

HI 4109 Media celda de cianuro

Electrodo combinado de cianuro HI 4109

1. Introducción:

Hanna HI 4009 y HI 4109 son electrodos selectivos de iones diseñados para la medición de iones de cianuro en soluciones acuosas. El HI 4009 es un sensor de media celda de estado sólido que requiere una referencia separada. El HI 4109 es una combinación de electrodos selectivos de iones.

2. Especificaciones

Tipo: electrodo de estado sólido con una pastilla de haluro de plata.

Ión (es) medidos: Cianuro (CN⁻) Rango de medición: 10⁻² M a 1X 10⁻⁶ M
260 hasta 0,026 ppm

Iones interferentes: plata, sulfuro y Mercurio debe estar ausente. La relación entre iones interferentes y CN⁻ debe ser menor que la relación indicada a continuación:

1.0 para I⁻ yoduro

500 para Br⁻ bromuro

500 para Cl⁻ cloruro

Temperatura de funcionamiento: 0-80 °C

PH de funcionamiento: pH de 11 a 14 (recomendado)

Dimensiones: 12 mm (DE) X 120 mm de inserción nominal (0,47 "X 4,72")

Conexión: BNC

ADVERTENCIA:

EL GAS HCN ES TÓXICO SI SE RESPIRA O SE ABSORBE A TRAVÉS DE LA PIEL. SE RECOMIENDA ENCARECIDAMENTE EL USO DE CAPUCHA Y ROPA PROTECTORA. USE ISA PARA AJUSTAR EL pH POR ENCIMA DE 11

3. Teoría de operación

Los electrodos de cianuro HI 4009 o HI 4109 son dispositivos potenciométricos que se utilizan para la determinación rápida de iones de cianuro libres en efluentes, para análisis en baños de galvanoplastia y como detector para la titulación de cianuro con nitrato de plata.

El electrodo funciona como sensor o conductor iónico. El HI 4009 requiere un electrodo de referencia independiente para completar su circuito electrolítico. El HI 4109 incorpora un electrodo de referencia. La pastilla de haluro de plata es prácticamente insoluble en las soluciones de prueba que se están midiendo y produce un cambio potencial debido a cambios en la actividad iónica 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 de cianuro en 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 internos fijos y de referencia

R = constante de gas (culombio de 8,314 voltios/mol K)

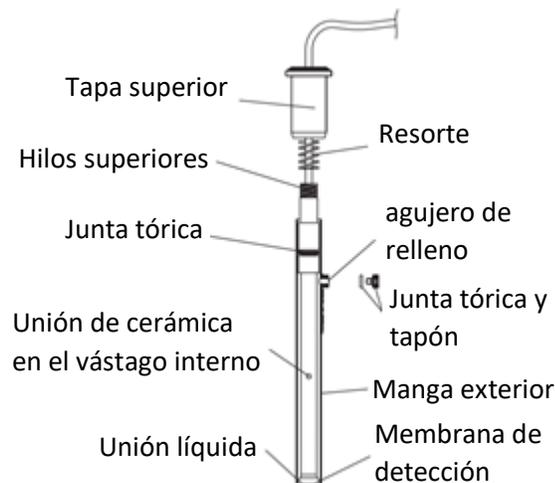
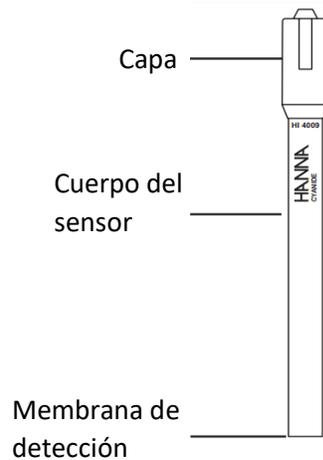
n = Carga en ion (1-)

A_i = actividad iónica en la muestra

T = temperatura absoluta en K

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

4. Elementos de diseño del HI 4009 y HI 4109



5. Equipo requerido:

- Electrodo de referencia de doble unión Hanna HI 5315 con solución de relleno HI 7072 para HI 4009.
- Medidor de pH / ISE / mV Hanna HI 4222 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 (iónico)).
- Agitador magnético Hanna HI 180 o equivalente con barras de agitación recubiertas de TFE (HI 731320). Nota: aisle los vasos de precipitados del calor del motor del agitador colocando material aislante como espuma o corcho entre ellos.
- Portaelectrodos Hanna HI 76404 o equivalente.

