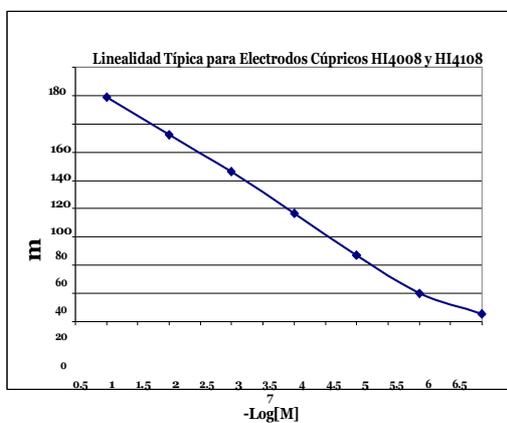
Las muestras con una concentración superior a 0.1 M deben diluirse para estar dentro del rango de trabajo de los electrodos. El resultado final debe multiplicarse por el factor de dilución correspondiente para determinar la concentración real.

También se puede usar un medidor de pH/mV en modo mV con papel cuadriculado semi-logarítmico. Dos o más estándares recién preparados que están en el rango de medición de los desconocidos se miden en modo mV en el medidor.

Estos valores se trazan en el papel semi-logarítmico y los puntos se conectan para formar una curva en línea recta. Cuando se miden las muestras, sus valores de mV se convierten en concentración siguiendo el mV hasta el eje de concentración en el gráfico semi-logarítmico.

Procedimiento

- 1) Siga las secciones VIII y IX para preparar los sensores para la medición.
- 2) Siga la sección VI para preparar estándares/solución.
Los estándares deben estar entre paréntesis y estar dentro del rango de interés.
Se añaden dos mL del ISA HI4000-00 a 100 mL de muestras y estándares. Agregue la barra de agitación y mezcle antes de tomar medidas.
- 3) Seguir la sección VII; Pautas Generales para optimizar la configuración de la prueba.
- 4) Durante la calibración, es mejor comenzar primero con muestras de menor concentración. Espere una medición estable antes de registrar valores. Se requieren equilibraciones ligeramente más largas a concentraciones más bajas.
- 5) Para evitar el arrastre y la contaminación de las muestras, enjuague los sensores con agua desionizada y séquelos con papel absorbente de laboratorio entre muestras.



XII. Otras Técnicas de Medición

Adición conocida (para Cu^{2+})

Se puede determinar una concentración desconocida agregando una cantidad conocida (volumen y concentración) del ion medido a un volumen conocido de la muestra. Se toma un valor de mV antes y después de la adición del estándar y, usando la ecuación provista, se encuentra la concentración desconocida.

Esta técnica se llama Adición Conocida. El método puede usar una pendiente de sensor ideal, pero si se conocen, se deben usar las pendientes reales determinadas a la temperatura de medición. El volumen y la concentración del estándar agregado deben causar un cambio de mV de al menos 8 mV. Este método está preprogramado en el medidor de pH/ISE/mV de Hanna HI4222, lo que simplifica enormemente el método. El método funciona bien para muestras con altas fuerzas iónicas.

Ejemplo: Determinación de iones cúpricos en muestras con concentraciones inferiores a $1 \times 10^{-3}M$ usando adición conocida.

1. Se coloca una muestra de 50 mL de concentración desconocida ($V_{muestra}$) en un vaso de precipitados de plástico limpio con un sensor cúprico con 1 mL de ISA HI4000-00 ($V_{ISA}=1$ mL) a. El valor mV estable (mV_1) se registra después de mezclar la muestra.
2. Se agregan 5 mL (V_{std}) de estándar $10^{-4}M$ (C_{std}) al vaso de precipitados y el valor de mV aumenta al igual que la concentración. El ΔE se calcula como $mV_2 - mV_1$. La concentración cúprica desconocida en la muestra original ($C_{muestra}$) se puede determinar mediante la siguiente ecuación.

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

$$(V_{muestra} + V_{muestra} + V_{ISA}) = V_T$$

$$(V_{muestra} + V_{ISA}) = V_{S'}$$

3. El procedimiento se puede repetir con una segunda adición estándar para verificar la pendiente y el funcionamiento del método.

