

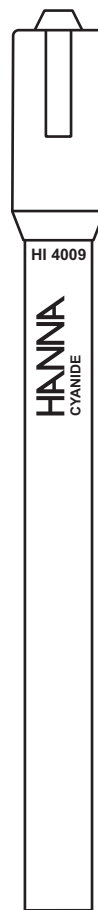
### GARANTIA

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 4009**

**HI 4109**

Eléctrodo de lões  
Específicos de Cianeto

Meia-Célula  
Combinado

## HI 4009 Meia-Célula de Cianeto

## HI 4109 Eléctrodo de Combinado de Cianeto

### I. Introdução:

O HI 4009 e o HI 4109 da Hanna são eléctrodos de iões específicos, desenhados para a medição de iões de cianeto em soluções aquosas. O HI 4009 é um sensor de estado sólido de meia-célula, que requer uma referência separada. O HI 4109 é um eléctrodo de iões específicos combinado.

### II. Especificações

Tipo:	Eléctrodo de Estado Sólido com uma pastilha de Haleto de Prata. Cianeto (CN <sup>-</sup> )
Iões medidos:	Cianeto (CN <sup>-</sup> )
Gama de medição:	10 <sup>-2</sup> M a 1X 10 <sup>-6</sup> M 260 a 0.26 ppm
Iões interferentes	Prata, Sulfitos e Mercúrio devem estar ausentes. O rácio de ião interferente para CN <sup>-</sup> deve ser menor que o rácio abaixo indicado: 1.0 para I <sup>-</sup> Iodeto 500 para Br <sup>-</sup> Brometo 500 para Cl <sup>-</sup> Cloreto
Temperatura de funcionamento:	0-80°C
pH de funcionamento:	11 a 14 pH (recomendado)
Dimensões:	12 mm (OD) X 120 mm inserção nominal

Ligação: BNC

#### AVISO:

O GÁS HCN É TÓXICO SE RESPIRADO, OU ABSORVIDO ATRAVÉS DA PELE. ACONSELHA-SE FORTEMENTE A UTILIZAÇÃO DE CAPUZ E VESTUÁRIO DE PROTECÇÃO. USE ISA PARA AJUSTAR O pH, ACIMA DE 11.

Armazene o eléctrodo desmontado e seco na caixa de armazenamento, fornecida com o eléctrodo.

### XV. Tabelas de Conversão

<u>Para CN<sup>-</sup></u> <u>por</u>	<u>Multiplique</u>
Moles/L (M) para ppm (mg/L)	2.602 x 10 <sup>4</sup>
ppm (mg/L) para M (moles/L)	3.843 x 10 <sup>-5</sup>

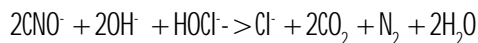
### XVI. Descarga de Cianetos

O Cianeto de Sódio é um veneno mortal e devem ser tomados cuidados extremos durante a sua utilização e na sua descarga, após utilização.

As soluções teste e padrões podem ser neutralizados antes de efectuar a descarga. Consulte o seu gestor de resíduos, para procedimentos exactos. O resumo do processo encontra-se abaixo.

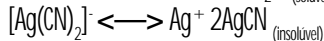
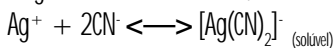
Precaução: As reacções de neutralização devem ser executadas sob capuz.

- 1) O cianeto é oxidado para cianato, num pH elevado. As medições de pH e ORP podem ajudar no progresso desta reacção.  
 $CN^- + OH^- + HOCl \rightarrow CNO^-$
- 2) O cianato é então oxidado para N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, que gaseifica como gases inofensivos. As medições de pH e ORP podem também ajudar neste passo.



## Titulação

Pode ser utilizado um eléctrodo de cianeto, como um indicador que segue o progresso e detecta o endpoint de uma titulação de CN<sup>-</sup> com padrão de nitrato de prata. Deve permitir o tempo suficiente para que os sais alális se redissolvam e para que o mV estabilize. O end point é alcançado quando ocorre a formação de precipitado de cianoargentato de prata insolúvel. O eléctrodo pode ser utilizado em amostras coloridas, ou amostras de força iónica alta ou variável para aumentar a precisão da determinação. Durante a titulação, o sensor segue a diminuição na concentração de Cianeto, enquanto são adicionadas pequenas quantidades de titulante de nitrato de prata. A prata reage com os iões de cianeto, formando um precipitado.



