

Manual de
Instrucciones

HI 4004
HI 4104

Combinación
de semi-celda

Electrodo de Ion
Selectivo de Calcio

HI 4004 Semi-celda de Calcio

HI 4104 Electrodo Combinado de Calcio

I. Introducción:

Los equipos Hanna HI 4004 y HI 4104 son electrodos de ion selectivo diseñados para la medición de iones de calcio en soluciones acuosas. Estos aparatos utilizan un módulo sensitivo reemplazable que contiene una membrana de polímeros orgánicos sensible a los iones de calcio. El modelo HI 4004 es un electrodo de semi-celda que necesita una referencia aparte. El modelo HI 4104 es un electrodo combinado de ion selectivo.

II. Especificaciones

Tipo: Membrana de PVC con intercambiador de iones orgánicos

Ion medido: Calcio (Ca^{2+})

Rango de medición: 1,0 M a 3×10^{-6} M
40.080 a 0,12 ppm

Iones interferentes:

No debe existir solventes orgánicos ni detergentes catiónicos. La proporción de iones interferentes en Ca^{2+} debe ser menor que las siguientes:

15.000	para Na^+	Sodio
7.000	para Mg^{3+}	Magnesio
700	para Ni^{2+}	Níquel
300	para Fe^{2+}	Fierro
250	para Al^{3+}	Aluminio
200	para NH_4^+	Amonio
35	para Cu^{2+}	Cobre
0,001	para Pb^{2+}	Plomo

Rango de Temperatura: 0-40°C

Rango de pH: pH 4 a 10
(Vea la Sección XIII)

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

Conector: BNC

III. Teoría de Funcionamiento:

Los electrodos de calcio HI 4004 y HI 4104 son aparatos potenciométricos utilizados para la determinación rápida de iones de nitrato libres en agua, agua de mar y bebidas. El electrodo funciona como sensor o conductor iónico. El electrodo HI 4004 necesita un electrodo de referencia aparte para completar su circuito electrolítico. El diseño HI 4104 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 el ion de calcio cargado en su caja polar libremente a través de las regiones apolares de la membrana. Se desarrolla 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 la fuerza iónica de la muestra es fija, el voltaje es proporcional a la concentración de iones de calcio 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)

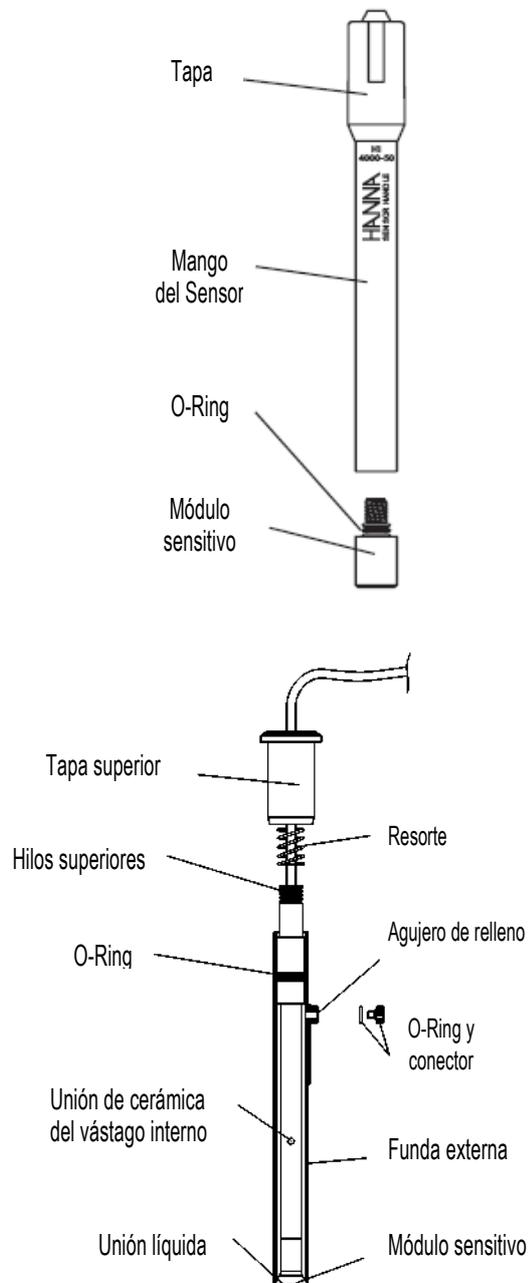
n= Carga de ion (2+)

A_{ion}= actividad del ion 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 4004 y HI 4104