- Vasos de precipitados de plástico (HI 740036P) u otro recipiente de medición adecuado.

6. Soluciones necesarias para las mediciones de cianuro

ISA, 500 mL HI 4001-00 Estándares proporcionados por el usuario:

Nota: Estas soluciones solo deben usarse para hacer estándares más diluidos. La superficie de detección se dañará si se sumerge en una concentración tan alta.

Solución madre molar:

Solución madre 0.01M (1 litro): A un matraz aforado de un litro, agregue aproximadamente 300 mL de agua desionizada y 10 mL de ajustador de fuerza iónica (pH) HI 4001-00. En una balanza analítica, pesar 0,490 g de sal seca de NaCN y transferir al matraz aforado. Remueva el contenido hasta que se disuelva. Agregue agua desionizada para llevar el matraz a su marca calibrada de 1 litro. Mezclar bien y almacenar en una botella de plástico bien tapada.

Solución madre de ppm:

Solución madre de 1000 ppm (1 litro): En un matraz aforado de un litro, agregue aproximadamente 300 mL de agua desionizada y 10 mL de regulador de fuerza iónica (pH) HI 4001-00. En una balanza analítica, pesar 1,88 g de sal de NaCN seca y transferir al matraz aforado de 1 litro. Remueva el contenido hasta que se disuelva. Agregue agua desionizada para llevar el matraz a su marca calibrada de 1 litro. Mezclar bien y guardar en una botella de plástico bien tapada. Usando pipetas volumétricas y cristalería, haga diluciones para acotar la concentración de las muestras. Almacene los estándares en botellas de plástico. Los estándares con concentraciones $<10^{-3}M$ deben prepararse diariamente. Se debe agregar un mL de Hanna ISA y un ajustador de pH (HI 4001-00) a cada 100 ml de muestra o estándar.

7. Reglas generales

- Se recomienda encarecidamente el uso de una capucha y ropa protectora. Use ISA para ajustar el pH por encima de 11.
- 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 la misma proporción. 1 parte de ISA por 100 partes estándar es la dosis normal.

- Las muestras concentradas (>.005 M) deben diluirse antes de la medición. Multiplica el resultado final por el factor de dilución correspondiente.
- Para muestras de alta fuerza iónica, utilice métodos estándar de adición o titulación.
- Los estándares de calibración y las soluciones de muestra deben estar a la misma temperatura y a un pH elevado.
- El agitador magnético puede generar calor. Aísle térmicamente el vaso de precipitados que contiene el patrón o la muestra del agitador magnético colocando corcho u otra hoja 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 utilizando barras de agitación revestidas con TFE de tamaño idéntico.
- Enjuague el par de electrodos con agua destilada o desionizada entre muestras y séquelos suavemente con una toalla absorbente desechable suave. No frote los electrodos.
- Remojar el sensor de cianuro en un estándar diluido optimizará la respuesta. Use concentraciones de aproximadamente 10^{-3} M o menos con ISA agregado.
- Una superficie de pellet rayada, picada o deslustrada puede causar deriva, pérdida de respuesta de bajo nivel o repetibilidad deficiente. La respuesta óptima se puede restaurar quitando la superficie dañada con la tira microabrasiva HI 4000-70.
- Evite grandes cambios de temperatura (choque térmico) ya que puede dañar el sensor.
- Pueden formarse burbujas de gas a partir de la liberación de gases debido al cambio de temperatura. Golpee suavemente el cuerpo del sensor para sacarlo de la membrana sensora.

HI 4009

- Retire la cubierta protectora de la punta del sensor.
- Prepare el electrodo de referencia HI 5315 llenando el depósito de electrolito con solución de llenado HI 7072.
- Coloque el sensor y los electrodos de referencia en el portaelectrodos y conecte los conectores del cable al medidor.

