

Manual de
Instrucciones

HI 4010
HI 4110

Combinación de
Semi-Celda

Electrodo de Ion
Selectivo de Fluoruro



HI 4010 Semi-Celda de Fluoruro
HI 4110 Electrodo Combinado de Fluoruro

I. Introducción

Los equipos Hanna HI 4010 y HI 4110 son electrodos de ion selectivo diseñados para medir iones de fluoruro en soluciones acuosas. El HI 4010 es un sensor de semi-celda en estado sólido que necesita una referencia externa. El HI 4110 es un electrodo combinado de ion selectivo.

II. Especificaciones

| | |
|----------------------|--|
| Tipo: | Electrodo de estado sólido con una membrana de cristal de fluoruro de lantano. |
| Ion(es) medido(s): | Fluoruro (F ⁻) |
| Rango de medición: | Saturado en $1 \times 10^{-6} \text{M}$ Saturado en 0,02 ppm |
| Iones interferentes: | OH ⁻ |

Nota:

Muchos iones (Al^{3+} , Fe^{3+}) que se acomplejan con las especies medidas, reducirán las concentraciones de los iones medidos directamente. En la mayoría de estos casos se debe utilizar el reactivo TISAB. EL ion H^+ también produce especies HF bajo el pH 5. Aumente el pH en aquellos casos superiores a 5 a fin de obtener una medición total del fluoruro.

| | |
|-----------------------|--|
| Rango de Temperatura: | 0-80 °C |
| Rango de pH: | 5 a 8 pH |
| Dimensiones: | Inserción nominal 12 mm (OD) X 120 mm (0,47" X 4,72") |
| Conector: | BNC |

III. Teoría de Funcionamiento:

Los electrodos de fluoruro HI 4010 ó HI 4110 son instrumentos potenciométricos utilizados para una rápida determinación de los iones de fluoruro libres en el agua potable, bebidas blandas, vinos, productos alimenticios (emulsiones), y en los ácidos para galvanoplastia y desoxidación. El electrodo funciona como sensor o conductor iónico. El HI 4010 requiere un electrodo de referencia externo para completar su circuito electrolítico. El HI 4110 posee un electrodo de referencia incorporado en su diseño. La lenteja cristalina de fluoruro de lantano es prácticamente insoluble en las soluciones de muestreo y produce un cambio potencial debido a los cambios de la actividad iónica de la muestra. Cuando se estabiliza la fuerza iónica de la muestra, el voltaje es proporcional a la concentración de los iones de fluoruro en la solución y el electrodo sigue la ecuación de Nernst.

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

E = potencial observado

E_a = Voltajes internos fijos y de referencia

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

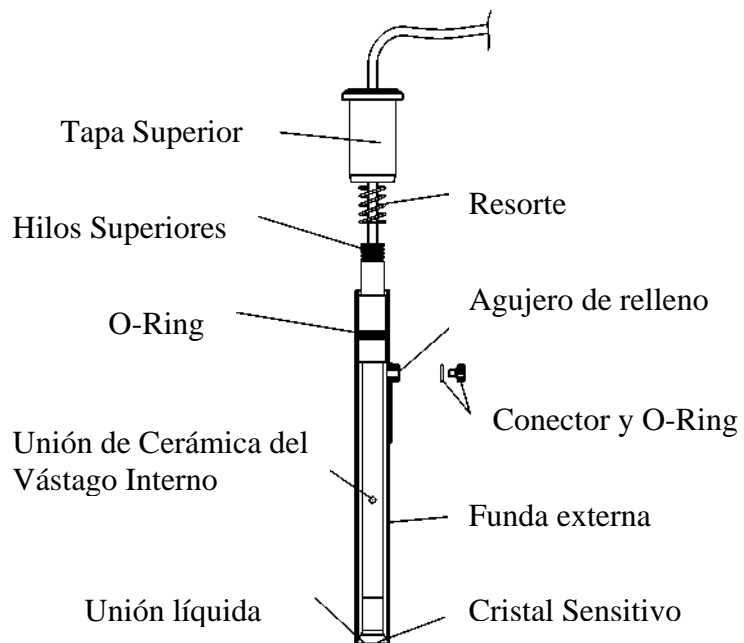
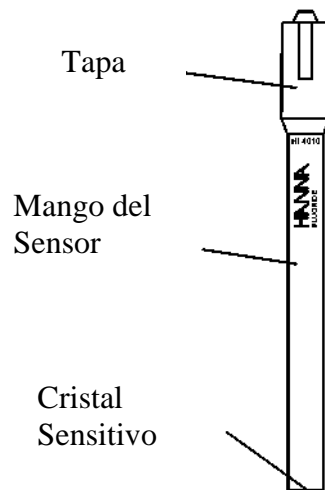
n = Carga de ión (1-)

