



Manual
de
Instrucciones

Combinación de
Semi-Celda

HI 4011
HI 4111

Electrodo de Ion Selectivo
de Yoduro

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

HI 4011 Semi-celda de Yoduro

HI 4111 Electrodo Combinado de Yoduro

I. Introducción:

Los equipos Hanna HI 4011 y HI 4111 son electrodos de ion selectivo diseñados para la medición de iones de yoduro en soluciones acuosas. El HI 4011 es un sensor de semi-celda en estado sólido que necesita una referencia aparte. El HI 4111 es un electrodo combinado de ion selectivo.

II. Especificaciones

Tipo:	Electrodo en estado sólido con una tableta de Yoduro de plata.
Ion(es) medido(s):	Yoduro (I ⁻)
Rango de medición:	1,0 M a 1×10^{-7} M 127.000 a 0,01 ppm
Iones interferentes:	Cianuro y Mercurio deben estar ausentes. Fuertes soluciones reductoras destruirían la membrana. La proporción de iones interferentes en I ⁻ debe ser menor que las siguientes: 500 para Br- Bromuro 500 para Cl- Cloruro
Rango de Temperatura:	0-80°C
Rango de pH:	2 a 13,0
Dimensiones:	Inserción nominal 12mm (OD) x 120mm (0,47" x 4,72")
Conexión:	BNC

III. Teoría de Funcionamiento:

Los electrodos de yoduro HI 4011 o HI 4111 son instrumentos potenciométricos utilizados para la rápida determinación de iones de bromuro libres en productos alimenticios, plantas, y como indicador en titulaciones. El electrodo funciona como un sensor o conductor iónico. El electrodo HI 4011 necesita un electrodo de referencia aparte para completar su circuito electrolítico. El electrodo HI 4111 incorpora un electrodo de referencia. La lenteja de yoduro de plata es prácticamente insoluble en las soluciones de muestra que se medirán 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 yoduro en la solución y el electrodo sigue la ecuación de Nernst.

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

E= potencial observado

E_a= Voltajes internos fijos y de referencia

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

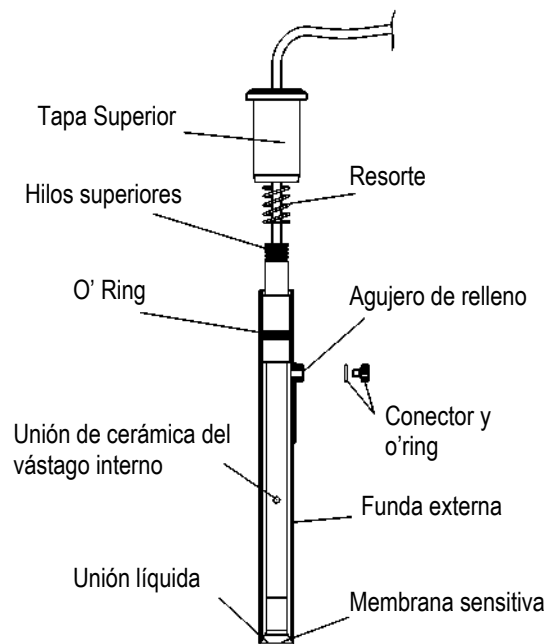
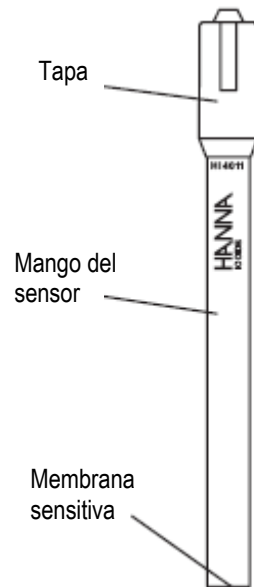
n= Carga de ion (1-)

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 4011 y HI 4111



V. Equipo necesario:

- Electrodo de Referencia de unión doble HI 5315 Hanna con Solución de Relleno HI 7072 para HI 4011.
- 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 las mediciones de Yoduro

Estándar de Yoduro 0,1 M; 500 ml	HI 4011-01
ISA; 500 ml	HI 4000-00

Para soluciones molares:

Con la ayuda de pipetas volumétricas e implementos de vidrio, efectúe diluciones en serie para estimar aproximadamente el rango de la concentración de las muestras. Los estándares con concentraciones $< 10^{-3}$ M se deben preparar diariamente.

