

Manual de Instrucciones

HI 4101

Electrodo
de Ion Selectivo
de Amoníaco



Electrodo de Amoníaco HI 4101

I. Introducción

El electrodo selectivo de gas de amonio HI 4101 Hanna es un electrodo combinado diseñado para la medición de amoníaco en soluciones acuosas tales como muestras de aguas servidas, vino, cerveza, etc. Los iones de amonio también se miden por la conversión a gas amoníaco al añadir ISA (Ionic Strength Adjuster).

II. Especificaciones

Tipo:	Electrodo sensible al gas de NH ₃ con sensor de pH de vidrio interno, con solución de referencia Ag/AgCl y membrana de PTFE permeable al gas.
Especies medidas	NH ₄ ⁺ , NH ₃
Rango de medición:	1,0 M a 1x 10 ⁻⁶ M 17.000 a 0,02 ppm
Iones interferentes:	Surfactantes, agentes humectantes, aminas volátiles.
Rango de Temperatura:	0 a 40 °C
Rango de pH:	pH >11
Dimensiones:	12 mm (OD) x 120mm (inserción) 0,47'' x 4,72''
Materiales:	Delrin®, cuerpo y tapa de membrana de gas PTFE
Conexión:	BNC

III. Teoría de Funcionamiento:

El electrodo de amoníaco es una celda potenciométrica completa que contiene una referencia de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) y un elemento medidor de pH. Estos elementos se encuentran almacenados dentro de un cuerpo termoplástico en un electrolito que contiene ion de cloruro y son aislados de la muestra gracias a una membrana de politetrafluoroetileno (PTFE) permeable al gas.

El gas disuelto en la solución de muestra se dispersa en la membrana y cambia el pH de la fina capa de electrolito en la superficie del vidrio del pH. El gas sigue dispersándose hasta que las presiones parciales del gas en la muestra y la fina capa son equivalentes. El cambio de pH es proporcional a la concentración del gas disuelto en la muestra.

La expresión de Nernst correspondiente a un sensor de amoníaco se expresa en la ecuación que se expone más abajo. Fíjese que el potencial es una función del gas de amoníaco, que se relaciona alternativamente con la concentración de ion de hidróxilo. El vidrio interno, la referencia Ag/AgCl y la constante de la ley de Henry están representadas por las constantes E' y E°. La ecuación de Nernst correspondiente al sensor, se demuestra en la siguiente ecuación:

$$E = E' - 2,3RT/nF \log [A] = E^\circ - 0,059 \log [OH^-]$$

E= potencial observado

E'= Voltajes internos fijos y de referencia

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

n= Carga de ion (equivalentes/mol)

