

**Manual de
Instrucciones**

HI 4013

HI 4113

Electrodo de Ion
Selectivo Nitrato

Combinación de
semi-celda



www.hannachile.com
Lo Echevers 311, Quilicura, Santiago
Teléfono: (2) 2862 5700

HI 4013 Semi-celda de Nitrato

HI 4113 Electrodo Combinado de Nitrato

I. Introducción

Los equipos Hanna HI 4013 y HI 4113 son electrodos de ion selectivo diseñados para la medición de iones de nitrato en soluciones acuosas. Utilizan un módulo sensitivo reemplazable que contiene una membrana de polímeros orgánicos sensible a los iones de nitrato. El HI 4013 es un electrodo de semi-celda que necesita una referencia externa. El HI 4113 es un electrodo combinado de ion selectivo.

II. Especificaciones

Tipo: Membrana de PVC con intercambiador de iones orgánicos
Ion medido: Nitrato (NO_3^-)
Rango de medición: 0,1 M a 1×10^{-5} M
6200 a 0,62 ppm

Interferencia:

No deben existir solventes orgánicos ni detergentes catiónicos.

La proporción de iones interferentes en NO_3^- debe ser menor que las indicadas a continuación:

300	para F	fluoruro
100	para Cl	cloruro
4	para CO_3^{2-}	carbonato
2	para NO_2^-	nitrito
0,01	para I	yoduro
0,0045	para ClO_4^-	perclorato

Rango de Temperatura: 0-40°C

Rango de pH: 3 a 8 pH (vea la Sección XIII)

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

Conector: BNC

III. Teoría de Funcionamiento:

Los electrodos de nitrato HI 4013 y HI 4113 son instrumentos potenciométricos utilizados para la rápida determinación de iones libres de nitrato en muestras de agua, alimentos emulsionados y plantas. El electrodo funciona como sensor o conductor iónico. El electrodo HI 4013 necesita un electrodo de referencia para completar su circuito electrolítico. El HI 4113 es un electrodo combinado con un electrodo de referencia Ag/AgCl que contiene electrolito de Cl⁻ con gel estabilizado en su cámara interna. La cámara de referencia externa es rellenable. La membrana de PVC utilizada en el sensor está impregnada con el intercambiador de ion orgánico. Este intercambiador de ion orgánico es considerado un ionóforo portador debido a que es capaz de proteger y portar libremente el ion cargado de nitrato en su caja polar a través de las regiones apolares de la membrana. Se produce un desequilibrio de cargas entre la solución de muestreo y la celda interna del sensor. Este voltaje cambia en respuesta a la actividad iónica de la muestra. Cuando se fija la fuerza iónica de la muestra, el voltaje es proporcional a la concentración de iones de nitrato en la solución. El sensor 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 los gases (8,314 J/K Mol)

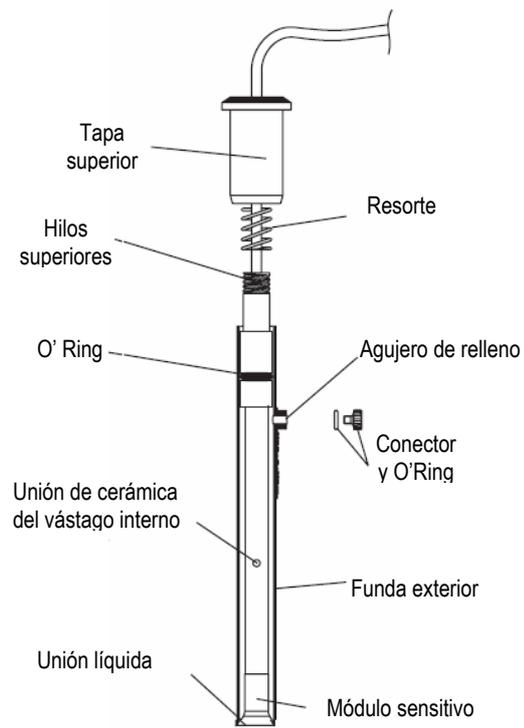
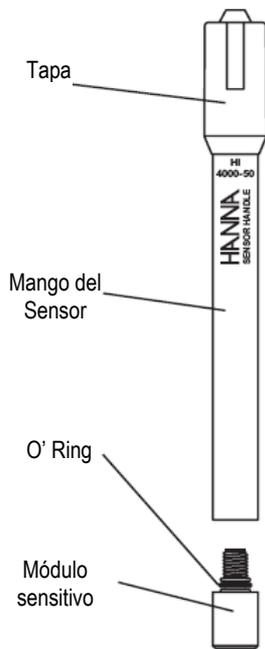
n= Carga de ion (-1)