No end point estequiométrico, ocorre uma grande alteração no mV. Esta técnica pode ser útil para obter o valor actual de padrões de cianeto. As medições podem ser automatizadas pela utilização do Titulador Hanna HI 901 ou tituladas manualmente.

## **XIII. pH**

O HI 4109 e o HI 4009 podem ser utilizados em soluções com valores entre 11 e 13. As amostras que se encontram para além desta gama devem ser ajustadas.

## **XIV. Armazenamento e Cuidados dos sensores HI 4009 e HI 4109**

O sensor HI 4009 pode ser armazenado em padrões muito diluídos ( $< 10^{-3}\text{M}$ ) por breves períodos de tempo e deve ser armazenado com a tampa de protecção, quando não utilizado. O eléctrodo de combinação HI 4109 pode ser deixado em padrões diluídos ( $< 10^{-3}\text{M}$ ), durante curtos períodos de tempo.

Para armazenamento a longo tempo, o eléctrodo deve ser drenado e lavado de 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, sobre a membrana do sensor.

## **III. Teoria de Funcionamento:**

Os eléctrodos de Cianeto HI 4009 ou HI 4109 são aparelhos potenciométricos, utilizados para a determinação rápida de iões livres de Cianeto em efluentes, para banhos de níquelagem e como detector para titulação de cianeto, com nitrato de prata.

O eléctrodo funciona como um sensor ou condutor iónico. O HI 4009 requer um eléctrodo de referência separado, para completar o seu circuito electrónico. O HI 4109 incorpora um eléctrodo de referência. A pastilha de haleta de prata é praticamente insolúvel nas soluções de teste em medição e produz uma alteração potencial, devido a alterações na actividade de iões na amostra. Quando a força iónica da amostra é fixada pela adição de ISA, a voltagem é proporcional à concentração de iões de cianeto na solução e o eléctrodo segue a equação de Nernst.

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

E = potencial observado

$E_a$  = voltagens referência e fixas internamente

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

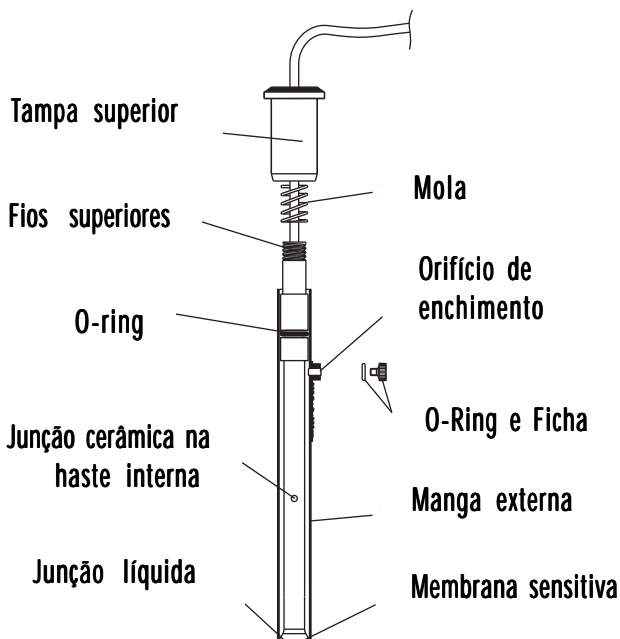
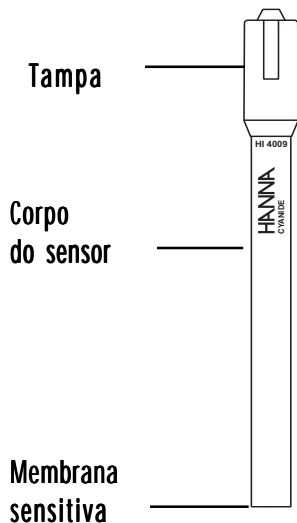
n = Carga no ião (1-)

$A_i$  = 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 4009 e HI 4109



#### XII. Outras técnicas de Medição

##### Adição conhecida (para CN)

Uma concentração desconhecida pode ser determinada, adicionando uma quantidade conhecida (volume e concentração) de ião a um volume conhecido da amostra. 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 30 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 de cianeto em amostras com concentrações menores que  $5 \times 10^{-4}$  M, usando adição conhecida.