A_{ion}= actividad del ion en la muestra

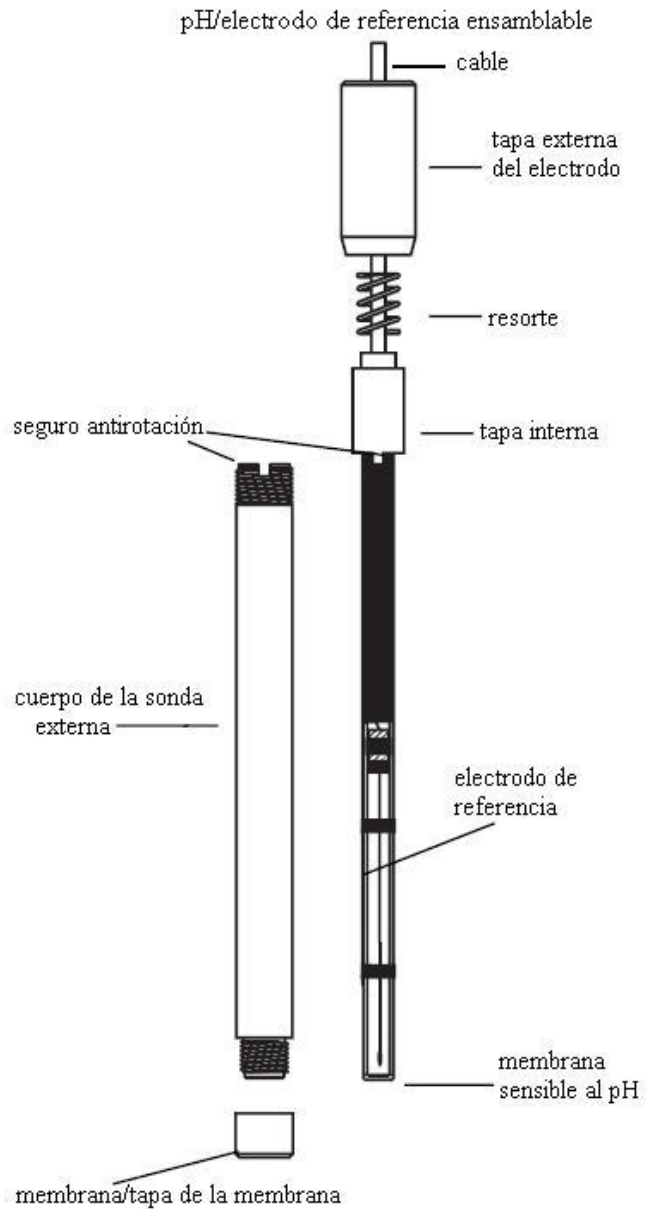
T= temperatura absoluta en K

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

Los mV deberían disminuir de manera Nernstiana a medida que la presión parcial del amoníaco aumenta dentro de la muestra.

IV. Elementos del Diseño

El sensor de gas amoníaco HI 4101 está compuesto por 3 partes principales: membrana y tapa de la membrana, cuerpo de la sonda exterior con seguro antirotación y el pH/Referencia ensamblable que incluye la tapa externa del electrodo, la tapa interior del resorte y el ensamblaje del pH de referencia.



V. Equipo necesario:

- 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: Aisle los vasos precipitados del calor del motor del agitador poniendo entre ellos material aislante como esponja o corcho).
- Recipiente para pruebas de sensor de gas Hanna HI 4000-71, o
- Porta electrodo Hanna HI 76404 o algún equivalente con vasos precipitados u otro recipiente de medición adecuado con capa selladora o envoltura plástica.

VI. Soluciones necesarias para la Calibración:

Adaptador de fuerza iónica (ISA): HI 4001-00

Estándar M 0.1 Hanna: HI 4001-01

Estándar N 100ppm Hanna: HI 4001-02*

Estándar N 1000 ppm Hanna: HI 4001-03*

*Nota: Estos estándar de calibración corresponden a ppm según NH₃-N.

Consulte la Sección XVII para ver las soluciones adicionales utilizadas para mantenimiento.

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. Los estándares con concentraciones menores a 10⁻³M deben ser preparados diariamente. Almacene la solución en una botella bien cerrada y sin ISA. Se debe agregar 2 ml de ISA HI 4001-00 por cada 100ml de muestra de estándar y de muestras antes de la medición. El ISA ajusta el pH de la muestra o del estándar cerca de pH 11, de este modo convierte el ion de amonio en amoníaco. También le otorga a las muestras y los estándares una fuerza iónica constante que estabiliza el coeficiente de la actividad de las soluciones y permite medir directamente la concentración. El ISA otorga una indicación de color para verificar que ha sido agregado a la solución y un agente complejante para

eliminar los iones metálicos (Por ejemplo: cobre; zinc) de la solución. Estos iones son capaces de reducir la concentración de amoníaco. Si se utilizan otros volúmenes de muestras o estándar, agregue ISA en 2 partes por cada 100 partes de estándar o de muestra.

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 inmediatamente antes de efectuar las mediciones.
- Los estándares de calibración y las muestras deben tener la misma temperatura. Aísle térmicamente del agitador magnético el recipiente que contiene la solución con la ayuda de un corcho u otro medio.
- Los estándares de calibración y las muestras se deben agitar al mismo ritmo, utilizando barras magnéticas del mismo tamaño.
- El resultado se produce, cuando se cubre la superficie o se humedece la membrana de PTFE. Revise el sensor antes de utilizarlo. Cambie la membrana de PTFE si existe daño evidente.
- Enjuague el electrodo con agua destilada o desionizada por cada nueva muestra y séquelo suavemente con un paño de laboratorio o con una toalla absorbente desechable.
- Revise la calibración cada 1 ó 2 horas.
- Ubique los sensores en un ángulo de aproximadamente 20° para disminuir la adhesión de las burbujas producidas por la desgasificación de la solución, ocasionada por el cambio de temperatura.
- Cierre el recipiente con una envoltura plástica o utilice el recipiente para muestra de sensor de gas HI 4000-71 para evitar la fuga de gas.
- Al tirar el cable suavemente se producirá un intercambio de la solución de relleno en la superficie de la membrana. En este caso, es necesario recalibrar.