A_{ion}= actividad iónica en la muestra

T= temperatura absoluta en K

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

IV. Elementos del diseño de los electrodos HI 4013 y HI 4113



V. Equipo Necesario:

- El electrodo HI 4013 debe ser utilizado con el electrodo de referencia de unión doble HI 5315 y HI 7078 como electrolito externo.
- 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. (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

Estándares para Mediciones de Nitrato

Estándar de nitrato de sodio 0,1 M; 500 ml	HI 4013-01
Estándar de nitrato 100 ppm; 500 ml	HI 4013-02
Estándar de nitrato 1000 ppm; 500 ml	HI 4013-03

Ajustador de Fuerza Iónica

ISA; 500 ml	HI 4013-00
-------------	------------

Con la ayuda de pipetas volumétricas e implementos de vidrio, se puede diluir los estándares para estimar el rango de la concentración de las muestras. Almacene las muestras en botellas plásticas. Los estándares $< 10^{-3}M$ se deben preparar diariamente.

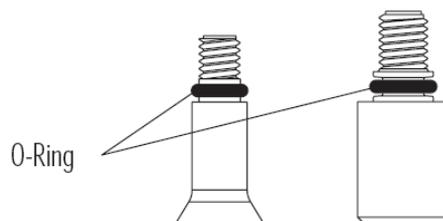
Agregue dos ml de ISA HI 4013-00 Hanna a 100 ml de muestra o estándar.

ISISA significa Supresor interferente de ISA. Disuelva 17,32g $Al_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$, 3,43g Ag_2SO_4 , 1,28g H_3BO_4 , 2,52g H_2NSO_3H en aproximadamente 800 ml de agua desionizada. Ajuste el pH a 3 con NaOH 0,1 N. Diluya en 1 litro. Almacene en un recipiente oscuro.

Se debe agregar 50 ml de ISISA por cada 50 ml de muestra o estándar.

VII. Pautas Generales

Asegúrese que el o-ring esté instalado en los módulos antes de atornillarlo en el mango del sensor o en el vástago interno.



- Debido al transporte o almacenamiento, es probable que la solución que se encuentra dentro de los módulos de PVC haya formado burbujas de aire cerca de la membrana. Al agitar suavemente el sensor hacia abajo (al igual que se hace con los termómetros de mercurio) la solución interna se acercará a la membrana.
- Enjuague previamente el sensor de nitrato en estándar 10^{-2} M sin ISA durante media hora por lo menos antes de calibrar para ayudar a optimizar la respuesta del sensor.
- No deje los sensores en estándares o en muestras con ISA o ISISA durante mucho tiempo.
- Los estándares de calibración y las soluciones de muestra deben tener la misma fuerza iónica. Se debe agregar ISA a las muestras y a los estándares.
- Los estándares de calibración y las muestras deben tener la misma temperatura.
- Aísle térmicamente del agitador magnético el recipiente que contiene la solución.
- Los estándares de calibración y las muestras se deben agitar al mismo ritmo, utilizando barras de agitación del mismo tamaño.
- Enjuague los electrodos con agua destilada o desionizada por cada nueva muestra y séquelos con un paño de laboratorio o con una toalla absorbente desechable. No frote la superficie sensitiva.
- Revise que no se hayan formado burbujas de gas cerca de la superficie sensitiva (debido a los cambios de temperatura de la solución). Dé unos golpecitos suaves.
- Evite cambios bruscos de temperatura (choque térmico), ya que podrían dañar el sensor.