$A_{\text{ión}}$ = actividad iónica dentro de la muestra

T = temperatura absoluta en K

F = constante de Faraday ($9,648 \times 10^4$ C/equivalente)

IV. Elementos de Diseño de los electrodos HI 4010 y HI 4110



V. Equipo necesario:

- Electrodo de referencia de unión doble Hanna HI 5315, junto con la solución de relleno HI 7075 para mediciones con HI 4010.
- 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, o equivalente, con barras de agitación (HI 731320). (Nota: Aíse los vasos precipitados del calor producido por el motor del agitador, poniendo entre ellos algún material aislante como esponja o corcho).
- Porta electrodo Hanna HI 76404 o equivalente.
- Vasos precipitados de plástico (HI 740036P) o cualquier otro recipiente de medición adecuado.

VI. Soluciones necesarias

Estándares para Mediciones de Fluoruro

Seleccione los estándares y soluciones ISA apropiados de Hanna Instruments de acuerdo con la siguiente lista:

| | <u>Código</u> |
|---------------------------------|---------------|
| Fluoruro de Sodio 0,1 M; 500 ml | HI 4010-01 |
| 100 ppm; 500 ml | HI 4010-02 |
| 1000 ppm; 500 ml | HI 4010-03 |
| 10 ppm con TISAB I; 500 ml | HI 4010-10 * |
| 10 ppm con TISAB II; 500 ml | HI 4010-11 * |
| 10 ppm con TISAB II; 500 ml | HI 4010-12 * |

ISA

| | |
|-------------------|------------|
| TISAB II, 500 ml | HI 4010-00 |
| TISAB II, 1 galón | HI 4010-05 |
| TISAB II, 500 ml | HI 4010-06 |

| | |
|--|--------------|
| <u>KIT:</u> | HI 4010-30 * |
| Contiene cuatro botellas de 500 ml de: | |
| TISAB II | HI 4010-00 |
| 10 ppm con TISAB II | HI 4010-10 * |
| 1 ppm con TISAB II | HI 4010-11 * |

*Los estándares marcados con asterisco contienen TISAB II y están listos para su utilización sin posteriores adiciones.

Con la ayuda de pipetas volumétricas e implementos de vidrio, se pueden diluir los estándares para estimar el rango de la concentración de las muestras. Los estándares con concentraciones $< 10^{-4}$ M (1,9 ppm) deben ser preparados a diario. Los estándares marcados con asterisco * ya contienen TISAB II y deben utilizarse directamente sin posteriores adiciones del reactivo. Las muestras utilizadas con estos estándares deberían tener agregado el TISAB II. Por cada 50 partes de estándar o muestra, agregue 50 partes de TISAB II (HI 4010-00, HI 4010-05), o por cada 50 partes de estándar o muestra, agregue 5 partes de concentrado de TISAB III (HI 4010-06).

Nota: El TISAB ha sido formulado para realizar análisis en muestras de agua a fin de proporcionar a las muestras y los estándares una fuerza iónica constante y una formación de pH que establezca el coeficiente de actividad de las soluciones y permita que las concentraciones sean medidas directamente. Este reactivo se compleja preferentemente con diversos iones de metal (por ejemplo, Aluminio; Al^{3+} , Hierro; Fe^{3+}) que también forman complejos con el fluoruro, permitiendo de esta manera, una total medición del fluoruro. Contáctese con Hanna Instruments si necesita ayuda con otras aplicaciones.

