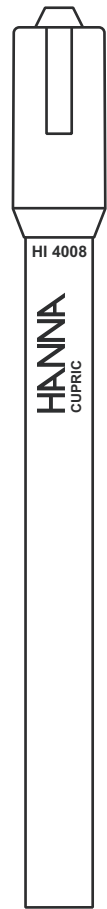
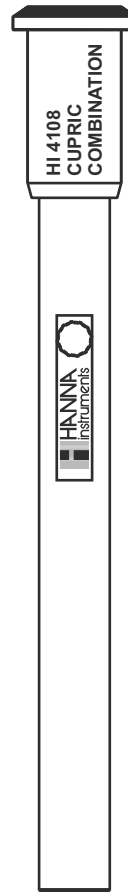


GARANTIA

Os eléctrodos de lões Específicos da Hanna Instruments possuem garantia para defeitos em materiais e manufactura durante 6 meses a partir da data de compra, desde que utilizados para a sua finalidade e mantidos de acordo com as instruções. Se não funcionam na primeira utilização, contacte imediatamente o seu revendedor. Danos devidos a acidentes, má utilização, má aplicação, padronização ou falta de manutenção prescrita, não são cobertos pela garantia.

A Hanna Instruments reserva-se o direito de modificar o desenho, construção ou aparência dos seus produtos sem aviso prévio.



Manual de Instruções

HI 4008

HI 4108

Eléctrodo de lões
Específicos de Cúprico

Meia-Célula
Combinado

HI 4008 Méia Célula de Cúprico

HI 4108 Eléctrodo Combinado de Cúprico

I. Introdução:

Os eléctrodos HI 4008 e HI 4108 da Hanna são eléctrodos de iões específicos, desenhados para a medição de iões de cúprico em soluções aquosas. O HI 4008 é um sensor de estado sólido de meia-célula, que requer uma referência separada. O HI 4108 é um eléctrodo de iões específicos combinado.

II. Especificações

Tipo: Eléctrodo de Estado Sólido com uma membrana de sulfito de prata/sulfito de cúprico.

Iões medidos: Cúprico (Cu^{2+})

Gama de medição: 0.1 M a 1×10^{-6} M
6355 a 0.065 ppm

Iões interferentes Prata e mercúrio devem estar ausentes. Qualquer ião que forme um sulfito mais insolúvel que sulfito de cúprico, interferirá com a resposta do eléctrodo. Entre estes incluem-se bismite (Bi^{3+}), ferro (Fe^{2+}), brometo (Br^-) e cloreto (Cl^-) se estão em altas concentrações. A exposição a longo termo neste ião, envenenará a superfície cúprica. A oxidação da superfície cúprica, também envenenará o eléctrodo.

Temperatura de funcionamento: 0-80°C

pH de funcionamento: 3 a 7 pH
(4-6 recomendado)

Dimensões: 12 mm (OD) X 120 mm inserção nominal

Ligação: BNC

XIII. pH

Os eléctrodos HI 4108 e HI 4008 podem ser utilizados em soluções com valores de pH entre 4 e 6. As amostras acima de pH 6, podem formar $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Ajuste estas amostras com ácido nítrico.

XIV. Armazenamento e Cuidados dos sensores HI 4008 e HI 4108

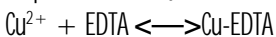
Os sensores HI 4008 e HI 4108 podem ser armazenados em padrões muito diluídos ($< 10^{-3}$ M) por breves períodos de tempo. O HI 4008 deve ser armazenado seco, com a sua tampa de protecção por longos períodos de tempo. Para armazenamento a longo termo do eléctrodo combinado HI 4108, drene e lave os saís com água destilada ou desionizada. Desaperte a tampa superior e mova a manga externa pelo cabo acima. Embrulhe a junção cerâmica na haste interna com Parafilm® ou outra película vedante. Coloque a tampa de protecção fornecida sobre a membrana seca e armazene na caixa de armazenamento original, fornecida com o eléctrodo.

XV. Tabelas de conversão para Cu^{2+}

Multiplique por

Moles/L (M) a ppm (mg/L)	6.354×10^4
ppm (mg/L) a M (moles/L)	1.574×10^{-4}

da piscina de medição.