HI 4109

- Retire la envoltura de plástico protectora que cubre la unión de cerámica antes de ensamblar el sensor por primera vez.
- La solución de llenado de referencia HI 7072 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 cónica en la parte inferior del electrodo. La pérdida excesiva (caída > 4 cm 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 solución de relleno a diario para mantener una buena presión de cabeza. Para una respuesta óptima, este nivel debe mantenerse y no debe dejarse caer más de 2-3 cm (1 pulgada) por debajo del orificio de llenado. Debe cubrir la cerámica que se encuentra en el tallo interior.
- Si se produce una medición errática, verifique si se ve materia extraña atrapada cerca del cono interno. Drene y vuelva a llenar con solución de relleno nueva.

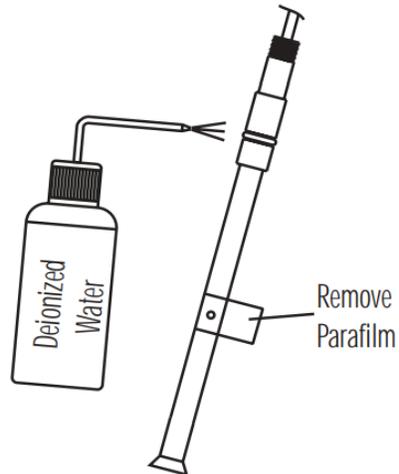
8. Preparación de electrodos

HI 4009

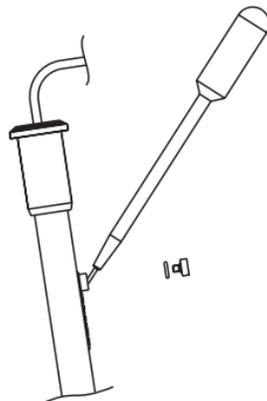
1. Retire la cubierta protectora de la punta del sensor.
2. Prepare el electrodo de referencia llenando el depósito de electrolito exterior con HI 7072.
3. Coloque el sensor y los electrodos de referencia en el portaelectrodos y conecte los conectores del cable al medidor.

HI 4109

1. Desenvuelva el sello de película plástica que se encuentra sobre la unión de cerámica en el vástago interno y deséchelo. Esto solo se usa para envío y almacenamiento a largo plazo.
2. Enjuague el vástago interior con agua desionizada asegurándose de mojar la junta tórica que se encuentra en el vástago interior.



3. Vuelva a montar el electrodo empujando suavemente el conjunto interior hacia el cuerpo exterior, deslizando el cable hacia abajo y enroscando la tapa en su lugar.
4. Quite la tapa del orificio de llenado y la junta tórica del pico del orificio de llenado.
5. Con la pipeta cuentagotas provista, agregue unas gotas de solución de llenado HI 7072 al electrodo, humedeciendo el oring 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 relleno se drene fuera del cuerpo. Suelte la tapa y verifique que el electrodo vuelva a su posición original. (Es posible que deba ayudar suavemente para que esto suceda).



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 debajo del orificio de llenado.

8. Coloque el electrodo en un portaelectrodos Hanna HI 76404 (o equivalente) y conecte el enchufe al medidor.

9. Comprobación rápida de la pendiente del electrodo

Se recomienda encarecidamente el uso de capucha y ropa protectora.

- Conecte los 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 de agitación y 1 mL de HI 4001-00 ISA.
- Coloque los electrodos en la muestra preparada.
- Agregue 1 mL del estándar de reserva (ya sea M o ppm) al vaso de precipitados. Registre el valor de mV cuando esté estable.
- Agregue 10 ml adicionales de estándar madre a la solución. Registre el mV cuando la lectura se haya estabilizado. 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.

10. Acción correctiva

- Verifique que se haya quitado la tapa protectora (HI 4009).
- Verifique que se haya quitado la película plástica del vástago interno (HI 4109).
- Verifique que los electrodos estén conectados correctamente al medidor y que el medidor esté encendido.
- Verifique que los estándares diluidos estén recién hechos y almacenados. Rehacer soluciones si es apropiado.
- Si la pendiente del sensor simplemente no alcanza la ventana de pendiente sugerida, remojar el sensor en un estándar diluido puede resolver el problema. (<10-3 M estándar).
- Una superficie de detección rayada se puede pulir con una tira de pulido HI 4000-70. Corte aproximadamente 1 pulgada de la tira microabrasiva. Humedezca el lado helado con agua desionizada y colóquelo contra la membrana dañada del electrodo. Coloque su pulgar enguantado contra el respaldo brillante y gire lentamente hacia atrás y adelante mientras aplica una presión suave. Continúe puliendo hasta que esté satisfecho con la superficie. Si aparecen depósitos oscuros en la tira de pulido, mueva ligeramente el papel 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.