VIII. Pautas generales

- Los estándares de calibración y las soluciones de muestra deben tener la misma fuerza iónica. Use el mismo TISAB (II ó III) tanto para las muestras como para los estándares. Siempre prepare las muestras y los estándares con el mismo ISA en relación a su volumen.
- Los estándares de calibración y las muestras deben tener la misma temperatura.
- Aísle térmicamente del agitador los vasos precipitados que contienen las muestras o los estándares.
- Los estándares de calibración y las soluciones de muestra se deben agitar al mismo ritmo, utilizando barras magnéticas recubiertas de teflón del mismo tamaño.
- Enjuague los electrodos con agua destilada o desionizada por cada nueva muestra y séquelos suavemente con un paño de laboratorio o con una toalla absorbente desechable. Evite frotar el cristal.
- Si se remoja el sensor de fluoruro en un estándar próximo a las concentraciones de la muestra, se activará el cristal y optimizará la respuesta.

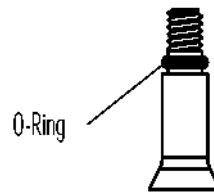
- Un cristal ligeramente rayado se puede arreglar si se le aplica algún tratamiento con un fluoruro que contenga pasta de dientes (sin bicarbonato de sodio) Limpie ligeramente la punta del sensor con el abrasivo suave, enjuague con agua desionizada y remoje en un estándar de fluoruro próximo al rango de medición.
- Evite que se produzcan grandes cambios de temperatura (choque térmico), ya que se puede dañar el sensor.

HI 4010

- Retire la cubierta protectora de la punta del sensor.

HI 4110

- Quite la envoltura plástica protectora que cubre la unión de cerámica antes de ensamblar el sensor por primera vez.
- Asegúrese que el o-ring esté instalado en el módulo sensitivo, antes de atornillarlo en el vástago interno.



- A fin de mantener una buena presión central, agregue diariamente la solución de relleno de referencia HI 7075. Para una respuesta óptima, se debe mantener este nivel y no permitir que disminuya más de 2-3 cm (1 pulgada) por debajo del agujero de relleno.
- Durante las mediciones, siempre utilice el electrodo con el agujero de relleno abierto.
- Durante el uso normal, la solución de relleno escurrirá lentamente de la unión cónica a la parte inferior del electrodo. No es normal que se produzca una pérdida excesiva (por ejemplo, una caída de >4 cm en 24 horas). Si esto ocurre, verifique que la tapa esté apretada y que la interfaz entre el cono interno y el cuerpo externo esté libre de basuras.
- En caso que se produzca alguna medición errática, verifique si alguna sustancia extraña se encuentra atrapada cerca del cono interno. Escurra y vuelva a llenar con una solución de relleno nueva.

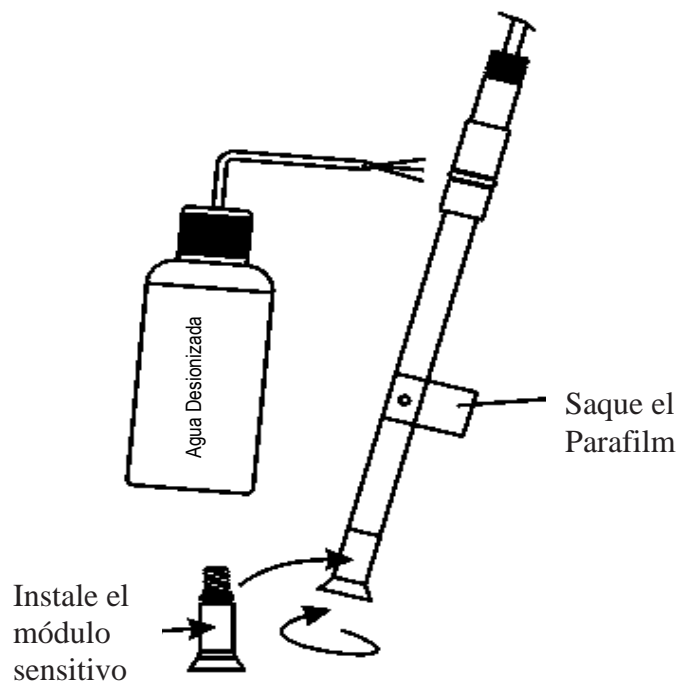
VIII. Preparación del Electrodo

HI 4010

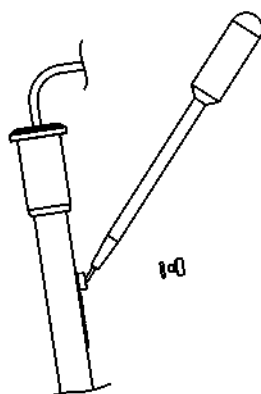
1. Retire la cubierta protectora de la punta del sensor HI 4010.
2. Debido al transporte o almacenamiento, es probable que la solución interna dentro del electrodo forme una burbuja de aire cerca de la membrana. Agite suavemente el sensor hacia abajo (al igual que con los termómetros de mercurio), esto hará que la solución interna se acerque a la membrana. Nota: cuando el sensor esté invertido, podrá ver una burbuja de aire, lo cual es bastante normal.
3. Prepare el electrodo de referencia HI 5315, llenando la reserva de electrolito externa con HI 7072.
4. Ponga el sensor y los electrodos de referencia en el porta electrodo y conecte los cables conectores al medidor.