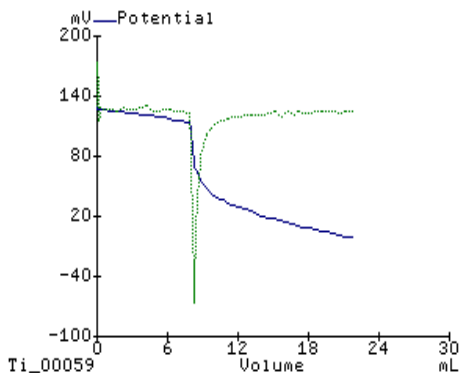


O EDTA reage com o ião cúprico, formando um complexo. O EDTA pode também reagir com um hospedeiro de outros metais. Trabalhando num pH entre 4 e 6 otimiza o pH do complexo Cu-EDTA, e também desencoraja a complexação com outros iões, que formam complexos estáveis num pH alto. Consulte um Tratado de Química Analítica para técnicas relativas ao seu interferente específico. O end point assume-se como estando na inflecção do mV versus curva de volume do titulante. As medições podem ser automatizadas utilizando o titulador da Hanna HI 901 ou tituladas manualmente.

Notas:

- A utilização de um padrão de ácido acético, pode aumentar a quebra do end point. Prepare o padrão diluindo ácido acético glacial (17.4 M) para 1M e ajuste para pH 4 com KOH. Adicione 1 parte de padrão a 10 partes de amostra.
- Sugere-se a adição de ISA (2 mL/100 mL amostra).
- O titulante EDTA deve ser 10X mais concentrado que a concentração Cúprica esperada.
- Metais competidores necessitarão de ser identificados e removidos ou mascarados.

Gráfico gerado no Titulador Hanna HI 901 durante titulação automática de ião de Cúprico usando HI 4108 como eléctrodo indicador.



III. Teoria de Funcionamento:

Os eléctrodos de Cúprico HI 4008 ou HI 4108 são aparelhos potenciométricos utilizados para a determinação rápida de iões livres de cúprico em amostras e como um detector para a titulação de cúprico com EDTA. Os sensores Cúprico, são “eléctrodos de terceiro tipo” pois detectam catiões que também formam sais de baixa solubilidade com aniões de sulfito, que também formam sais de baixa solubilidade, com prata.

O eléctrodo funciona como um sensor ou condutor iónico. O HI 4008 requer um eléctrodo de referência separado, para completar o seu circuito electrónico. O HI 4108 incorpora um eléctrodo de referência. A membrana misturada de sulfito de cúprico/ sulfito de prata produz uma alteração potencial, devido a alterações na actividade de iões cúpricos da amostra. Quando a força iónica da amostra é fixada pela adição de ISA, a voltagem é proporcional à concentração de iões de cúprico na solução e o eléctrodo segue a equação de Nernst.

$$E = E_a + 2.3 RT/nF \log A_{i_{ao}}$$

E = potencial observado

E_a = voltagens referência e fixas internamente

R = constante de gás (8.314 volt coulomb/K Mole)