Pautas adicionales para HI 4113

- Saque la envoltura plástica protectora que cubre la unión de cerámica antes de armar el sensor por primera vez.
- Agregue la solución de relleno HI 7078 de referencia hasta la parte inferior del agujero de relleno o vacíe y rellene la solución de relleno diariamente antes de utilizarlo.
- Durante las mediciones, manipule siempre el electrodo con el agujero de relleno abierto.
- Durante el uso normal, la solución de relleno escurrirá lentamente fuera de la unión cónica estrecha en la parte inferior del electrodo. Una pérdida excesiva (>4 cm de disminución en 24 horas) no es normal. Si esto ocurre, verifique que la tapa se encuentra bien cerrada y que no hay 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, este nivel se debe mantener y no se debe permitir que baje más de 2-3 cm (1 pulgada) por debajo del agujero de relleno.
- No utilice un electrodo si observa sales cristalizadas en él. Seque el electrodo, desarme y enjuague el cuerpo interno con agua desionizada. Arme nuevamente y rellene con solución de relleno recién preparada.
- Si ocurre una medición errática, revise que no haya materia extraña atrapada cerca del cono interno. Escurra presionando la tapa del electrodo y luego rellene con nueva solución de relleno.

VIII. Preparación del Electrodo

HI 4013

El electrodo Hanna HI 4013 es un diseño de 2 piezas, formado por el mango del sensor (HI 4000-50) y un módulo sensitivo (HI 4013-51). El sensor incluye dos módulos HI 4013-51.

1. Saque el módulo sensitivo del vial de transporte. Evite tocar la membrana sensitiva con el estampado "H" sobre ella.
2. Atornille firme el módulo en el mango del sensor. No apriete demasiado.

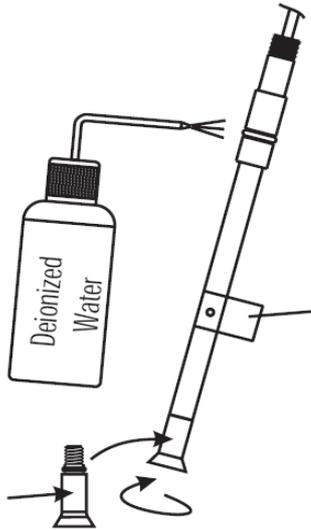


3. Sostenga el electrodo armado por el extremo del cable y agite el sensor para asegurarse que la solución de relleno interna, que se podría haber separado durante el transporte, está en contacto con la superficie de la membrana interna.
4. Prepare el electrodo de referencia HI 5315, llenando la reserva del electrolito con solución de relleno HI 7078.
5. Ubique el sensor y los electrodos de referencia en el porta electrodo y conecte los cables en el medidor.
6. Remoje la membrana de los electrodos de nitrato en un estándar que contenga nitrato (0,001 M) sin ISA antes de la calibración.

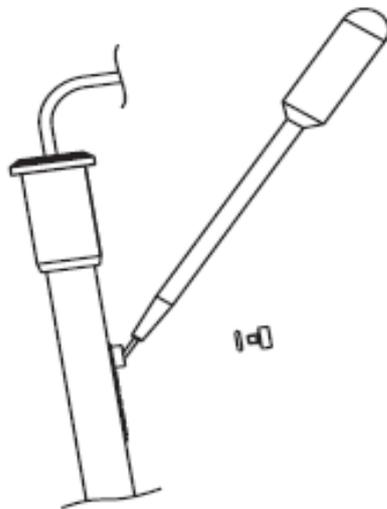
HI 4113

El electrodo Hanna HI 4113 se entrega desarmado. El sensor incluye dos módulos HI 4113-51.

1. Saque el sello de Parafilm® que se encuentra sobre la unión de cerámica en el vástago interno. Éste se utiliza sólo para transportarlo o almacenarlo durante largo tiempo.
2. Saque el cono sensitivo del vial de transporte. No toque la membrana sensitiva con el estampado "H" sobre ella.
3. Atornille el cono en el vástago interno del electrodo. No apriete demasiado.



4. Enjuague el vástago interno con agua desionizada, asegurándose de humedecer el o-ring que se encuentra en el vástago interno.
5. Arme nuevamente el electrodo, empujando suavemente el ensamblaje interno dentro del cuerpo externo, deslizando el resorte debajo del cable, y atomillando nuevamente la tapa en su lugar.
6. Saque la tapa del agujero de relleno y el o-ring de la boca del agujero de relleno. Con la ayuda del gotario, agregue unas gotas de solución de relleno HI 7078 al electrodo. Invierta el electrodo para humedecer el o-ring y enjuague la cámara de la solución de relleno.



