

Operating Instructions Manual d'instruction

Model 8004
Chloride Electrode

Modèle 8004
Electrode à Chlorure



ABB

The Company

We are an established world force in the design and manufacture of instrumentation for industrial process control, flow measurement, gas and liquid analysis and environmental applications.

As a part of ABB, a world leader in process automation technology, we offer customers application expertise, service and support worldwide.

We are committed to teamwork, high quality manufacturing, advanced technology and unrivalled service and support.

The quality, accuracy and performance of the Company's products result from over 100 years experience, combined with a continuous program of innovative design and development to incorporate the latest technology.

The NAMAS Calibration Laboratory (No. 0255) is just one of ten flow calibration plants operated by the Company, and is indicative of our dedication to quality and accuracy.

EN ISO 9001:2000



Cert. No. Q5907

EN 29001 (ISO 9001)



Lenno, Italy – Cert. No. 9/90A

Stonehouse, U.K.



Health and Safety

To ensure that our products are safe and without risk to health, the following points must be noted:

1. The relevant sections of these instructions must be read carefully before proceeding.
2. Warning labels on containers and packages must be observed.
3. Installation, operation, maintenance and servicing must only be carried out by suitably trained personnel and in accordance with the information given.
4. Normal safety precautions must be taken to avoid the possibility of an accident occurring when operating in conditions of high pressure and/or temperature.
5. Chemicals must be stored away from heat, protected from temperature extremes and powders kept dry. Normal safe handling procedures must be used.
6. When disposing of chemicals ensure that no two chemicals are mixed.

Safety advice concerning the use of the equipment described in this manual or any relevant hazard data sheets (where applicable) may be obtained from the Company address on the back cover, together with servicing and spares information.

Section	Page	Section	Page
1 INTRODUCTION	2	1 INTRODUCTION	10
2 GENERAL INFORMATION		2 INFORMATIONS GENERALES	
2.1 Requirements	3	2.1 Besoins en équipements	11
2.2 Storage	3	2.2 Conservation	11
2.3 Reactivation	3	2.3 Réactivation	11
2.4 Ionic Strength and pH Adjustment Buffer	3	2.4 Solution tampon d'ajustage de la force ionique et du pH	11
2.5 Temperature Effects	3	2.5 Effets de la température	11
3 GENERAL PROCEDURE		3 PROCEDURE GENERALE	
3.1 Calibration	4	3.1 Etalonnage	12
3.1.1 Concentration Measurements	4	3.1.1 Mesures de la concentration	12
3.1.2 Activity Measurements	5	3.1.2 Mesures de l'activité	13
3.2 Measurements	5	3.2 Mesures	13
4 ELECTRODE RESPONSE CHARACTERISTICS		4 CARACTERISTIQUES DE LA REPOSE DE L'ELECTRODE	
4.1 Theory of Operation	6	4.1 Théorie du fonctionnement	14
4.2 Interferences	6	4.2 Interférences	14
5 ELECTRODE MALFUNCTION	7	5 MAUVAIS FONCTIONNEMENT DE L'ELECTRODE	15
6 SPECIFICATION	8	6 SPECIFICATION	16
APPENDIX		ANNEXE	
A.1 Chloridising Procedure	8	A.1 Procédure de chloruration	17
A.1.1 Requirements	8	A.1.1 Besions en équipements	17
A.1.2 Cleaning	9	A.1.2 Nettoyage	17
A.1.3 Chloridisation	9	A.1.3 Chloruration	17
REFERENCES	9	REFERENCES	18

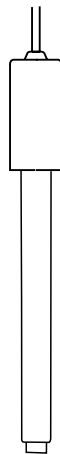
1 INTRODUCTION

The Chloride Electrode Kit, Model 8004-2, is part of the range of analytical sensors made by ABB Instrumentaion. The chloride electrode senses the activity, and hence the concentration, of chloride ions in samples. The contents of the kit which includes both the chloride electrode and a mercury/mercurous sulphate reference electrode, may be used in conjunction with a laboratory, industrial or portable pH meter for the analysis of many different types of sample including boiler waters, natural waters and some pharmaceutical products. When used with the Model 7046 pH meter, the concentration of chloride ions in a sample may be read directly from the meter scale, thus eliminating the need for a calibration graph.

The two electrodes may be used either for measurements of discrete samples in beakers or, if the electrodes are included in a monitor, for the continuous analysis of a sample stream. The chloride electrode has a sensing tip consisting of a silver billet electrolytically coated with silver chloride. The billet is mounted in a chemically resistant high density polythene body. When the chloride coating in the billet is exhausted, it may be renewed as described later.