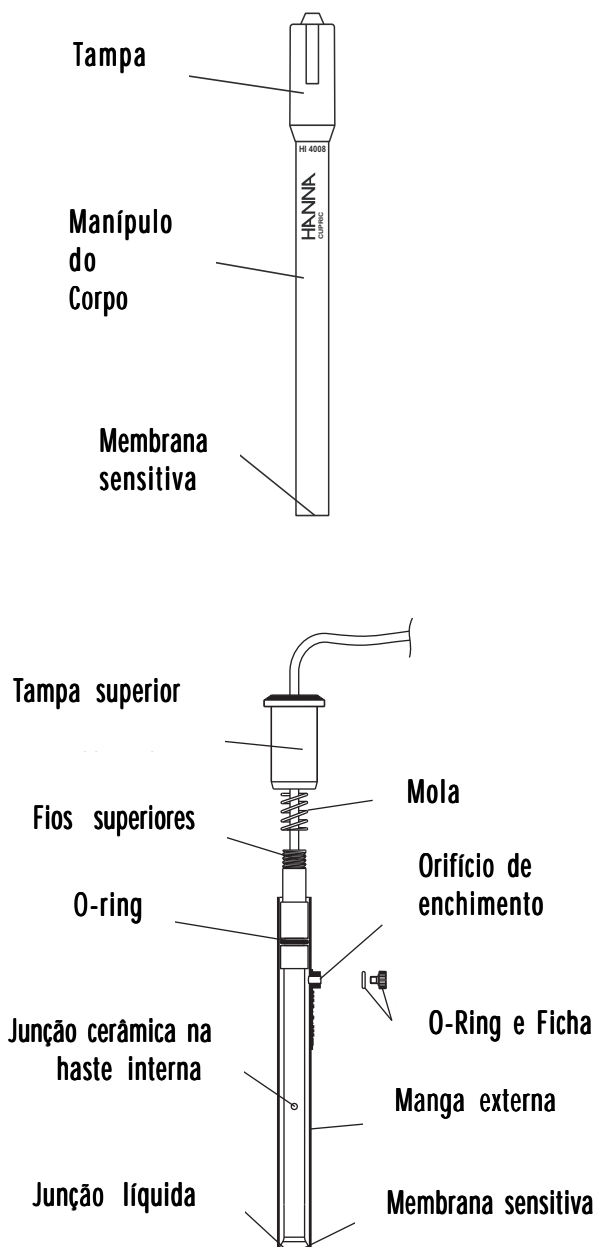
n = Carga no ião (2 +)

A_i = actividade de iões na amostra

T = temperatura absoluta em K

F = constante Faraday (9.648×10^4 coulomb/mole)

IV. Elementos do desenho dos eléctrodos HI 4008 e HI 4108



Esta técnica é denominada Adição Conhecida. O método pode usar um slope de sensor ideal, mas os slopes determinados actualmente na temperatura da medição devem ser usados, se conhecidos. O volume e a concentração do padrão adicionado, pode causar uma alteração de mV de pelo menos 8 mV. Este método é pré-programado com o medidor da Hanna HI 4222 pH/ISE/mV, o que simplifica muito o método. O método funciona bem para amostras com altas forças iónicas.

Exemplo: A determinação de ião cúprico em amostras com concentrações menores que $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ usando adição conhecida.

1. Uma amostra de 50 mL de concentração conhecida (V_{sample}) é colocada num copo plástico limpo com um sensor de cúprico com 1 mL de HI 4000-00 ISA ($V_{\text{ISA}=1} \text{ mL}$). O valor de mV estável (mV 1) é registado após a amostra ser misturada.
2. Adiciona-se 5 mL (V_{std}) de padrão 10^{-1} M (C_{std}) ao copo e o valor de mV aumenta na medida em que aumenta a concentração. ΔE é calculado como $mV_2 - mV_1$. A concentração cúprica desconhecida na amostra original (C_{sample}), pode então ser determinada pela seguinte equação.

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

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

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

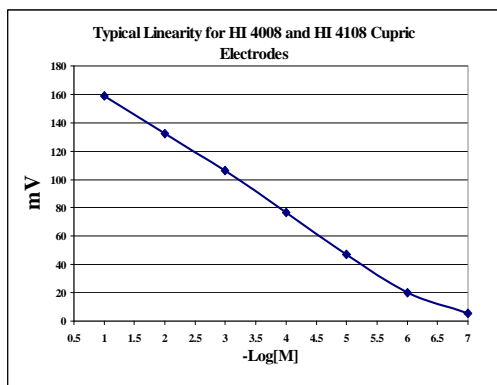
3. O procedimento pode ser repetido com a adição de um segundo padrão, para verificar o slope e funcionamento do método.