Agregue dos ml de ISA Hanna para electrodos halogenuros (HI 4000-00) a 100 ml de muestra o estándar.

Para soluciones en ppm:

Prepare de estándar de yoduro 1269 ppm diluyendo HI 4011-01: Pipetee 100 ml de estándar en un matraz aforado de 1 litro. Agregue agua desionizada para llevar a volumen. Con la ayuda de pipetas volumétricas e implementos de vidrio, efectúe diluciones en serie de este estándar 1269 ppm para estimar aproximadamente el rango de la concentración de las muestras. Los estándares con concentraciones < 127 ppm se deben preparar diariamente. Agregue dos ml de ISA Hanna para electrodos halogenuros (HI 4000-00) 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 tanto a las muestras como a los estándares en relación a su proporción. 1 parte de ISA por cada 50 partes de estándar es la dosis normal.
- Las muestras concentradas ($>1\text{ M}$) se deben diluir antes de efectuar las mediciones. Multiplique el resultado final por el factor de dilución correspondiente.
- Para muestras de alta fuerza iónica, prepare los estándares con fuerzas iónicas similares aumentando la adición de ISA o utilice métodos de titulación o adición de estándar.
- Los estándares de calibración y las muestras deben tener la misma temperatura.
- Es probable que el agitador magnético genere calor. Aísle térmicamente del agitador magnético el vaso que contiene el estándar o la muestra, poniendo corcho u otra capa aislante entre el recipiente y el plato del agitador.
- 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. No frote los electrodos
- Enjuague previamente el sensor de yoduro en un estándar diluido para optimizar la respuesta. Utilice concentraciones de aproximadamente 10^{-3}M o menores.
- 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.
- Es probable que se formen burbujas de gas debido a la desgasificación producida por el cambio de temperatura. Golpee suavemente el cuerpo del sensor para sacarlas de la superficie de la membrana.

HI 4011

- 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 4111

- 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.

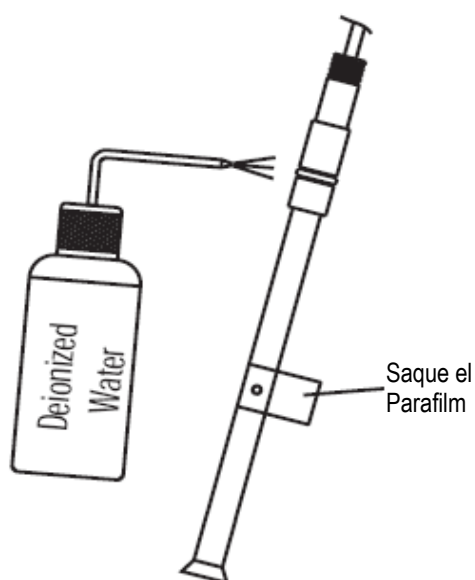
VIII. Preparación del Electrodo

HI 4011

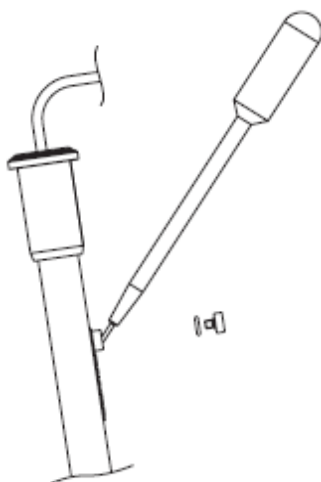
1. Saque la tapa protectora de la punta del sensor.
2. Prepare el electrodo de referencia, llenando la reserva de electrolito externo con HI 7072.
3. Ubique el sensor y los electrodos de referencia en el porta electrodo y conecte los conectores de cable en el medidor.

HI 4111

1. Saque el sello plástico que se encuentra sobre la unión de cerámica en el vástago interno. Éste 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.
- Ubique los electrodos en la muestra preparada.
- Agregue 1 ml de un estándar 0,1 M (12690 ppm) al vaso precipitado. Registre el valor de mV cuando se estabilice.
- Agregue 10 ml 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 4011).
- Verifique que haya sacado el sello plástico del vástago interno (HI 4111).
- 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. (Yoduro $<10^{-3}$ M ó estándar <126 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 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.