VIII. Revisión del electrodo interno

Antes de armar el electrodo **por primera vez** o de reactivarlo después del almacenamiento, se debe acondicionar el del electrodo interno ensamblable y luego probarlo como electrodo de pH.

Prepare las soluciones de test de pH HI 4000-47-4 y HI 4000-47-7 mezclando y disolviendo cada sobre de buffer en recipientes separados con 50ml de agua desionizada. Estas soluciones de pH contienen iones de cloruro y buffer de pH que son utilizados para verificar que el electrodo interno (pH interno) está operativo. Consulte la Sección XVII sobre los accesorios de recambio y los artículos de mantenimiento.

Para un sensor nuevo:

Saque la tapa protectora del electrodo interno de vidrio.



Para un sensor antiguo:

Desatornille la tapa superior que se encuentra en la parte de arriba del electrodo y retire cuidadosamente el vidrio interno de referencia ensamblable.

Para lecturas estables, el vidrio debe estar cubierto completamente hasta la marca negra.



- Si el sensor se ha guardado o transportado en seco, se debe "acondicionar" remojando el pH/Referencia ensamblable durante 1 hora o más en una de las soluciones de test de pH.
- Evite tocar el vidrio del pH con los dedos.
- Atención: ¡El pH/Referencia ensamblable es frágil!

Apoye la parte superior de la celda interna mientras sumerge el vidrio y la referencia ensamblable. Lo mejor es utilizar un recipiente alto y delgado con una base segura. La solución de test de pH debe cubrir la parte inferior de la banda negra.

Test: Conecte el conector BNC del cable del electrodo a un medidor de pH/mV (modo mV o ORP). Sumerja cuidadosamente el sensor ensamblable en uno de los buffer. Cuando se estabilice la medición, registre el mV generado. Enjuague la punta del sensor con agua desionizada y séquelo entre los buffer para evitar que se traspase la solución. No frote el vidrio. Tome una medición en el segundo buffer y registre el mV. Preste atención si hay algún signo negativo (-).

Calcule la diferencia de mV entre las dos soluciones.

Ejemplo de valores típicos:

HI 4000-47- 7 -90,2 mV

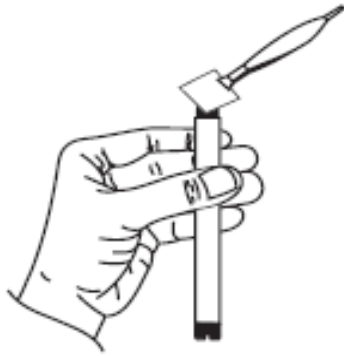
HI 4000-47-4 80,66 mV

Diferencia 170,8 mV= 80,6-(-90,2)

Un valor calculado igual o mayor que 160mV es aceptable para temperaturas ambiente entre 20° y 25°C.

IX. Preparación del Electrodo

- 1) Saque el vidrio interno del cuerpo del sensor y revise el electrodo interno. (Consulte la sección VIII).
- 2) Instale la membrana en el cuerpo de la sonda externa. Utilice las pinzas y evite tocar con los dedos el área de trabajo de la membrana, ya que el aceite de la piel cambiaría las propiedades hidrofóbicas. Retire la copia de repuesto (azul) que se encuentra entre las membranas blancas de PTFE. Sostenga el extremo de la membrana con las pinzas y cubra la apertura inferior del cuerpo de la sonda externa.



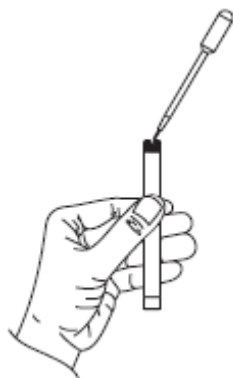
- 3) Con el dedo pulgar, sostenga un extremo contra los hilos mientras extiende la membrana sobre la abertura y ubique el extremo opuesto de la membrana contra los hilos. Saque de los hilos el exceso de material de la membrana.