Titulação de cúprico

Um electrodo de cúprico pode ser usado como um indicador para seguir o progresso e detectar o endpoint de uma titulação de complexação de iões de cúprico com padrão EDTA. Durante a titulação, o sensor segue a diminuição da concentração de cúprico, enquanto são efectuadas pequenas adições de titulante EDTA. O ião cúprico reage com o EDTA e remove os iões livres

Procedimento

- 1) Siga as secções VIII e IX para preparar os sensores para a medição.
- 2) Siga a secção VI para preparar os padrões/soluções. Os padrões devem estar dentro da gama de interesse. Um mL HI 4000-00 ISA é adicionado a 100 mL de ambas as amostras e padrões. Adicione a barra de agitação e misture, antes de efectuar medições.
- 3) Siga a secção VII, Guia Geral, para otimizar a programação de teste.
- 4) Durante a calibração, é melhor iniciar primeiro com amostras de concentrações mais baixas. Aguarde por uma medição estável, antes de registar valores. Em concentrações mais baixas, são necessários equilíbrios mais longos.
- 5) Para prevenir o transporte e contaminação de amostras, enxague os sensores com água desionizada e seque cuidadosamente entre amostras.



XII. Outras técnicas de Medição

Adição conhecida (para Cu^{2+})

Uma concentração desconhecida pode ser determinada, adicionando uma quantidade conhecida (volume e concentração) de ião a um volume conhecido da amostra. Um valor mV é retirado antes e depois da adição de padrão, e usando a equação fornecida, a concentração desconhecida é encontrada.

V. Equipamento necessário:

- Electrodo de junção dupla da Hanna HI 5315, com solução de enchimento HI 7072, para o HI 4008.
- Medidor de pH/ISE/mV da Hanna HI 4222 ou outro medidor de iões ou pH/mV adequado. (Nota: papel milimétrico/linear é útil se não estiver disponível um medidor ISE (ião)).
- O agitador magnético da Hanna HI 180 ou equivalente com barras de agitação (HI 731320). (Nota: isole os copos do aquecimento do motor do agitador, colocando material isolante, como espuma ou cortiça entre eles).
- Suporte de electrodo da Hanna HI 76404, ou equivalente.
- Copos plásticos (HI 740036P) ou outro recipiente de medição adequado.

VI. Soluções Necessárias

Para Medições Cúpricas

0.1 M padrão cúprico, (500 mL)

HI 4008-01

ISA, (500 mL)

HI 4000-00

Para medições cúpricas directas - Usando pipetas volumétricas e utensílios de vidro, efectue diluições do HI 4008-01 para quebrar a concentração das amostras. Nota: padrão cúprico 0.1M é equivalente a 6355 ppm. Os padrões com concentrações $< 10^{-3}$ M (63.6 ppm) devem ser preparados diariamente. Armazene num frasco de plástico, bem fechado. Para 100 partes de padrão ou amostra, adicione 2 mL de ISA.

VII. Guia Geral

- As amostras concentradas ($> 0.10 \text{ M}$) devem ser diluídas antes da medição. Multiplique o resultado final pelo factor de diluição correspondente.
- Os padrões de calibração e soluções de amostras, devem estar à mesma temperatura.
- Para amostras com força iónica alta, use adição de padrões ou métodos de titulação.
- O agitador magnético pode gerar calor. Isole termicamente o copo, que contém padrão ou amostra, do agitador magnético, colocando cortiça ou outra folha isolante, entre o copo e o disco de agitação.
- Os padrões de calibração e soluções de amostra devem ser agitados à mesma taxa, usando barras de agitação TFE de tamanho idêntico.
- Enxague o par de eléctrodos com água destilada ou desionizada entre amostras e seque cuidadosamente com um atalhado absorvente descartável. Não esfregue os eléctrodos.
- Evite precipitação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ mantendo o pH entre 4 e 6.
- Pré-mergulhando a extremidade do sensor cúprico num padrão diluído, otimizará a resposta. Use concentrações a aproximadamente 10^{-3} M .
- A superfície da pastilha arranhada, corroída ou oxidada, pode causar deriva, uma perda de resposta de nível baixo, ou uma reprodutibilidade pobre. A resposta óptima pode ser restaurada, removendo a superfície danificada com a tira microabrasiva HI 4000-70. Use luvas para proteger a pele.
- Evite grandes alterações na temperatura (choque térmico), pois pode danificar o sensor.

- Se a membrana está danificada, a resposta torna-se extremamente lenta ou se o slope do eléctrodo diminui significativamente, e os procedimentos acima não ajudaram, o sensor (ou módulo) deve ser substituído.