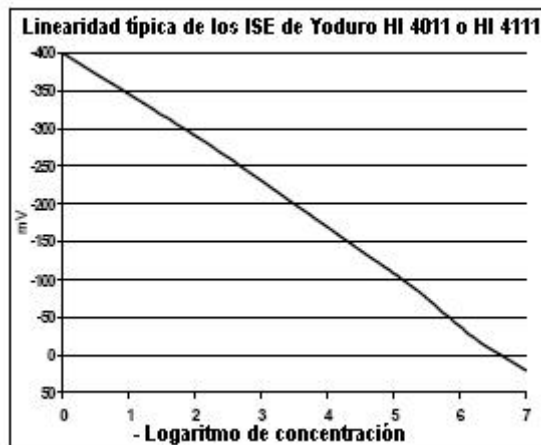
XI. Medición y Calibración Directa

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 yoduro, se deben tomar precauciones especiales para mediciones reproducibles. El agua utilizada para los estándares debe estar libre de yoduro y los sensores y el material de vidrio se deben enjuagar repetidamente con esta agua para evitar los remanentes. Es aconsejable utilizar agua desaireada en los estándares con concentraciones más bajas, para evitar la oxidación de yoduro a yodo. En esta zona, 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. Se agregan dos mL de ISA HI 4000-00 a 100 ml de muestras y estándares. Ponga una barra de agitación y mezcle antes de efectuar las mediciones.
- 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 establezca 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 I⁻)

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. El método puede utilizar una pendiente de sensor ideal, pero, si son conocidas, se deben utilizar las verdaderas pendientes determinadas a la temperatura de la medición. El volumen y concentración del estándar agregado debe causar un cambio de mV de al menos 30 mV. Este método está preprogramado en el medidor de pH/ISE/mV Hanna HI 4222, el cual simplifica bastante el método.

Ejemplo: Determinación de iones de yoduro en muestras con concentraciones menores a 5×10^{-4} M utilizando adición conocida.

1. Coloque 50 ml de muestra desconocida (V_{MUESTRA}) en un recipiente limpio con un sensor de yoduro. Agregue 2 ml de ISA HI 4000-00 ISA (V_{ISA}) a los 50ml de muestra y deje que se mezcle. Registre el valor estable de mV (mV_1).
2. Agregue 10 ml ($V_{\text{ESTÁNDAR}}$) de estándar 10^{-2} M ($C_{\text{ESTÁNDAR}}$) al vaso precipitado para reducir el valor de mV. Si utiliza la ecuación indicada, puede determinar la concentración desconocida de yoduro en la muestra original (C_{MUESTRA}).

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

$$\begin{aligned} (V_{\text{muestra}} + V_{\text{estándar}} + V_{\text{ISA}}) &= V_T \\ (V_{\text{muestra}} + V_{\text{ISA}}) &= V_s \end{aligned}$$

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

Titulación

Se puede utilizar un electrodo de yoduro como indicador para seguir el progreso y detectar el punto final de una titulación del yoduro que existe en las muestras con nitrato de plata. El electrodo puede ser utilizado en muestras de colores, o muestras de fuerza iónica alta o variable para aumentar la precisión de la determinación. Durante la titulación, el sensor sigue la disminución de la concentración de yoduro mientras se agregan pequeñas adiciones de titrante de nitrato de plata. La plata reacciona con los iones de yoduro formando un precipitado de yoduro 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 4111 y HI 4011 se pueden utilizar en soluciones con valores de pH entre 2 y 13. Las muestras que se encuentren fuera de este rango se deben ajustar.

XIV. Almacenamiento y cuidado de los sensores HI 4011 y HI 4111

El sensor HI 4011 se puede almacenar en estándares bien diluidos ($<10^{-3}M$) durante cortos períodos de tiempo y se deben almacenar secos y con su tapa protectora cuando no se utilicen. El electrodo combinado modelo HI 4111 se puede dejar en estándares diluidos ($<10^{-3}$), 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 Br⁻

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

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

Multiplique por

$1,269 \times 10^5$

$7,88 \times 10^{-6}$

GARANTÍA

Todos los Electroodos 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.