V. Equipo necesario:

- El electrodo HI 4004 necesita ser utilizado con el electrodo de referencia de unión doble HI 5315 y HI 7082 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 Calcio

Estándar de calcio 0,1; 500 mL HI 4004-01

Ajustador de fuerza iónica

ISA; 500 mL HI 4004-00

Solución Acondicionadora y de Almacenamiento

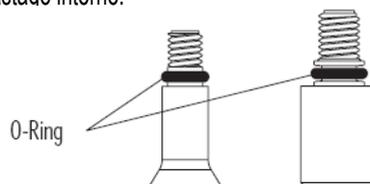
Solución de almac. de Calcio; 500 mL HI 4004-45

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

Agregue dos ml de ISA HI 4004-00 Hanna a 100 ml de muestra o estándar.

VII. Pautas generales

- Verifique que el o-ring está 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 desarrollado 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 calcio en solución 4004-45 M durante al menos media hora, para optimizar la respuesta del sensor.
- No deje los sensores en estándares o en muestras con ISA por periodos de tiempo muy largos. Nota: La membrana del electrodo adquirirá una apariencia opaca al humedecerse; esto es normal.
- 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.
- Los estándares de calibración y las muestras deben tener la misma temperatura.
- Aíse 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 de TFE 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 haya 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 4104

- 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 7082 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 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.
- 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 pulsando la tapa del electrodo y luego rellene con nueva solución de relleno.

VIII. Preparación del Electrodo

HI 4004

El electrodo Hanna HI 4004 es un diseño de 2 piezas, formado por el mango del sensor (HI 4000-50) y un módulo sensitivo (HI 4004-51).

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.

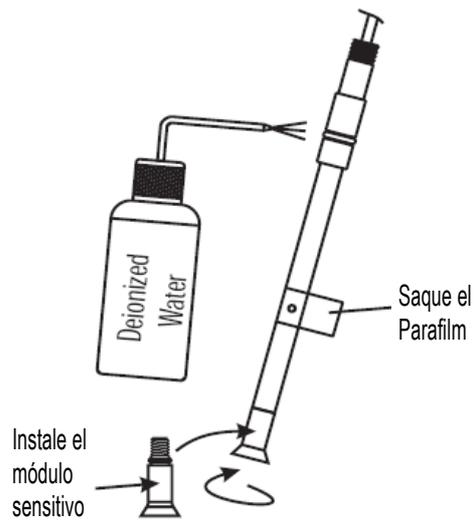


3. Sostenga el electrodo armado por el extremo del cable, agite el sensor para asegurarse de que la solución de relleno interna, que se podría haber separado durante el transporte, esté en contacto con la superficie de la membrana interna.
4. Prepare el electrodo de referencia HI 5315, llenando la reserva de relleno del electrolito con solución de relleno HI 7082.
5. Ubique el sensor y los electrodos de referencia en el porta electrodo y conecte los conectores de cable en el medidor.
6. Remoje la membrana de los electrodos de calcio en Solución acondicionadora HI 4004-45 o en estándar de calcio (0,01M) sin ISA antes de calibrar.

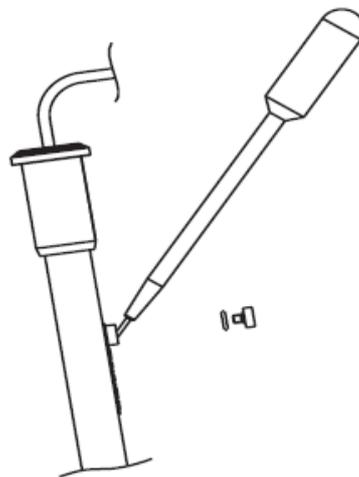
HI 4104

El electrodo Hanna HI 4104 se suministra desarmado. El módulo sensitivo se encuentra en el vial de vidrio.

1. Saque el sello de Parafilm® que se encuentra sobre la unión de cerámica en el vástago interno. Esto sólo se utiliza para transportarlo o almacenarlo durante largo tiempo.
2. Saque el cono sensitivo del vial de transporte. Evite tocar la membrana sensitiva con el estampado "H" sobre ella.
3. Atornille firmemente con los dedos el cono en el vástago interno. 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 atornillando 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 7082 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 por el cuerpo. Suelte la tapa y verifique que el electrodo vuelva a su posición original. (Puede ayudar suavemente para que esto ocurra).



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 BNC (conector) 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 la semi celda de medición o el electrodo combinado 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 estabilice. Este valor debe ser más positivo que el anterior.