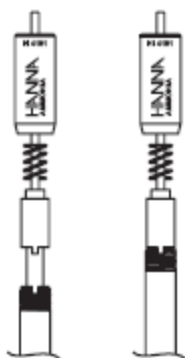
- 4) Atornille la tapa externa de la membrana en el cuerpo de modo que la membrana quede entre la tapa y los hilos del cuerpo externo.



- 5) Utilice el gotario y agregue 2ml de electrolito interno de amoníaco HI 4001-40 en el cuerpo de la sonda externa.



- 6) Inserte y ubique el vidrio interno de referencia ensamblable en el cuerpo externo de tal manera que el seguro antirotación quede en la abertura del cuerpo de la sonda externa.



- 7) Mantenga el electrodo en posición vertical y deslice el resorte y la tapa del electrodo hacia abajo, luego atornille completamente la tapa en el cuerpo externo. No invierta el electrodo ni apriete demasiado.
- 8) Instale el electrodo armado en el recipiente de muestreo de sensor de gas o en el porta electrodo y conecte el cable conector al medidor de pH/mV.

X. Revisión rápida de la pendiente del electrodo

- Conecte el BNC (conector) al medidor de pH/mV/ISE.
- Ponga el medidor en el modo mV.
- Coloque 100 ml de agua desionizada en un recipiente con una barra magnética. Agregue 2 ml de ISA Hanna HI 4001-00.
- Ubique el sensor en la muestra preparada.
- Agregue 1 ml de estándar de amoníaco de 1000 ppm o 0,1M. Registre el valor de mV cuando se estabilice.
- Agregue 10ml 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 54 ± 4 mV en temperaturas ambientes entre 20 y 25 °C

XI. Acción correctiva

- Verifique que la tapa superior esté totalmente atornillada.
- Verifique que el electrodo esté conectado adecuadamente al medidor y que el medidor esté encendido.
- Verifique que se agregó al estándar la proporción correcta de ISA.
- Examine la membrana blanca y revise que no haya gotas de electrolito en la capa de PTFE. Cambie la membrana si está dañada.
- Si el sensor no cambia de mV, verifique que el vidrio ensamblable está operativo (Consulte la sección VIII).

XII. Manipulación de la muestra

- Almacene las muestras en envases bien cerrados para evitar la pérdida de amoníaco o la contaminación del mismo.
- Las muestras alcalinas se deben medir de una vez o acidificar para su almacenamiento. (Se debe agregar HCl para llegar al pH 6).
- Las muestras acídicas tales como vino o jugo pueden necesitar adición de ISA. Las muestras deben tener aproximadamente pH 11 para su medición.
- Mida la muestra y los estándares rápidamente después de añadir ISA, de otro modo, el gas de amoníaco se fugará de la solución.
- Para aquellas soluciones que contienen nitrógeno vinculado orgánicamente, tales como aceite, lodo, desecho, o para muestras que contengan surfactantes, primero debe digerir la muestra utilizando un procedimiento de nitrógeno total Kjeldahl (TKN). Esto incluye la oxidación sin ácido sulfúrico, el cual convierte el nitrógeno vinculado en iones de amonio. Consulte el Método 4500-N_{org} de los Métodos Estándar para la Examinación de Agua y Agua Servida.
- Para las muestras que penetran o "humedecen" la membrana, se debe efectuar las mediciones sobre la muestra, en un pequeño espacio frontal de un sistema hermético, siempre y cuando la concentración de NH₃ sea mayor que 10⁻³ M. El espacio frontal debe ser saturado con vapor de agua y el extremo de la membrana del electrodo debe estar suspendido en la muestra de gas sobre la muestra a la que se le ha agregado ISA. Se debe esperar un mayor tiempo de respuesta del sensor cuando se efectúe las mediciones de la fase de gas.

XIII. Medición y Calibración Directa

El método directo se puede utilizar en las zonas de trabajo lineales del sensor. (Consulte la Figura sobre la reacción típica del sensor). 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 de los desconocidos. Se debe agregar ISA HI 4001-00 exactamente antes de la medición del estándar o de la muestra. Se aconseja cubrir el recipiente para evitar la fuga de gas.