These electrodes (see Fig. 1.1) are available in three styles:

- White Cap
- Red Cap
- Red Cap detachable cable



A – White Cap Type



Fixed Cable & Detachable Cable

B – Red Cap Type

Fig. 1.1 Model 8004 Chloride Electrode

2.1 Requirements

The following equipment will be required for chloride measurements in the laboratory:

- Chloride electrode (supplied in the kit).
- Mercury/mercurous sulphate reference electrode - Part No. 1433-210 or 1370 - 230 (supplied in the kit).
- Expanded scale pH meter, e.g. Models 7045 or 7046.
- Ionic strength and pH adjustment buffer.
- Standard solutions for calibration.

2.2 Storage

The chloride electrode should be stored dry with the protective shield over the chloridised silver billet. Soaking before use is not required.

The reference electrode may be stored for short periods with the end in a beaker of distilled or de-ionised water. It should be ensured, as always, that the level of the 1M Na₂SO₄ filling solution is well above the bottom of the internal element and also above the level of liquid in the beaker. For long-term storage, refit the rubber teat partly filled with the filling solution.

2.3 Reactivation

After some time, depending on the conditions of use, the response of the chloride electrode may become sluggish or irreproducible. This may either be due to poisoning of the electrode surface with interferences such as sulphide or due to dissolution of the coating of silver chloride from the billet. In some circumstances, also, the coating may become patchy or flake off. In all cases the original performance of the electrode may be restored by cleaning off the surface of the silver and rechloridising; instructions for performing these operations are given in the Appendix.

2.4 Ionic Strength and pH Adjustment Buffer

The chloride electrode senses the activity of chloride ions in a sample: in order to measure the concentration of chloride ions it is therefore necessary to stabilise their activity coefficient. The addition of an ionic strength and pH adjustment buffer helps to achieve this and also ensures that the sample pH is within the optimum range for measurement. A suitable buffer for these purposes consists of 0.5M ammonium acetate + 0.5M acetic acid: one volume of this buffer is added to every ten volumes of sample or standard.

2.5 Temperature Effects

Since the potentials of both the chloride electrode and the reference electrode are affected by changes in temperature, standards and samples should be close to the same temperature. For the chloride electrode, a temperature change alters both the slope factor (2.3RT)/F and the solubility product of the silver chloride, K_{SO}(AgCl) (equations 3 and 4 in the theoretical section). As the temperature increases, the limit of detection of the electrode, which may be expressed as K_{SO}(AgCl) also increases. Values of the slope factor and approximate values of the solubility product of silver chloride (reference 2) are given in Table 2.1.

°C	$\left(\frac{2.3RT}{F}\right)$ mV	K _{SO} (AgCl)/mol ² l ⁻²
0	54.20	-
10	56.18	4 x 10 ⁻¹¹
20	58.17	1.5 x 10 ⁻¹⁰
25	59.16	2.2 x 10 ⁻¹⁰
30	60.15	3.2 x 10 ⁻¹⁰
40	62.13	6.6 x 10 ⁻¹⁰
50	64.12	1.3 x 10 ⁻⁹
75	69.08	6.1 x 10 ⁻⁹
100	74.04	2 x 10 ⁻⁸

Table 2.1

3 GENERAL PROCEDURE

The protective shield should be removed from the sensing tip of the chloride electrode and the teat from the reference electrode before use.

3.1 Calibration

3.1.1 Concentration measurements

Before making measurements in samples, the chloride electrode should first be calibrated in standard chloride solutions. The concentrations of these standard solutions should be chosen so that they bracket the expected range of concentration of chloride in the samples. The solutions may be prepared by serial dilution of a stock standard solution of a pure, neutral salt containing chloride, such as sodium chloride. Solutions more dilute than 10^{-4}M should be prepared immediately before use.

After preparation of these standards, a measured volume of each is transferred to a beaker and buffer added (see previous section) to control the pH and fix the ionic strength.

The ratio of sample volume to buffer volume should be constant for all standards and samples. Starting with the most dilute chloride standard, the treated solution is stirred using a magnetic stirrer and the potential of the chloride electrode with respect to the reference electrode, measured with an expanded scale pH meter after it has been allowed to reach equilibrium. The meter should be used either on the expanded mV ranges or on a direct reading concentration range with the function switch set to 'monovalent anion'.