1. Uma amostra de 50 mL de concentração conhecida ( $V_{\text{sample}}$ ) é colocada num copo plástico limpo com um sensor de cianeto. São adicionados 500 uL (0.5 mL) de HI 4001-00 ISA ( $V_{\text{ISA}}$ ) à amostra de 50 mL e misturados. O valor de mV estável (mV 1) é registado.
2. Adicione 10 mL ( $V_{\text{std}}$ ) de padrão  $10^{-2}$ M ( $C_{\text{std}}$ ) ao copo e o valor de mV diminui. A concentração de cianeto desconhecida na amostra original ( $C_{\text{sample}}$ ) pode ser determinada pela seguinte equação.

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

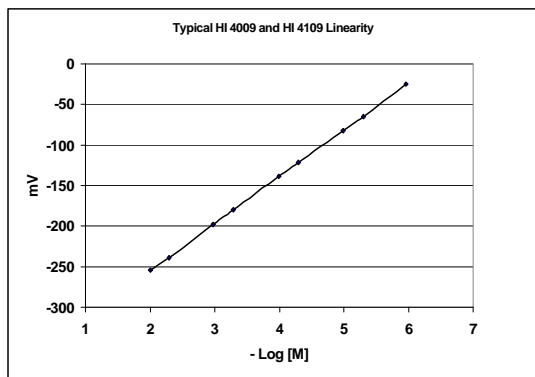
$$(V_{\text{sample}} + V_{\text{standard}} + V_{\text{ISA}}) = V_T$$

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

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

### 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 4001-00 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.



### **V. Equipamento necessário:**

- Electrodo de junção dupla da Hanna HI 5315, com solução de enchimento HI 7072, para o HI 4009.
- 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 de Cianeto**

ISA, 500 mL HI 4001-00

Padrões fornecidos pelo utilizador:

Nota: Estas soluções devem apenas ser utilizadas para fazer padrões mais diluídos. A superfície sensível será danificada, se mergulhada nesta concentração alta.

#### Solução Molar:

Solução 0.01M (1 Litro): A um tubo de ensaio com 1 litro de volume, adicione aproximadamente 300 mL de água desionizada e 10-mL de ajustador de força iónica HI 4001-00 (pH). Numa balança analítica equilibre o peso de 0.490g de sal seco de NaCN e transfira para o tubo de ensaio. Agite o conteúdo até dissolução. Adicione água desionizada até alcançar a marca calibrada de 1 litro no tubo de ensaio. Misture bem e guarde numa garrafa de plástico bem fechada.

#### Solução ppm:

Solução 1000 ppm (1 Litro): A um tubo de ensaio com 1 litro de volume, adicione aproximadamente 300 mL de água desionizada e 10-mL de ajustador de força iónica HI 4001-00 (pH). Numa balança analítica equilibre o peso de 1.88g de sal seco de NaCN e transfira para o tubo de ensaio. Agite o conteúdo até dissolução. Adicione água desionizada até alcançar a marca calibrada de 1 litro no tubo de ensaio. Misture bem e guarde numa garrafa de plástico bem fechada.

A utilização de pipetas volumétricas e utensílios de vidro faz com que as diluições quebrem a concentração das amostras. Armazene os padrões em garrafas de plástico. Os padrões com concentrações  $< 10^{-3}M$  devem ser preparados diariamente. Deve ser adicionado 1 mL de ISA Hanna e ajustador de pH (HI 4001-00) a cada 100 mL de amostra ou padrão.