XI. Medição e Calibração Directa

Este método é um procedimento simples para medir muitas amostras. Um medidor de leitura ISE directa (HI 4222 ou equivalente) determina a concentração do desconhecido por uma leitura directa, após calibrar o medidor com os padrões. O medidor é calibrado com um ou dois padrões acabados de fazer, na gama de medição linear dos desconhecidos. São adicionados 2 mL de ISA (HI 4000-00) a cada 100 mL de padrão ou amostra. Em regiões não lineares, são necessários mais padrões de calibração. Os desconhecidos são lidos directamente.

As amostras com concentração mais alta devem ser diluídas, para se encontrarem dentro da gama de funcionamento dos eléctrodos. O resultado final deve ser multiplicado pelo factor de diluição correspondente para determinar a actual concentração.

Pode ser utilizado um medidor de pH/mV no modo de mV, com papel milimétrico. Dois ou mais padrões acabados de fazer, que se encontram na gama de medição dos desconhecidos, são medidos em modo mV no medidor. Estes valores são impressos no papel milimétrico e os pontos são ligados, criando uma linha curva. Quando as amostras são medidas, os seus valores mV, são convertidos para a concentração, seguindo o mV para o eixo de concentração na impressão.

IX. Verificação Rápida do Slope do Electrodo

- Ligue os sensores ao medidor pH/mV/ISE.
- Coloque o medidor em modo mV.
- Coloque 100 mL de água desionizada num copo com barra de agitação e 2 mL de HI 4000-00 ISA. Adicione a barra de agitação e coloque-a no agitador magnético.
- Coloque os electrodos na amostra preparada.
- Adicione 1 mL de padrão HI 4008-01 (ou padrão .01 M ou .001 M por diluição) ao copo. Registe o valor de mV quando estável.
- Adicione mais 10 mL de padrão à solução HI 4008-01 (ou o mesmo padrão diluído) à solução. Registe o valor de mV quando a leitura estabilizou. Este valor deve ser menor que o anteriormente registado (mais negativo).
- Determine a diferença entre os dois valores mV. Um valor aceitável para este slope é $+27 \pm 4$ mV.

X. Acção correctiva

- Verifique se a tampa protectora foi removida (HI 4009).
- Verifique se a película plástica foi removida da haste interna (HI 4109).
- Verifique se os electrodos estão adequadamente ligados ao medidor e se o medidor está ligado.
- Verifique se o padrão foi correctamente armazenado. Volte a fazer os padrões, se necessário.
- Se o slope do sensor não se encontra na janela de slope sugerida, mergulhando o sensor num padrão, pode resolver o problema. (padrão $<10^{-3}$ M).
- Uma superfície sensitiva arranhada, corroída ou oxidada, pode ser polida com a tira de polimento HI 4000-70. Corte aproximadamente 2,5 cm da tira abrasiva. Use luvas de protecção. Molhe o lado fosco com água desionizada e coloque sobre a membrana danificada do electrodo. Coloque o seu polegar com luva contra a tira e rode para trás e para a frente, aplicando uma pressão leve. Continue a polir até estar satisfeito com a superfície. Se aparecerem depósitos escuros na tira de polimento, mova o papel ligeiramente e continue a polir.

- Podem-se formar bolhas de gás, da gaseificação da solução, devida à alteração da temperatura. Bata ligeiramente o corpo do sensor, para as desalojar da membrana sensitiva.

HI 4008

- Remova a tampa de protecção da ponteira do sensor.

HI 4108

- Remova o invólucro plástico de protecção que cobre a junção cerâmica, antes de montar o sensor pela primeira vez.
- Deve ser adicionada solução de enchimento referência HI 7072 diariamente, ao reservatório electrolítico, antes de utilização do electrodo.
- Durante a medição utilize sempre o electrodo, com o orifício de enchimento aberto.
- Durante a utilização normal, a solução de enchimento drenará lentamente pela punção da junção em cone, na parte inferior do electrodo. Perdas excessivas (> 4 cm em 24 horas) não são normais. Se isto ocorrer, verifique se a tampa está apertada e se o interface entre o cone interno e o corpo exterior não possuem detritos.
- Adicione solução de enchimento diariamente, para manter uma boa pressão. Para uma resposta óptima, este nível deve ser mantido e não permitir que desça mais do que 2-3 cm, abaixo do orifício de enchimento. A solução de enchimento deve cobrir a cerâmica, que se encontra na haste interna.
- Se ocorre uma medição errada, verifique se existe matéria estranha presa próximo do cone interno. Drene, limpe o cone exterior, enquanto pressiona a tampa, solte a tampa e volte a encher com solução de enchimento fresca.

