

### GARANTIA

Os eléctrodos de Iões 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.

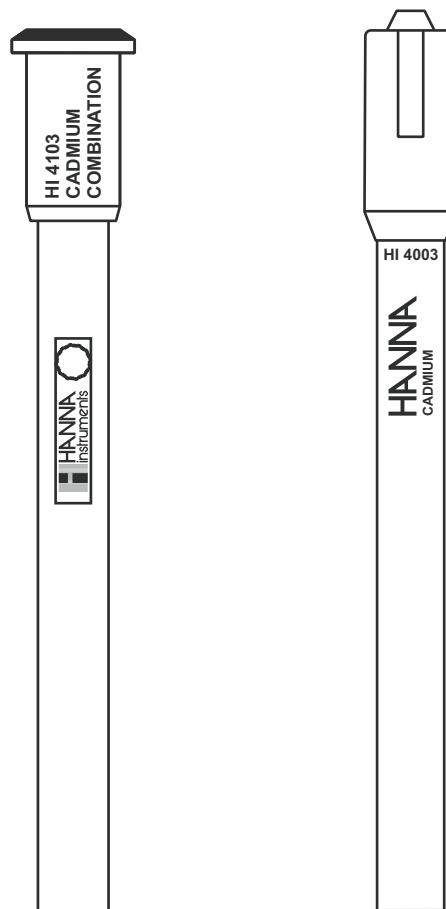
---

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

---



[www.hannacom.pt](http://www.hannacom.pt)



### Manual de Instruções

**HI 4003**

**HI 4103**

Eléctrodo de  
Iões Específicos de  
Cádmio

Meia-Célula  
Combinado



## **HI 4003 Meia-Célula de Cádmio** **HI 4103 Eléctrodo Combinado de Cádmio**

### **I. Introdução:**

Os eléctrodos de iões específicos da Hanna HI 4003 e HI 4103, foram desenhados para a medição de iões de cádmio, em soluções aquosas. O HI 4003 é um sensor de meia-célula de estado sólido que requer uma referência separada. O HI 4103, é um eléctrodo combinado de iões específicos.

### **II. Especificações**

Tipo:	Eléctrodo de Estado Sólido com membrana de sulfureto de cádmio/ prata.
Iões medidos:	Cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ )
Gama de medição:	0.1 M a $1 \times 10^{-7}$ M 11,200 a 0.01 ppm

Iões interferentes      Devem estar ausentes prata e mercúrio. Qualquer ião que forme um sulfureto mais insolúvel que o sulfureto de cádmio, interferirá com a resposta do eléctrodo. Nestes inclui-se chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ) e iões cúpricos ( $\text{Cu}^{2+}$ ). A oxidação da superfície de cádmio por iões férricos, ( $\text{Fe}^{3+}$ ) envenenará severamente o eléctrodo. Os iões que podem formar complexos com iões de cádmio reduzirão a concentração medida. Os exemplos incluem bromo, cloreto e EDTA.

Temperatura de funcionamento: 0-80°C

pH de funcionamento:      2 a 12 pH  
dependente da concentração  
(4.5-7.5 recomendado)

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

Ligação:      BNC

### **XIII. pH**

Os eléctrodos HI 4103 e HI 4003 podem ser utilizados em soluções, com valores entre 4.5 e 7.5 pH. As amostras acima de pH 7.5 podem formar  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ . Ajuste estas amostras, com ácido nítrico.

### **XIV. Armazenamento e Cuidados dos sensores HI 4003 e HI 4103**

Os sensores HI 4003 e HI 4103 podem ser armazenados em padrões muito diluídos ( $< 10^{-3}\text{M}$ ) por períodos curtos de tempo. Para períodos mais longos, o HI 4003 deve ser armazenado seco, com a sua tampa protectora. Para armazenamento a longo termo do modelo do eléctrodo combinado HI 4103, drene e lave os sais 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 outro selante. Coloque a tampa de protecção fornecida por cima da membrana seca e guarde na caixa de armazenamento, fornecida com o eléctrodo.