HI 4110

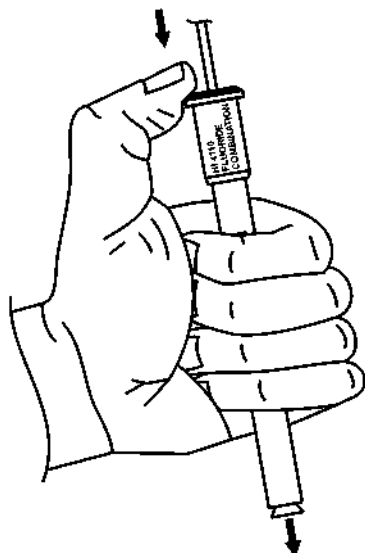
1. Quite el sello plástico que está sobre la unión de cerámica en el vástago interno. Éste sólo se utiliza en caso de transporte o durante largos períodos de almacenamiento.
2. Abra el vial de vidrio que contiene el módulo de fluoruro (HI 4110-51) y sáquelo del recipiente.
3. Asegúrese que el o-ring esté instalado en el módulo antes de atornillarlo en el vástago interno. No apriete con mucha fuerza.
4. Debido al transporte o almacenamiento, es probable que la solución interna dentro del módulo forme una burbuja de aire cerca de la membrana. Agite suavemente el sensor hacia abajo (al igual que con los termómetros de mercurio), esto hará que la solución interna se acerque a la membrana. Nota: cuando el sensor esté invertido, podrá ver una burbuja de aire, lo cual es bastante normal.
5. Enjuague el vástago interno con agua desionizada y asegúrese de humedecer el o-ring que se encuentra sobre el vástago interno.



6. Para reensamblar el electrodo, empuje suavemente el ensamble interno hacia el cuerpo externo, deslice el resorte por debajo del cable y atornille la tapa en su lugar. EVITE TOCAR O PRESIONAR EL CRISTAL DE LANTANO.
7. Saque la cubierta del agujero de relleno y el o-ring de la boca del agujero de relleno.
8. Con ayuda del gotario, agregue al electrodo unas gotas de solución de relleno HI 7075, lo que humedecerá el o-ring y enjuagará la cámara de la solución de relleno.



9. Sostenga el cuerpo del electrodo y presione cuidadosamente la tapa superior con el dedo. Esto permitirá que la solución de relleno salga del cuerpo. Suelte la tapa y verifique que el electrodo vuelve a su posición original (tal vez sea necesario que usted ayude cuidadosamente a que esto ocurra).



10. Apriete la tapa del electrodo hacia el cuerpo y llene el cuerpo del electrodo hasta que el volumen de la solución de relleno esté justo debajo del agujero de relleno.
11. Ponga el electrodo en un porta electrodo Hanna HI 76404 (o 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 magnética.
- Ubique los electrodos en la muestra preparada.
- Agregue 1 ml de un estándar (estándar 0,1 M ó 1000 ppm) en un vaso precipitado. Registre el valor de mV cuando se estabilice.
- Agregue 10 ml adicionales de estándar a la solución. Registre el mV cuando se estabilice la lectura. 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 quitado la tapa protectora (HI 4010).
- Verifique que haya sacado la capa de plástico del vástago interno (electrodo HI 4110 ó HI 5315).
- Verifique que los electrodos estén conectados adecuadamente al medidor, y que el medidor esté encendido. En el caso del HI 4110, verifique que el sensor esté atornillado en el vástago interno.
- Verifique que los estándares diluidos estén recién preparados y almacenados. Si es necesario, vuelva a preparar las soluciones.
- Si la pendiente del sensor está fuera del rango sugerido, es probable que el problema se resuelva al remojar el sensor en una solución estándar. (Escoja fluoruro 10^{-2} M o estándar 1000 ppm).
- Una superficie sensitiva rayada puede pulirse con pasta de fluoruro (sin bicarbonato de sodio). Utilice un poco de pasta y un paño suave. Con movimientos circulares, y presionando suavemente, frote la superficie del electrodo con este material micro abrasivo. Enjuague con agua. Verifique que todas las rayas hayan sido eliminadas. Enjuague con agua desionizada y seque. Remoje en un estándar de fluoruro durante una hora. Repita la sección IX.
- Si la lectura es inestable, mueva el sensor hacia abajo (vea la sección VIII).
- Si la membrana resulta dañada, la respuesta es extremadamente lenta, o si la pendiente del electrodo ha disminuido significativamente, y los procedimientos mencionados con anterioridad no han ayudado, deberá reemplazar el sensor (o módulo).