11. Calibración y medición directas

Este método es un procedimiento simple para medir muchas muestras. Se recomienda encarecidamente el uso de capucha y ropa protectora al manipular muestras y estándares de cianuro. Un medidor ISE de lectura directa (HI 4222 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 estándares recién hechos que se encuentran en el rango de medición lineal de los desconocidos. Se agrega un ml de ISA (HI 4001-00) a cada volumen de 100 ml de estándar o muestra. Se requieren más estándares de calibración en regiones no lineales. Las incógnitas se leen directamente.

Las muestras con mayor concentración deben diluirse para que estén 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 utilizar un medidor de pH/mV en modo mV con papel cuadrículado semilogarítmico. Dos o más estándares recién preparados que están en el rango de medición de las incógnitas se miden en el modo mV en el medidor.

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

Procedimiento

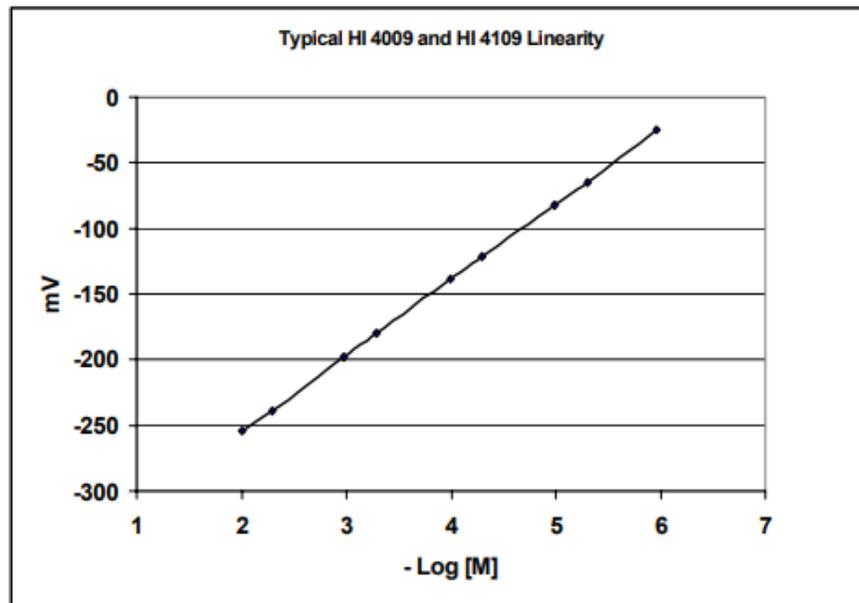
- 1) Siga las **secciones 8 y 9** para preparar los sensores para la medición.
- 2) Siga la **sección 6** para preparar estándares/solución. Los estándares deben estar entre corchetes y estar dentro del rango de interés.

Se agrega un ml de HI 4001-00 ISA a 100 mL de muestras y estándares. Agregue una barra de agitación y mezcle antes de tomar medidas.

- 3) Siga la **sección 7**; Directrices 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 desionizado y séquelos entre muestras.



12. Otras técnicas de medición

Adición conocida (para CN^-)

Se puede determinar una concentración desconocida agregando una cantidad conocida (volumen y concentración) de iones medidos a un volumen conocido de la muestra. Esta técnica se llama Adición conocida. El método puede usar una pendiente de sensor ideal, pero las pendientes reales determinadas a la temperatura de medición deben usarse si se conocen. El volumen y la concentración del estándar añadido deben provocar un cambio de mV de al menos 30 mV. Este método está preprogramado en el medidor de pH/ISE/mV Hanna HI 4222, lo que simplifica enormemente el método. El método se recomienda para muestras con fuerzas iónicas más altas.