Titulación de Cúprico

Se puede usar un electrodo cúprico como indicador para seguir el progreso y detectar el punto final de una titulación de complejación de iones cúpricos con el estándar EDTA. Durante la titulación, el sensor sigue la disminución de la concentración cúprica mientras se añaden pequeñas cantidades de titulante EDTA. El ion cúprico reacciona con el EDTA y elimina los iones libres del grupo de medición.

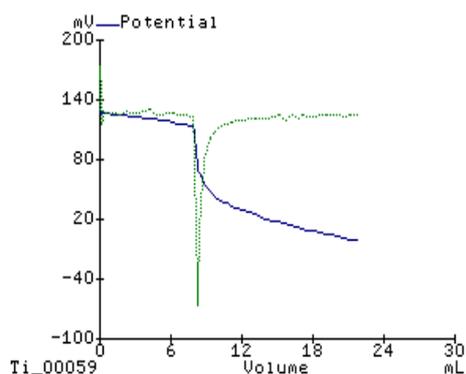


El EDTA reacciona con el ion cúprico formando un complejo. El EDTA también puede reaccionar con una gran cantidad de otros metales. Trabajar a un pH entre 4 y 6 optimiza el pH del complejo Cu-EDTA, y también desalienta la formación de complejos con otros iones que forman complejos estables a pH alto. Consulte un Tratado de Química Analítica completo para conocer las técnicas relacionadas con su interferencia particular. Se supone que el punto final está en la inflexión de la curva de mV versus volumen de titulante. Las mediciones se pueden automatizar mediante el uso del Titulador HI901 de Hanna o se pueden titular manualmente.

Notas:

- El uso de un tampón de ácido acético puede aumentar la ruptura del punto final. Prepare el tampón diluyendo ácido acético glacial (17.4 M) a 1 M y ajuste a pH 4 con KOH. Agregue 1 parte de tampón a 10 partes de muestra.
- Se sugiere agregar ISA (2 mL/100 mL de muestra).
- El titulador EDTA debe estar 10 veces más concentrado que la concentración cúprica esperada.
- Los metales competidores deberán identificarse y eliminarse o enmascararse.

Gráfico generado en el titulador Hanna HI901 durante la titulación automatizada de iones cúpricos usando HI4108 como electrodo indicador.



XIII. pH

Los electrodos HI4108 y HI4008 se pueden utilizar en soluciones con valores de pH entre 4 y 6. Las muestras con un pH superior a 6 pueden formar $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Ajustar estas muestras con ácido nítrico.

XIV. Almacenamiento y Cuidado de los Sensores HI4008 y HI4108

Los sensores HI4008 y HI4108 se pueden almacenar en estándares muy diluidos ($<10^{-3}\text{M}$) por períodos cortos de tiempo. El HI4008 debe almacenarse seco con su tapa protectora puesta durante períodos más largos. Para el almacenamiento a largo plazo del electrodo combinado modelo HI4108; Drene y lave las sales con agua destilada o desionizada. Desenrosque la tapa superior y mueva el manguito exterior hacia arriba del cable. Envuelva la unión de cerámica en el vástago interno con Parafilm® u otra envoltura de sellado. Coloque la tapa protectora provista sobre la membrana seca y guárdela en la caja de almacenamiento original provista con el electrodo.

XV. Tablas de Conversión para Cu^{2+} Multiplicar por

Moles/L (M) a ppm (mg/L)	6.354×10^4
ppm (mg/L) a M (moles/L)	1.574×10^{-4}

GARANTÍA

Los electrodos de ion selectivo de Hanna Instruments están garantizados durante 6 meses contra defectos de material y mano de obra a partir de la fecha de compra cuando se usan para el propósito previsto y se mantienen de acuerdo con las instrucciones. Si no funcionan cuando se usan por primera vez, comuníquese de inmediato con su vendedor. No están cubiertos los daños debidos a accidentes, mal uso, mala aplicación, manipulación o falta de mantenimiento prescrito.

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



www.hannachile.com

Casa Matriz: Lo Echevers 311, Quilicura, Santiago

Teléfono: (2) 2862 5700

Ventas: ventas@hannachile.com

Servicio Técnico: serviciotecnico@hannachile.com