Between readings the electrodes should be rinsed with distilled water or, preferable, rinsed in a portion of the

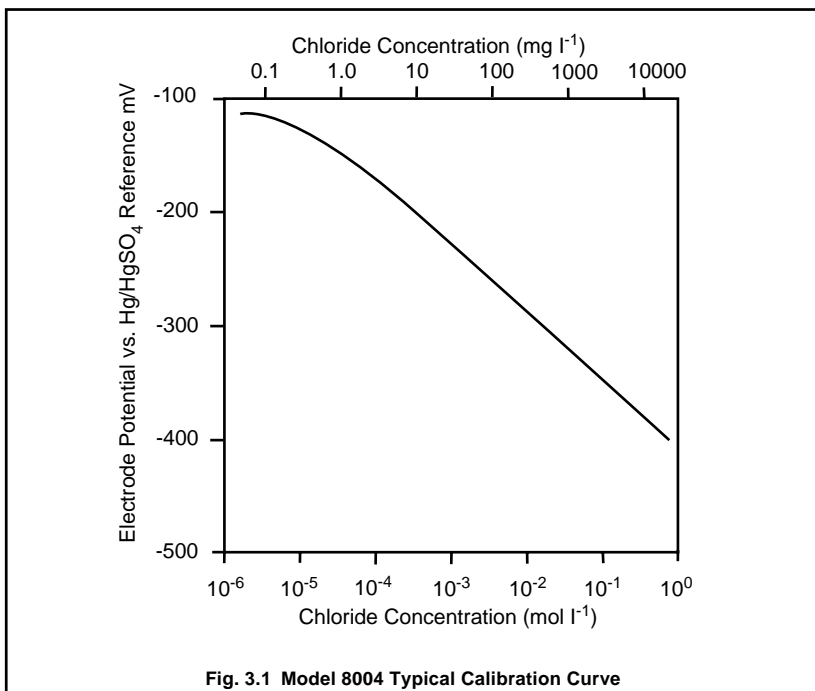


Fig. 3.1 Model 8004 Typical Calibration Curve

subsequent standard. From the readings in the standards either a calibration graph may be constructed or the pH meter scale may be calibrated in concentration units as detailed in the pH meter instruction manual.

The calibration should be repeated daily and a calibration check with a single standard is advisable every two or three hours.

3.1.2 Activity Measurements (Fig. 3.1)

The electrode pair may also be calibrated in activity standards but it is then not possible to use pre treatment reagents to fix the pH as these alter the ionic strength, and hence the activity coefficient of the chloride ions.

The calibration should again be carried out in stirred standards in order of increasing activity and the meter readings may either be used to construct a calibration graph or calibrate a meter scale directly.

Information on the chloride ion activity of various solutions and a dissolution of relevant theory is given in reference 3.

3.2 Measurements

The samples for measurement should be treated as similarly as possible to the standards. A measured volume of the sample is transferred to a beaker and pre treated with a measured volume of the buffer. The mixture is stirred and the electrodes are immersed in it. After the electrode reading has stabilised, the chloride concentration in the sample may be read directly from the calibration graph or from the meter scale.

To minimise errors, the temperature of the samples and standards should be as similar as possible, preferable within 1°C. Both electrodes will drift unless at thermal equilibrium.

4 ELECTRODE RESPONSE CHARACTERISTICS

4.1 Theory of operation

The sensing tip of the chloride electrode consists of a silver billet electrolytically coated with a layer of silver chloride: the chloride may be described electrochemically as an electrode of the second kind. The electrode responds to both silver ions and chloride ions. The potential of the silver billet, as measured against a reference electrode in a solution containing silver ions is given by the equation:

$$E = E' + \frac{2.3RT}{F} \log_{10} a_{Ag^+} \quad \dots(1)$$

where:

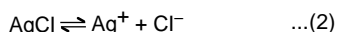
E is the measured electrode potential.

E' is the standard potential of silver electrode plus the reference electrode potential

$2.3RT/F$ is the Nernstian slope factor, involving the thermo-dynamic temperature, T

a_{Ag^+} is the activity of silver ions at the electrode surface.

In samples containing chloride ions, the equilibrium electrode potential is set by the equilibrium activity of silver ions generated at the electrode surface by dissolution of the silver chloride, according to the reaction:



This silver ion activity is given by:

$$a_{Ag^+} = K_{SO}(AgCl)/a_{Cl^-} \quad \dots(3)$$

where:

$K_{SO}(AgCl)$ is the solubility product of the silver chloride

a_{Cl^-} is the activity of chloride ions in the sample

Substitution of equation 3 with equation 1 leads to the equation representing the response of the electrode to the chloride ions:

$$E = E'' - \frac{2.3RT}{F} \log_{10} a_{Cl^-} \quad \dots(4)$$

Thus the electrode potential is proportional to the logarithm of the chloride ion activity in samples.

A more thorough treatment, enabling prediction of the response of the electrode near the limit of detection, is given in reference 1.