También se debe utilizar un medidor de pH/mV en el modo mV y papel semilogarítmico. Se mide, en el modo mV del medidor, dos o tres estándares recién preparados que estén en el rango de medición de los desconocidos (con ISA agregado). Estos estándares son trazados en el papel semilogarítmico y sus 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.

El Método 4500-NH₃ D de los Métodos Estándar para la Examinación de Agua y Aguas Servidas es un método de medición directa para las muestras de agua.

Tanto para la lectura directa como para la conversión de mV, se agrega ISA antes de la medición y se debe cerrar el recipiente para evitar la fuga de gas.

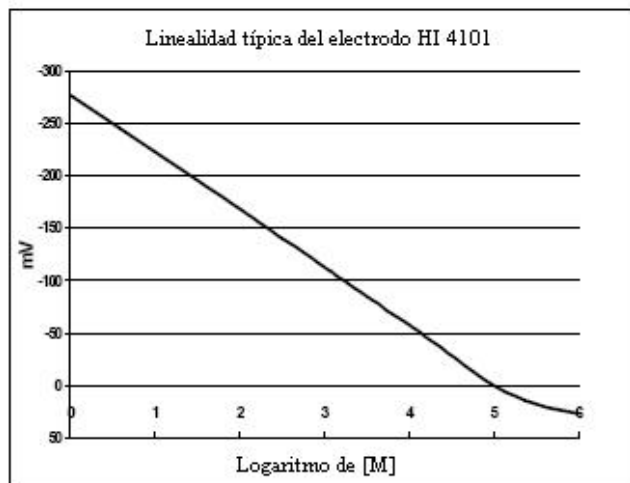
En los rangos de concentración más bajos, la calibración del electrodo se vuelve más lineal; se necesitan muchos más puntos de calibración; y se deberá repetir la calibración con mayor frecuencia. El método de adición conocido también se puede utilizar en estas zonas siempre y cuando se haya determinado la pendiente real del sensor.

Procedimiento de Medición Directa

- 1) Siga la Sección IX para preparar el sensor.
- 2) Siga la Sección VI para preparar estándares y soluciones.

- Los estándares deben estimar el rango de medición de interés y diferir entre ellos mismos por un factor 10 en las zonas lineales
 - Los estándares y las soluciones deben tener la misma temperatura. Se debe agregar 2ml de ISA por cada 100ml de muestra y estándar. El cambio de color indica que el ISA ha sido agregado.
 - Proteja estas soluciones cubriéndolas y utilizándolas en seguida, para evitar la fuga de gas disuelto.
- 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 lectura se estabilice antes de leer y/o registrar los valores.
 - 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.
 - 6) Entre las mediciones, suspenda la punta del sensor en una pequeña muestra de solución acondicionadora de NH_3 ; HI 4001-45. Enjuague el cuerpo con agua desionizada y seque antes de ponerlo en la muestra siguiente.

Curva de calibración típica para ISE de Amoníaco HI 4101.



XIV. Otras Técnicas de Medición

Adición conocida

Una concentración desconocida de amoníaco se puede determinar agregando una cantidad conocida (volumen y concentración) de estándar de amoníaco a un volumen conocido de la muestra. Esta técnica es extremadamente útil para el amoníaco, ya que a largo plazo, el sensor se puede alejar de los valores calibrados, sin embargo, las pendientes continúan siendo constantes. Con la adición conocida, el estándar y la muestra son medidos dentro de minutos entre uno y otro. La técnica puede utilizar una pendiente de sensor ideal, pero, si es posible, se debe determinar y utilizar las pendientes reales con la temperatura de la muestra. Esto aumentará la precisión. La adición conocida es el Método 4500-NH₃ E de los Métodos Estándar para la Examinación de Agua y Agua Servida.