### **XV. Tabelas de Conversão para $\text{Cd}^{2+}$**

	<b>Multiplique</b>
Moles/Litro (M) para ppm (mg/L)	1.124 x $10^5$
ppm (mg/L) para M (Moles/Litro)	8.896 x $10^{-6}$



O EDTA reage com o ião de cádmio, formando um complexo. O EDTA também reage como hospedeiro de outros metais. Trabalhando num pH entre 4 e 6, optimiza o pH do complexo Cd-EDTA, e também desencoraja complexar com outros iões que formam complexos estáveis, em pH alto. Consulte um Tratado de Química Analítica, para técnicas relativas ao seu interferente específico. Assume-se que o end point se encontra na inflexão da curva de mV, versus volume de titulante. As medições podem ser automatizadas pela utilização do titulador da Hanna HI 901, ou tituladas manualmente.

Notas:

- Sugere-se adição de ISA (1 parte/50 partes de amostra).
- A utilização de um padrão de ácido acético, pode aumentar a falha do end point. Prepare o padrão, diluindo o ácido acético glacial (17.4M) para 1M e ajuste o pH 5 com KOH. Adicione 1 parte de padrão a 10 partes de amostra.
- O titulante EDTA deve ser 10X mais concentrado do que a concentração de cádmio esperada.
- Os metais concorrentes necessitarão de ser identificados e removidos, ou mascarados.

### III. Teoria de funcionamento:

Os eléctrodos de cádmio HI 4003 ou HI 4103, são aparelhos potenciométricos utilizados para a determinação rápida de iões de cádmio livres em amostras e como detector para a titulação de cádmio com EDTA. Os sensores de cádmio são “eléctrodos de tipo três”, pois detectam catiões que também formam sais de baixa solubilidade com prata.

O eléctrodo funciona como um sensor ou condutor iónico. O HI 4003 requer um eléctrodo referência separado, para completar o seu circuito electrónico. O HI 4103 incorpora um eléctrodo referência. A membrana misturada de sulfureto de cádmio/ sulfureto de prata, produz uma alteração potencial, devido a alterações na actividade de iões de cádmio da amostra. Quando a força iónica da amostra é fixada pela adição de ISA, a voltagem é proporcional à concentração de iões de cádmio na solução e o eléctrodo segue a equação de Nernst.

$$E = E_0 + 2.3 RT/nF \log A_{\text{ião}}$$

E = potencial observado

$E_0$  = voltagens referência e fixas internamente

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

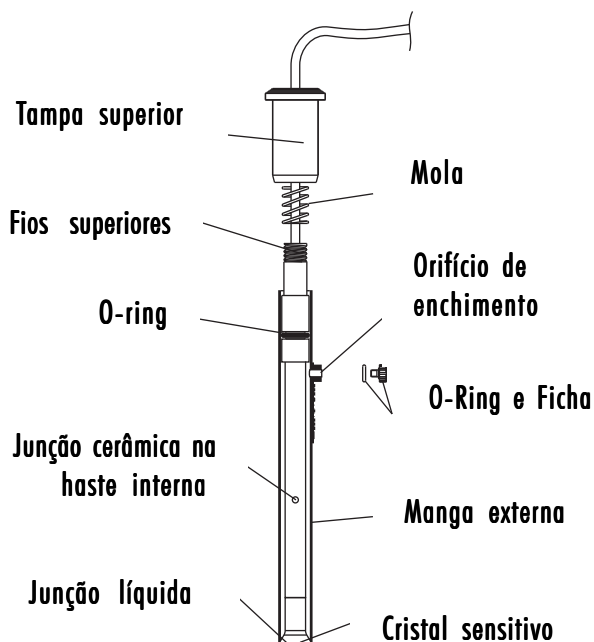
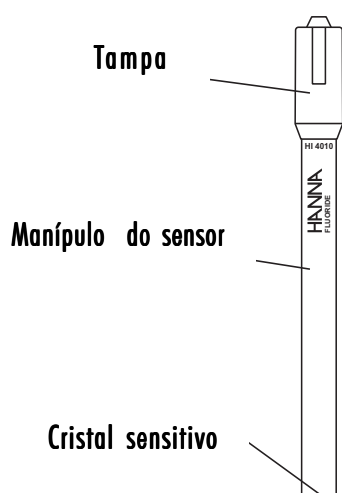
n = Carga no ião de cádmio (2+)

$A_i$  = actividade de iões na amostra

T = temperatura absoluta em K

F = constante Faraday ( $9.648 \times 10^4$  coulomb/mole)

#### IV. Elementos do desenho dos eléctrodos HI 4003 e HI 4103



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 iões em cádmio, com concentrações menores que  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ , usando uma adição conhecida.