## VII. Guia Geral

- Recomenda-se a utilização de capuz e vestuário de protecção. Use ISA para ajustar o pH acima de 11.
- Os padrões de calibração e as soluções de amostras devem ter a mesma força iónica. Deve ser adicionado ISA a ambos, padrão e amostra no mesmo rácio. A dose normal é 1 parte de ISA para 100 partes de padrão. .
- As amostras concentradas ( $> .005 M$ ) devem ser diluídas, antes da medição. Multiplique o resultado final pelo factor de diluição correspondente.
- Para amostras de alta força iónica, prepare os padrões com força iónica idêntica, aumentando a quantidade de ISA usada, ou use adição ou titulação do padrão.
- 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.
- Pré-mergulhando o sensor de iodeto num padrão diluído, otimizará a resposta. Use concentrações a aproximadamente  $10^{-3}M$  ou menos com adição de ISA.
- A superfície da pastilha arranhada, corroída ou oxidada pode causar deriva, uma perda de resposta de nível baixo, ou uma reprodutibilidade pobre.

- 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. É adicionado 1 mL de ISA (HI 4001-00) 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 os mV para o eixo de concentração na impressão.

## IX. Verificação Rápida do Slope do Electrodo

Recomenda-se a utilização de capuz e vestuário de protecção.

- 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.
- Coloque os electrodos na amostra preparada.
- Adicione 1 mL de padrão (quer M ou ppm) ao copo. Registe o valor de mV quando estável.
- Adicione mais 10 mL de padrão à solução. Registe o 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  $-56 \pm 4$  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.

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.
- 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 sensível.

### HI 4009

- Remova a tampa de protecção da ponteira do sensor.
- Prepare o electrodo de referência HI 5315, enchendo o reservatório do electrodo com solução de enchimento, HI 7072.
- Coloque o sensor e os electrodos de referência no suporte de electrodo e ligue os conectores do cabo ao medidor.

### HI 4109

- 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 e volte a encher com solução fresca.

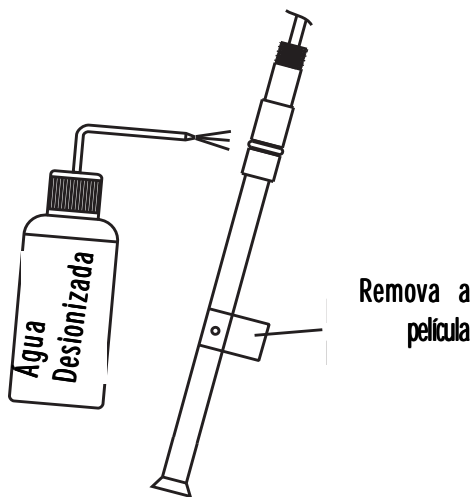
## VIII. Preparação do eléctrodo

### HI 4009

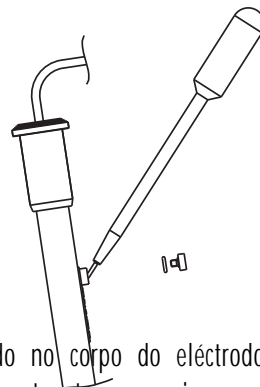
1. Remova a tampa de protecção da ponteira do sensor
2. Prepare o eléctrodo de referência, enchendo o reservatório electrolítico externo com HI 7072.
3. Coloque o sensor e eléctrodos de referência no suporte de eléctrodo e ligue os cabos de ligação ao medidor.

### HI 4109

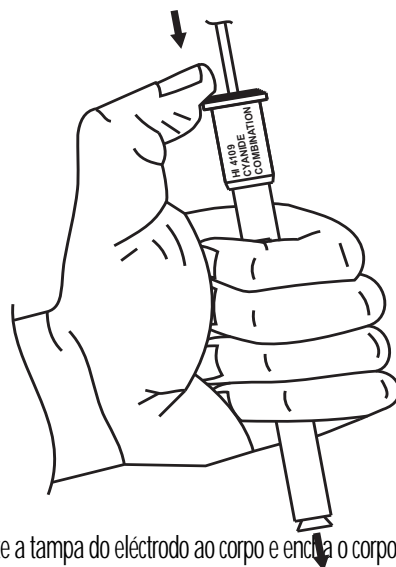
1. Retire a película que se encontra por cima da junção cerâmica, na haste interna e deite-a fora. Isto apenas se utiliza para transporte ou armazenamento a longo termo.
2. Enxague a haste interna com água desionizada, assegurando-se que molha o o-ring que se encontra na haste interna



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.