- 1) Se mide con precisión el volumen de la muestra conocida (V_{muestra}) y se pone en el recipiente de muestra. El sensor debe estar bien seguro en el recipiente y luego se debe poner el recipiente en el agitador.
- 2) Se agrega 1 parte de ISA por cada 50 partes de muestra.
- 3) Cuando la medición se estabiliza, se puede ver el valor mV.
- 4) Luego se agrega a la muestra una cantidad, volumen ($V_{\text{Estándar}}$) y concentración ($C_{\text{Estándar}}$) conocidos de NH₃; nuevamente se podrán ver los valores de mV cuando la medición se estabilice.
- 5) Luego se calcula el cambio de mV (E).
- 6) Al utilizar los valores medidos y calculados, se puede determinar la concentración de la muestra (C_{muestra}).

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

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

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

Nota:

Este método está preprogramado en el medidor de pH/ISE/mV Hanna HI 4222, el cual simplifica enormemente el método y permite determinaciones continuas rápidamente.

Ejemplo:

Determinación de Amoníaco con adición conocida:

1. Se coloca 50ml de muestra de (V_{MUESTRA}) desconocida en un recipiente limpio con un electrodo. Se agrega 1 ml de ISA a la muestra y de este modo se advierte el cambio de color. Se tapa la muestra y se deja que se mezcle. Cuando el sensor se estabiliza, se registran los mV.
2. Luego se agrega 5ml ($V_{\text{ESTÁNDAR}}$) de estándar 0.1M ($C_{\text{ESTÁNDAR}}$) al recipiente y se mezcla. El valor de mV disminuye mientras la concentración aumenta. (Nota: para otras muestras de concentración, agregue un volumen y concentración conocidos de estándar para producir un cambio de 30mV o mayor.
3. Si utiliza la concentración anterior, puede determinar la concentración desconocida de amoníaco en la muestra original (C_{MUESTRA}).

XV. Almacenamiento y Cuidado del sensor HI 4101

El sensor HI 4101 se puede almacenar armado y preparado para utilizarlo en la solución acondicionadora HI 4001-45 por la noche o entre mediciones. Después del almacenamiento por la noche, tire suavemente el cable para comprimir el mecanismo de resorte, y de este modo, permitir intercambiar el electrolito desde la parte más gruesa a la capa fina entre la membrana y el vidrio. Se debe calibrar después de hacer esto.

Para almacenamientos de largo plazo (más de una semana), desarme completamente el sensor y enjuague el pH interno/referencia ensamblable, el cuerpo externo y la tapa de la membrana. Saque la membrana de PTFE blanca. (Nota: no saque la tapa negra de la membrana). Tape la punta de vidrio con la tapa protectora y guarde las partes de modo seguro en la caja original. Para reensamblar el sensor, siga la sección IX.

XVI. Tablas de Conversión

<u>Para NH₃</u>	Multiplique por
Moles/l (M) NH ₃ a ppm NH ₃ (mg/l)	1.70 X 10 ⁴
ppm NH ₃ (mg/l) a M (Moles/l)	5.882 X 10 ⁻⁵
<u>Para N-NH₃ (ppm como nitrógeno)</u>	Multiplique por
Moles/L (M) NH ₃ a ppm N-NH ₃ (mg/l)	1.40 X 10 ⁴

XVII. Accesorios y Partes de Repuesto de HI 4101:

Para Calibración:

Código

HI 4001-00	Adaptador de fuerza iónica (500 ml):
HI 4001-01	Estándar Hanna 0.1 M (500 ml)
HI 4001-02*	Estándar N 100 ppm Hanna (500 ml)
HI 4001-03*	Estándar N 1000 ppm Hanna (500ml)
HI 4001-30	Test kit de Nitrato (Sobres al por mayor)

*Atención: Estos estándares de calibración corresponden a ppm según NH₃-N

Para Mantenimiento:

HI 4001-40	Solución de Relleno de Amoníaco Hanna (4 x 30ml)
HI 4001-45	Solución Acondicionadora de Amoníaco Hanna (500 ml)
HI 4000-47	Caja de sobres buffer HI 4000-47-4 y HI 4000-47-7 (10 sobres de cada uno)
HI 4000-52	Tapa de repuesto para la membrana
HI 4001-51	Kit de repuesto de membranas (20 unidades)
HI 4000-51	Repuesto electrodo pH/Referencia ensamblable
HI 4000-71	Recipiente de muestreo de sensor de gas
HI 740155P	Pipetas capilares (20 unidades)
HI 740159	Pinzas plásticas (1 unidad)

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 proveedor. 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.