1. Uma amostra de 50 mL de concentração conhecida ( $V_{\text{sample}}$ ) é colocada num copo plástico limpo, com um sensor de cádmio 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. É adicionado 5 mL ( $V_{\text{std}}$ ) de padrão de  $10^{-1} \text{ M}$  ( $C_{\text{std}}$ ) ao copo e o valor de mV aumenta à medida que aumenta a concentração.  $\Delta E$  é calculado como  $mV_2 - mV_1$ . A concentração de cádmio desconhecida na amostra original ( $C_{\text{sample}}$ ), pode ser determinada pela seguinte equação.

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

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

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

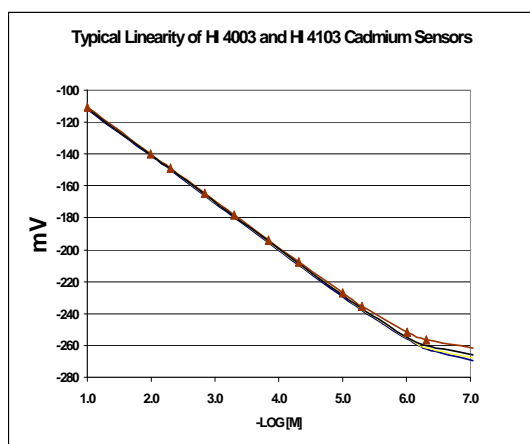
3. O procedimento pode ser repetido, com a adição de um segundo padrão, para verificar o slope e funcionamento do método.

#### Titulação de cádmio

Um eléctrodo de cádmio pode ser utilizado como indicador para seguir o progresso e detectar o endpoint de uma titulação de iões de cádmio, com padrão EDTA. Durante a titulação, o sensor segue a concentração de cádmio em diminuição, enquanto são feitas pequenas adições de titulante EDTA. O ião de cádmio reage com o EDTA e remove os iões livres da piscina de medição.

### 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. 2 mL de HI 4000-00 ISA são adicionados 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 Cd<sup>2+</sup>)

Uma concentração desconhecida pode ser determinada, adicionando uma quantidade conhecida (volume e concentração) de ião, a um volume conhecido da amostra. É tirado um valor mV antes e depois do padrão, e usando a equação fornecida, encontra-se a concentração desconhecida.

## **V. Equipamento necessário:**

- Eléctrodo de junção dupla da Hanna HI 5315 com solução de enchimento HI 7072, para utilização com a meia célula HI 4003.
- 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 eléctrodo da Hanna HI 76404, ou equivalente.
- Copos plásticos (HI 740036P), ou outro recipiente de medição adequado.

## **VI. Soluções necessárias**

### Para Medições de Cádmi

Padrão de cádmio 0.1 M, (500 mL) HI 4003-01  
ISA, (500 mL) HI 4000-00

Para medições directas de cádmio - Usando pipetas volumétricas e utensílios de vidro, faça diluições de HI 4003-01 para quebrar as concentrações das amostras. Nota: o padrão de cádmio de 0.1M é equivalente a 11,200 ppm. Os padrões com concentrações  $< 10^{-3}$  M (112 ppm) devem ser preparados diariamente. Armazene um frasco de plástico bem fechado. Para 100 partes de padrão ou amostra, adicione 2 partes de ISA.

Por favor note: os compostos de cádmio são tóxicos por ingestão, ou contacto com a pele. Tome as precauções necessárias.

## VII. Guias Gerais

- 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 as soluções de amostras devem ter a mesma força iónica.
- Para amostras de alta força iónica, use métodos de adição de padrão ou de titulação.
- Os padrões de calibração e soluções de amostras, devem estar à mesma temperatura.
- 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 os eléctrodos com água destilada ou desionizada entre amostras e seque cuidadosamente com um toalhete de laboratório ou outro absorvente descartável. Não esfregue os eléctrodos.
- Evite a precipitação de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  ou a interferência de ião de hidrogénio, mantendo o pH das amostras entre 4.5 e 7.5 pH. Use ácido nítrico ou hidróxido de sódio, para ajustar o pH.
- Pré-mergulhando a ponteira do sensor de cádmio num padrão diluído, otimizará a resposta. Use concentrações a aproximadamente  $10^{-3}\text{ M}$ .
- Pré-mergulhando a ponteira de cádmio numa solução redutora suave, como ácido ascórbico, durante alguns minutos pode ser útil quando a oxidação da superfície da membrana é um problema entre medições de amostra.
- 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. O pó de cádmio é tóxico.
- Evite grandes alterações na temperatura (choque térmico), pois pode danificar o sensor.

escuras na tira de polimento, mova o papel ligeiramente e continue a polir.