Para el reemplazo del módulo HI 4110

1. Escurra la solución de relleno, presionando la tapa superior. Enjuague el electrodo con agua destilada o desionizada. Escurra.
2. Destornille la tapa superior y deslice hacia abajo el cable en dirección al conector.
3. Asimismo, mueva hacia abajo el resorte y el cuerpo externo.
4. Seque el vástago interno y el módulo con un papel suave.
5. Sujete el vástago interno, destornille el módulo y reemplácelo por uno nuevo. (HI 4110-51).
6. Vuelva a poner el electrodo (vea la sección VIII), y rellene con electrolito. Remoje la nueva membrana en una solución de fluoruro para acondicionar antes de la calibración.

XI. Medición y Calibración Directa

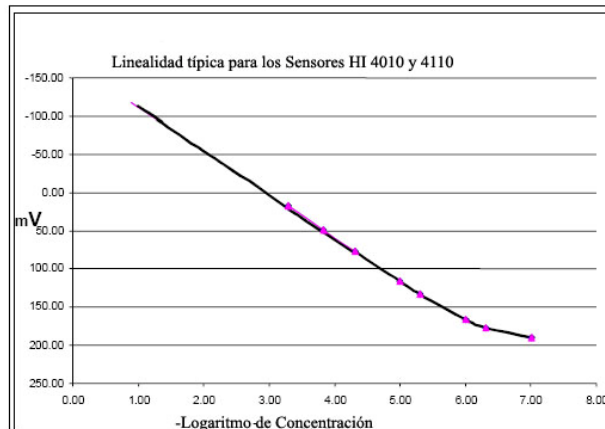
Este método es un procedimiento simple que se emplea para medir diversas muestras. Un medidor ISE de lectura directa (HI 4212 o equivalente) determina la concentración del desconocido mediante una lectura directa después de calibrar el medidor con los estándares. El medidor se debe calibrar con dos o más estándares recién preparados que se encuentren en el rango de medición de los desconocidos. Se requieren más estándares de calibración en aquellas regiones no lineales. Los desconocidos se leen directamente. También se debe utilizar un medidor de pH/mV en el modo mV con papel semilogarítmico. Se miden 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.

En niveles muy bajos de fluoruro, se deben tomar precauciones especiales para mediciones reproducibles. El agua utilizada para los estándares debe estar libre de fluoruro, y se deben enjuagar los sensores e implementos de vidrio repetidamente con esta agua para evitar los remanentes. En la región donde la calibración del electrodo es curva; se necesitan muchos más puntos de calibración, y se deberá repetir la calibración con mayor frecuencia.

Si no existen agentes complejantes de fluoruro en la muestra, no es necesario agregar TISAB en las mismas proporciones. Agregue 1 parte de TISAB a 100 partes de muestra o estándar. La fuerza iónica será fijada a aproximadamente 0,02 M. Atención: Siempre prepare muestras y estándares con el mismo ISA en relación a su volumen.

- 1) Siga las secciones VIII y IX a fin de para preparar los sensores para la medición.
- 2) Siga la Sección VI para preparar estándares y soluciones. Los estándares deben agrupar la concentración de la muestra. Los estándares y las soluciones deben tener la misma temperatura. Se agrega 1 parte de TISAB a 100 partes de las muestras y los estándares. Agregue barras magnéticas y mezcle antes de medir.
- 3) Siga 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 requieren equilibraciones más largas en concentraciones menores (4-5 minutos).
- 5) Para evitar aplazar el muestreo y que se contaminen las muestras, enjuague los sensores con agua desionizada y seque entre cada muestra.