Ejemplo: Determinación de iones de cianuro en muestras con concentraciones inferiores a $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ mediante adición conocida.

1. Se colocan 50 mL de una muestra desconocida (V_{sample}) en un vaso de precipitados de plástico limpio con un sensor de cianuro. Se agregan 500 μL (0.5 mL) de HI 4001-00 ISA (VISA) a la muestra de 50 mL y se deja mezclar. Se registra el valor estable de mV (mV_1).

2. Se añaden 10 mL (V_{std}) de estándar madre 10^{-2} M (C_{std}) al vaso de precipitados y el valor de mV disminuye. La concentración de cianuro desconocida en la muestra original (C_{sample}) se puede determinar mediante la siguiente ecuación.

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

$$(V_{\text{sample}} + V_{\text{standard}} + V_{\text{ISA}}) = V_T$$

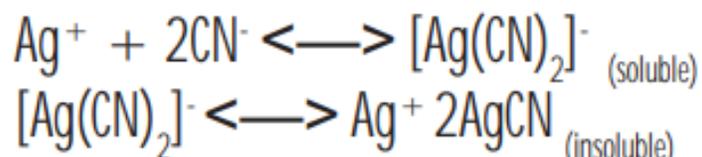
$$(V_{\text{sample}} + V_{\text{ISA}}) = V_{S'}$$

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

Valoración

Se puede usar un electrodo de cianuro como indicador para seguir el progreso y detectar el punto final de una titulación de complejación de CN^- con estándar de nitrato de plata. Debe dejarse tiempo para que la sal alcalina se vuelva a disolver y los mV se sedimenten. El punto final se alcanza cuando se produce la formación de

precipitados insolubles de cianoargentato de plata. El electrodo se puede utilizar en muestras coloreadas o muestras de fuerza iónica alta o variable para aumentar la precisión de la determinación. Durante la titulación, el sensor sigue la disminución en la concentración de cianuro mientras se agregan pequeñas adiciones de titulador de nitrato de plata. La plata reacciona con los iones de cianuro formando un precipitado.



En el punto final estequiométrico, se produce un gran cambio en mV. Esta técnica puede resultar útil para obtener el valor real de los estándares de cianuro. Las mediciones se pueden automatizar con el titulador Hanna HI 901 o se pueden valorar manualmente.

13. pH

Los electrodos HI 4109 y HI 4009 pueden usarse en soluciones con valores de pH entre 11 y 13. Las muestras que caen más allá de este rango deben ajustarse.

14. Almacenamiento y cuidado de los sensores HI 4009 y HI 4109

El sensor HI 4009 puede almacenarse en estándares muy diluidos ($<10^{-3}\text{M}$) por períodos cortos de tiempo y debe almacenarse seco con la tapa protectora puesta cuando no esté en uso.

El electrodo de combinación modelo HI 4109 se puede dejar en patrones diluidos ($<10^{-3}\text{M}$) por períodos cortos de tiempo.

Para almacenamiento a largo plazo, el electrodo debe drenarse y lavarse de sales con agua destilada o desionizada. Desatornille 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 del sensor. Almacene el electrodo seco desmontado en la caja de almacenamiento provista con el electrodo.

15. Tablas de conversión

Para CN^-

Moles/L(M) a ppm(mg/L) Multiplicar por 2.602×10^4

ppm(mg/L) a M(moles/L) Multiplicar por 3.843×10^{-5}

16. Eliminación de cianuros

El cianuro de sodio es un veneno mortal y se debe tener mucho cuidado durante el uso y en la eliminación después del uso.

Las soluciones de prueba y los estándares pueden neutralizarse antes de descargarse. Consulte a su administrador de residuos para conocer los procedimientos exactos. La descripción general del proceso se encuentra a continuación.

Precaución: Las reacciones de neutralización deben realizarse en una campana.

1) El cianuro se oxida a cianato a un pH elevado. Las mediciones de pH y ORP pueden ayudar al progreso de esta reacción.



2) El cianato luego se oxida a N_2 y CO_2 que burbujan como gases inofensivos. Las mediciones de pH y ORP también pueden ayudar en este paso.