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



8. 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.
9. Ponga el electrodo en un porta electrodo Hanna HI 76404 (o algún equivalente) y conecte el conector BNC en el medidor.

IX. Revisión rápida de la pendiente del electrodo

- Conecte el (los) electrodo(s) 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 el electrodo de medición combinado o de semi-celda en una muestra preparada.
- Agregue 1 ml de un estándar al vaso. Registre el valor de mV cuando se estabilice.
- Agregue 10 ml más de estándar 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 (20-25 °C)

X. Acción correctiva

- Verifique que el módulo se encuentre atornillado en el mango del sensor o en el vástago interno.
- Verifique que haya retirado el sello Parafilm® de la unión de cerámica (referencia HI 4113 ó HI 5315).
- Verifique que haya agregado la solución de relleno a la cámara de referencia.
- 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. Almacene en botellas plásticas.
- Si la lectura es discontinua o inestable, agite el sensor en dirección vertical (vea la sección VII).
- 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 sin ISA.
- 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 módulo.

Para HI 4013

1. Seque el módulo y el mango del sensor.
2. Destornille el módulo sensitivo y reemplácelo por uno nuevo. (HI 4013-51).
3. Remoje el nuevo módulo en solución de nitrato para acondicionarlo antes de la calibración.

Para HI 4113

1. Escurra la solución de relleno presionando la tapa. Enjuague el electrodo con agua destilada o desionizada. Escurra.

2. Destornille la tapa superior y deslice el cable hacia el conector.
3. Asimismo, mueva hacia abajo el resorte y el cuerpo externo.
4. Seque el módulo y el vástago interno con papel tissue.
5. Sostenga el vástago interno y desatornille el módulo. Reemplácelo por uno nuevo. (HI 4113-51).
6. Arme nuevamente el electrodo (consulte la sección VII), y rellene con electrolito. Remoje la membrana nueva en solución de nitrato sin ISA para acondicionar antes de calibrar.

XI. Medición y Calibración Directas

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. Agregue HI 4013-00 para ajustar la fuerza iónica en una dosis de 2 ml por cada 100 ml de muestra o estándar. También se puede utilizar ISISA* en una dosis de 50 ml por cada 50 ml de muestra o estándar. El medidor se debe calibrar utilizando estándares recién preparados que se encuentren en el rango de medición de los desconocidos. Los desconocidos se pueden leer directamente. En las regiones donde la calibración del electrodo se vuelve menos lineal, se necesitan más puntos de calibración; y se deberá repetir la calibración con mayor frecuencia.

También se debe utilizar un medidor de pH/mV en el modo mV y 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.

*Nota: ISISA es el ISA recomendado para el procedimiento 4500-NO3-D. publicado en los Métodos Estándares para la Examinación de Agua y Agua servida.

Procedimiento:

Siga las secciones VIII y IX a fin de preparar los electrodos para efectuar mediciones.

1) Siga la Sección VI para preparar estándares y soluciones. Los estándares estiman el rango y caen en el rango de interés. Los estándares y las soluciones deben tener la misma temperatura.

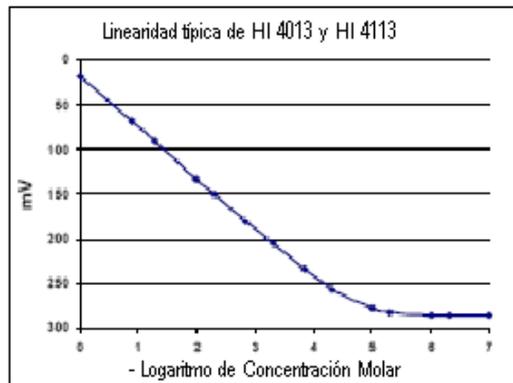
- Se agrega 2 ml de HI 4013-00 a 100 ml de muestras y de estándares. O
- Se agrega 50 ml de ISISA a 50 ml de muestras y de estándares.

Ponga una barra de agitación y agite antes de tomar las mediciones.

2) Siga con la Sección VII; Pauta General, para optimizar el muestreo.

3) Durante la calibración, se recomienda comenzar con las muestras de menor concentración. Espere que la lectura se estabilice antes de leer y/o registrar los valores. Permita un mayor tiempo de equilibración en estos niveles (3 ó 4 minutos).