XII. Otras Técnicas de Medición

Adición conocida (para F⁻)

Se puede determinar una concentración desconocida, agregando una cantidad conocida (volumen y concentración) de ion medido a un volumen conocido de la muestra. Esta técnica es útil para concentraciones bastante bajas de F⁻. Se deben utilizar las pendientes reales determinadas a la temperatura de la medición si se conocen, en caso contrario, se puede emplear una pendiente de sensor ideal. Este método está preprogramado en el medidor Hanna HI 4222 de pH/ ISE/mV, lo cual simplifica bastante este procedimiento.

Ejemplo: Determinación de ion de fluoruro con adición conocida.

1. Se coloca 50 ml de muestra de desconocido (V_{muestra}) en un recipiente de plástico limpio con electrodos limpios. Se registra el mV 1. Si se existen complejos de metal de fluoruro, agregue 50 ml de TISAB II (V_{TISAB}). Mezcle bien y luego anote el valor de mV.
2. Se agrega 5 ml ($V_{\text{estándar}}$) de estándar 10^{-3}M ($C_{\text{estándar}}$) al vaso precipitado para disminuir el valor mV. Si utiliza la siguiente concentración, puede determinar la concentración de fluoruro desconocido en la muestra original (C_{MUESTRA}).

$$C_{\text{muestra}} = \frac{C_{\text{estándar}} V_{\text{estándar}}}{(V_T) 10^{\Delta E/S} - (V_S)} \left[\frac{V_S}{V_{\text{muestra}}} \right]$$
$$\begin{aligned} (V_{\text{muestra}} + V_{\text{estándar}} + V_{\text{ISA}}) &= V_T \\ (V_{\text{muestra}} + V_{\text{ISA}}) &= V_S \end{aligned}$$

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 el sistema de titulación para medir un ion que no tiene un sensor de ion selectivo. Un ejemplo de esto es el uso del electrodo de fluoruro Hanna HI 4110 ó HI 4010 para la determinación de aluminio (Al^{3+}). Debido a que la estequiometría entre las dos especies es variable, se recomienda fijar el pH y titularlo a un punto final fijo.

Se agregan cinco ml de buffer de acetato (3,7 M HOAC/0,76M OAC- en composición) a 100 ml de la muestra. Primero se debe titular una solución de aluminio estándar con una solución de fluoruro para determinar el valor del punto final. Las mediciones pueden automatizarse por medio del sistema de titulación (o titración) HI 901 de Hanna HI 901, o también se pueden llevar a cabo manualmente.

XIII. pH

Los sensores HI 4110 y HI 4010 miden los iones de fluoruro entre los pH 5 y 8.

XIV. Almacenamiento y Cuidado de los Sensores HI 4010 y HI 4110

El sensor HI 4010 puede ser almacenado en estándares cercanos a los valores medidos por cortos períodos de tiempo y debe guardarse seco con su tapa protectora puesta cuando no sea utilizado durante largos períodos de tiempo. El electrodo de combinación, modelo HI 4110, se puede dejar en estándares que fueron utilizados para calibrar, por cortos períodos de tiempo. Si el electrodo va a ser utilizado con frecuencia y necesita estar listo para su utilización, tome medidas para evitar que se evapore la solución de relleno. Llene hasta el tope la solución de relleno, reemplace el o-ring y tape la abertura del agujero de relleno. Ponga la punta del sensor verticalmente en un estándar de fluoruro diluido. Antes de usar, escurra la cámara electrolítica y vuelva a llenar con una solución de relleno nueva.

Para largos períodos de almacenamiento, debe escurrir el electrodo, desarmarlo y lavarlo con agua desionizada. Envuelva la unión de cerámica con Parafilm® u otra envoltura sellante. Destornille el módulo de fluoruro y guárdelo seco dentro del vial de transporte. Guarde el electrodo desarmado en la caja de embalaje en la que venia.

XV. Tablas de Conversión

| | |
|------------------------------|--------------------------|
| <u>Para F-</u> | <u>Multiplique por</u> |
| ppm (mg/L) a Moles/Litro (M) | 1,900 x 10 ⁴ |
| ppm (mg/L) a Moles/Litro (M) | 5,263 x 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.