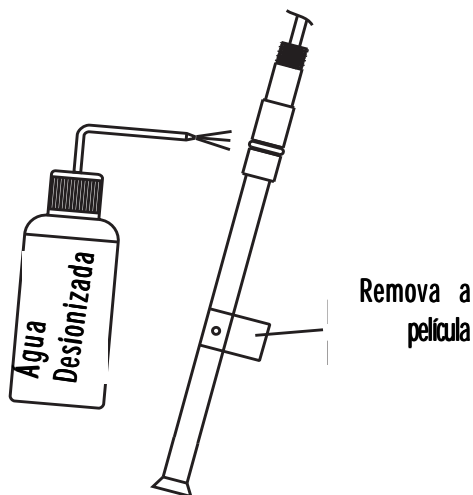
VIII. Preparação do eléctrodo

HI 4008

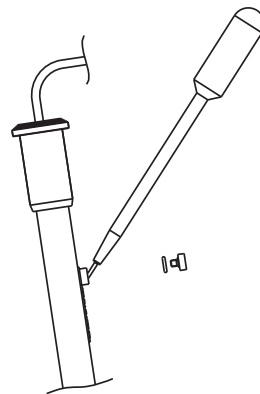
1. Remova a tampa de protecção da ponteira do sensor
2. Prepare o eléctrodo de referência, enchendo o reservatório electrolítico externo com HI 7072.
3. Coloque o sensor e eléctrodos de referência no suporte de eléctrodo e ligue os cabos de ligação ao medidor.

HI 4108

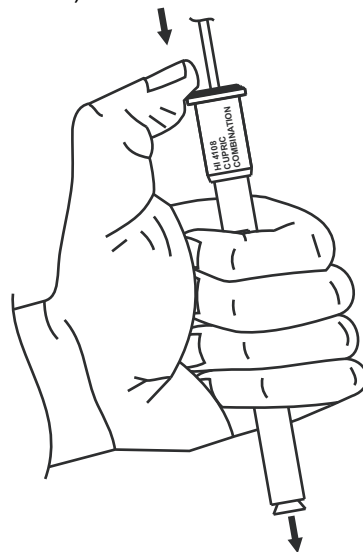
1. Retire a película que se encontra por cima da junção cerâmica, na haste interna e deite-a fora. Isto apenas se utiliza para transporte ou armazenamento a longo termo.
2. Enxague a haste interna com água desionizada, assegurando-se que molha o o-ring que se encontra na haste interna.



3. Volte a montar o eléctrodo, empurrando cuidadosamente o conjunto interior para dentro do corpo exterior, deslizando a mola pelo cabo, e apertando a tampa no seu local.
4. Remova a tampa do orifício de enchimento e o-ring, no tubo do orifício de enchimento.
5. Usando uma pipeta a conta-gotas fornecida, adicione algumas gotas de solução de enchimento HI 7072 ao eléctrodo, molhando o o-ring e lavando a câmara de solução de enchimento.



6. Segurando no corpo do eléctrodo, pressione cuidadosamente a tampa superior com o seu polegar. Isto permite que a solução de enchimento se drene do corpo. Solte a tampa e verifique se o eléctrodo volta à sua posição original (pode ter que intervir minimamente para que tal ocorra).



7. Aperte a tampa do eléctrodo ao corpo e encha o corpo do eléctrodo, até que o volume da solução de enchimento esteja mesmo abaixo do orifício de enchimento.
8. Coloque o eléctrodo num suporte de eléctrodo da Hanna HI 76404 (ou equivalente) e ligue a ficha ao medidor.