Para evitar aplazar el muestreo y evitar que se contaminen las muestras, enjuague los sensores con agua desionizada y séquelos con papel absorbente entre cada muestra.



XII. Otras técnicas de medición Adición conocida

Una concentración desconocida se puede determinar añadiendo a la muestra un volumen y concentración conocidos de estándar de NO_3^- . Los valores de mV se deben registrar antes y después de añadir el estándar (ΔE). En la ecuación se puede utilizar una pendiente ideal del sensor, sin embargo, si es conocida, se debe utilizar las pendientes reales determinadas en la temperatura de la medición. Este método está preprogramado en el medidor de pH/ISE/mV Hanna HI 4222, el cual simplifica enormemente el método.

Ejemplo:

Determinación de ion de nitrato con adición conocida.

1. Coloque 50ml de muestra desconocida (V_{MUESTRA}) en un recipiente limpio con un(os) electrodo(s). Agregue 50 ml de ISISA* a la muestra. Mezcle. Registre el mV.
2. Agregue 5 ml ($V_{\text{ESTÁNDAR}}$) de estándar 10-1 M ($C_{\text{ESTÁNDAR}}$) al vaso precipitado para reducir el valor de mV. (Nota: para muestras con otra concentración, agregue un estándar de volumen y concentración conocidos para producir un cambio de aproximadamente 30mV).

La concentración desconocida de nitrato que contiene la muestra original (C_{MUESTRA}), se puede determinar utilizando la ecuación que se expone más abajo.

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

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

$$(V_{\text{muestra}} + V_{\text{estándar}} + V_{\text{ISA}}) = V_T$$

$$(V_{\text{muestra}} + V_{\text{ISA}}) = V_s'$$

*Nota: ISISA es el supresor interferente de ISA. Vea la sección IV.

XIII. pH e Interferentes

Los electrodos de nitrato HI 4013 y HI4113 pueden operar sobre un rango de pH de 3 a 8, sin embargo, se pueden obtener mejores resultados si el pH es constante durante la calibración y el muestreo. Se puede utilizar ácido sulfúrico o NaOH para ajustar el pH o utilizar ISISA para evitar interferencias y buffers de pH. Si limita el tiempo de exposición de las muestras que contienen interferencias, la vida útil de su electrodo será más prolongada. Si el sensor ha sido expuesto a iones por sobre los niveles recomendados, déjelo en remojo con soluciones de nitrato puro sin ISA para mejorar el funcionamiento.

XIV. Almacenamiento y cuidado de los electrodos HI 4013 y HI 4113

El sensor del HI 4013 se puede almacenar en estándares que no contengan ISA, durante cortos periodos de tiempo. Para almacenamiento durante largos periodos de tiempo, destornille el módulo sensitivo del mango del sensor y guárdelo seco en el vial de transporte.

El electrodo combinado modelo HI 4113 se puede dejar en estándares diluidos que no contengan ISA, durante cortos periodos de tiempo. Si el electrodo será utilizado con frecuencia y debe estar listo para su uso, tome medidas para evitar que se evapore la solución de relleno. Llene a tope la solución de relleno, cambie el o'ring, ponga la tapa, y ubique el sensor en solución de nitrato diluido que no contenga ISA. Guarde el electrodo en posición vertical. Antes de utilizarlo, vacíe la cámara del electrolito y rellene con una nueva solución de relleno HI 7078. Para almacenamientos de largo plazo, los electrodos se deben vaciar, desarmar y lavar con agua desionizada para quitar las sales. Envuelva la unión de cerámica con Parafilm® o con otro papel sellante. Destornille el módulo y guárdelo seco en el vial de transporte. Refrigere el módulo para extender su vida. Guarde el electrodo desarmado en la caja de almacenamiento que viene con el electrodo.

XV. Tablas de Conversión

Para NO ₃ ⁻	Multiplique por
	62000
Moles/l (M) NO ₃ ⁻ a ppm NO ₃ ⁻ (mg/l)	1,61 X 10 ⁻⁵
ppm (mg/l) a M (moles/l)	



www.hannachile.com
Lo Echevers 311, Quilicura, Santiago Teléfono: (2) 2862 5700