- Determine la diferencia entre los dos valores de mV.
- Un valor aceptable para esta pendiente es 26 ± 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 4104 o 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 4004

1. Seque el módulo y el mango del sensor.
2. Destornille el módulo sensitivo y reemplácelo por uno nuevo. (HI 4004-51).
3. Remoje el nuevo módulo en solución de calcio para acondicionarlo antes de la calibración.

Para HI 4104

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 destornille el módulo. Reemplácelo por uno nuevo. (HI 4104-51).
6. Arme nuevamente el electrodo (consulte la sección VII), y rellene con electrolito. Remoje la membrana nueva en solución de calcio sin ISA para acondicionar antes de calibrar.

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. Agregue HI 4004-00 para ajustar la fuerza iónica en una dosis de 2 ml por cada 100 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 leen directamente. En las regiones donde la calibración del electrodo se vuelve más lineal, se necesitan muchos más puntos de calibración; y se deberá repetir la calibración con mayor frecuencia.

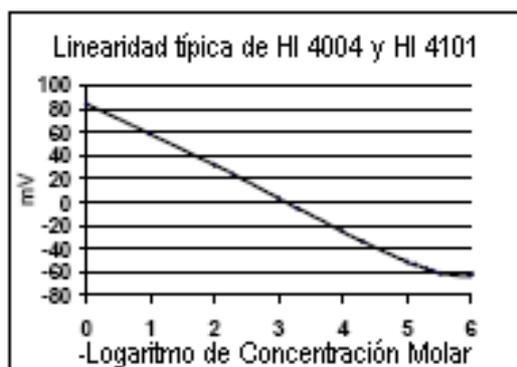
También se puede utilizar un medidor de pH/mV en el modo mV y papel semilogarítmico. Se mide, en el modo mV del medidor, dos o más estándares recién preparados que estén en el rango de medición de los desconocidos. Estos valores son trazados en el papel semilogarítmico y los puntos son conectados para 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:

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

- 1) Siga la Sección VI para preparar estándares y soluciones. Los estándares estiman el rango y llegan al rango de interés. Los estándares y las soluciones deben tener la misma temperatura.
- 2) Agregue 2 ml de HI 4004-00 a 100 ml de muestras y de estándares.
Ponga una barra de agitación y agite antes de tomar 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 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 Ca^{2+} . 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 (S), se deben 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 bastante el método.

Ejemplo:

Determinación de ion de calcio con adición conocida.

1. Coloque 50ml de muestra desconocida (V_{MUESTRA}) en un recipiente limpio con un(os) electrodo(s). Agregue a la muestra 1 ml de ISA y permita que se mezcle. Registre el mV 1.
2. Agregue 10 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 calcio que contiene la muestra original (C_{MUESTRA}), se puede determinar utilizando la ecuación que se expone más abajo.

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

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

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

XIII pH e Interferentes

Los electrodos de calcio HI 4004/ HI 4104 pueden operar sobre un rango de pH de 4 a 10. El electrodo responde

solamente a los iones libres de calcio. Los precipitados con oxalato, carbonato, fosfato y complejos con hidróxido, sulfato, y bicarbonato reducen el calcio que se puede medir en la solución. La utilización de Adición Conocida (sección XII) con reactivos acomplejantes y ajustes de pH puede permitir la medición de calcio total. 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 calcio puro sin ISA o HI 4004-45 para mejorar el funcionamiento.

XIV. Almacenamiento y cuidado de los electrodos HI 4004 y HI 4104

El sensor HI 4004 se puede almacenar en HI 4004-45 por cortos períodos de tiempo. Para almacenamiento por largo tiempo, destornille el módulo sensitivo del mango del sensor y guárdelo seco en el vial de transporte. El electrodo combinado modelo HI 4104 se puede dejar en HI 4004-45 durante cortos períodos de tiempo. Si el electrodo será utilizado con frecuencia y debe estar preparado para su uso, tome medidas para evitar que la solución de relleno se evapore. Llene a tope la solución de relleno, cambie el o'ring, ponga la tapa, y ubique el sensor en solución acondicionadora y de almacenamiento HI 4004-45. Guarde el electrodo en posición vertical. Antes de utilizarlo, vacíe la cámara del electrolito y rellene con una nueva solución de relleno HI 7082.

Para almacenamientos por largos períodos de tiempo, 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

	Multiplique por
Moles/l (M) Ca ²⁺ a ppm Ca ²⁺ (mg/l)	40.080
ppm (mg/l) a M (moles/l)	2,49x10 ⁻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.