- 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. 2 mL de ISA (HI 4000-00) são adicionados a cada volume de 100 mL do padrão ou amostra. Em regiões não lineares, são necessários mais padrões de calibração. Os desconhecidos são lidos directamente. As amostras com concentração superior a 0.1 M, devem ser diluídas para estar dentro da gama de funcionamento dos eléctrodos. O resultado final deve ser multiplicado pelo factor de diluição correspondente, para determinar a concentração actual.

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 no agitador magnético.
- Coloque os electrodos numa amostra preparada.
- Adicione 1 mL do padrão HI 4003-01 (ou padrão .01 M ou .001 M por diluição) ao copo. Registe o mV, quando a leitura estabilizou.
- Adicione mais 10 mL de padrão HI 4003-01 (ou o mesmo padrão diluído) à solução. Registe o mV, quando a leitura estabilizar. Este valor deve ser mais positivo que o anteriormente anotado.
- Determine a diferença entre os dois valores mV. Um valor aceitável para este slope é  $+27 \pm 4$  mV, próximo de 25°C.

### **X. Acção correctiva**

- Verifique se a tampa protectora foi removida (HI 4003).
- Verifique se a película plástica foi removida da haste interna (HI 4103).
- 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 sensível 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 aparecem depósitos

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

#### HI 4003

- Remova a tampa de protecção da ponteira do sensor.

#### HI 4103

- 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 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 e volte a encher com solução fresca.

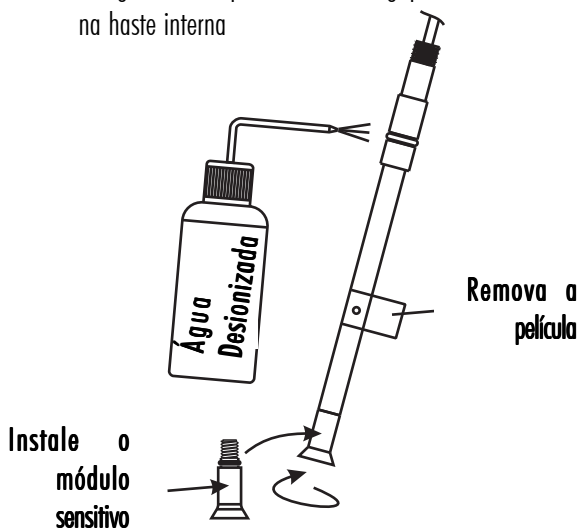
## VIII. Preparação do eléctrodo

### HI 4003

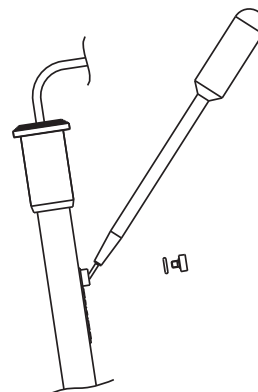
1. Remova a tampa de protecção da ponteira do sensor
2. Prepare o eléctrodo de referência, enchendo o reservatório electrolítico externo com HI 7072.
4. Coloque o sensor e eléctrodos de referência no suporte de eléctrodo e ligue os cabos de ligação ao medidor.

### HI 4103

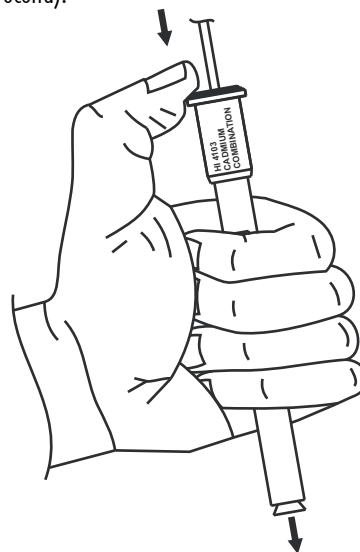
1. Retire a película que se encontra por cima da junção cerâmica na haste interna e deite-a fora. Isto apenas se utiliza para transporte ou armazenamento, a longo termo.
2. Enxague a haste interna com água desionizada, assegurando-se que molha o o-ring que se encontra na haste interna



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.
8. 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 Hanna HI 76404 (ou equivalente) e ligue a ficha ao medidor.