The activity of chloride ions, a_{Cl^-} , is related to their concentration by $[Cl^-]$, by the chloride ion activity coefficient, γ_{Cl^-} ,

as follows:

$$a_{Cl^-} = \gamma_{Cl^-}[Cl^-] \quad \dots(5)$$

The activity coefficient will remain virtually constant if the ionic strength is held constant. In practice this is usually achieved by adding a constant level of background electrolyte to all standards and samples.

Thus if γ_{Cl^-} in equation (5) is constant, equation (4) becomes:

$$E = E_C - \frac{2.3RT}{F} \log_{10} [Cl^-] \quad \dots(6)$$

4.2 Interferences

The chloride electrode suffers interference when species which form insoluble silver salts or very stable silver compounds are present in the samples at sufficiently high levels to disturb the surface equilibrium: when such interference occurs, the electrode indicates an erroneously high chloride concentration and may give an unsteady reading. The electrode also responds to redox reagents, and hence the presence of strong oxidants or reductants cannot be tolerated. Moreover the electrode should not be used in the presence of acids strong enough to dissolve the silver.

5 ELECTRODE MALFUNCTION

The following table may assist in correcting some of the most commonly occurring faults:

Sympton	Fault	Remedy
Sluggish response or drift	Silver billet poisoned or silver chloride dissolved or flaked off	Rechloridise the silver billet
	Liquid junction of reference electrode partially blocked	Clean junction in solvent for probable contaminant
	Changes in sample temperature	Thermostat samples
	Insufficient stirring of samples	Stir samples faster
No response (no movement of meter indicator)	pH meter not working	Check mains connections, etc (consult instruction manual)
Erratic response (meter indicator shows wildly varying readings)	Poor connection in chloride electrode plug	Refit and check plug
	Liquid junction of reference electrode blocked	Clean junction in solvent for probable contaminant
	Plug of either electrode making poor connection to meter	Check connections
Inaccurate stable reading	Standards inaccurate	Remake standards
	Samples contain substantially different ionic strength to standards	Make standards up in model samples
	Chloride contamination in the buffer (readings high)	Check chloride concentration in pure buffer with the electrode - remake buffer

Table 5.1 Common Faults

6 SPECIFICATION

Concentration Ranges at 25°C

Nernstian range 1M to 10⁻⁴M

Limit of detection 10⁻⁵M (measurements below 10⁻⁴M require considerable care; with such care the electrode may be used even down to 3 x 10⁻⁶M, 0.1mg l⁻¹ – reference 1).

Temperature Range

0 to 100°C (dependant on reference type).

pH Range

2 to 11 (higher pHs may be tolerated at high Cl⁻ concentrations – see 'Interferences').

Temperature Coefficient

Cl⁻ electrode + 0.21mV K⁻¹

Hg/Hg₂SO₄ reference electrode + 0.13mV K⁻¹.

Dimensions

	White Cap	Red Cap
--	-----------	---------

Overall length	138mm	165mm
Stem length	105mm	120mm
Stem diameter	12mm	12mm
Cap diameter	16.2mm	15mm
Lead length	1m	1m

Stem Material

High density polythene

Interferences:

Br ⁻	K _{ClBr}	= 3 x 10 ²
SCN ⁻	K _{ClSCN}	= 2 x 10 ²
I ⁻	K _{ClI}	= 2 x 10 ⁶
OH ⁻	K _{ClOH}	= 1 x 10 ²
CN ⁻ , S ²⁻		interfere strongly
S ₂ O ₃ ²⁻		interferes
NH ₃		interferes when present in large excess over Cl ⁻

k values are selectivity coefficients measured at 25°C. An error of approximately 5% is produced in the measured value of chloride ion concentration when the ratio interferent : [Cl⁻] is 0.05/k. The interference by OH⁻ limits the pH range in which the chloride electrode will respond satisfactorily.

APPENDIX

A.1 Chloridising Procedure

A.1.1. Requirements

Note. Do not use acid preserved with mercuric ions

Caution. Strong ammonia solutions and strong nitric acid are both very poisonous and corrosive. Care should be taken not to inhale the fumes of either or to get any on skin or clothing. Any slight spillage on skin, clothing or working surfaces should be washed away with plenty of water.

1) Chemicals

- Plating solution
Hydrochloric acid, 0.1M (500ml)
- Cleaning solutions
Ammonia solution 50% (250ml)

To prepare, dilute 125ml A.R. concentrated ammonia solution s.g. 0.88, with 125ml distilled water and stir.

Nitric acid, 50% (250ml)

To prepare, cautiously pour 125ml A.R. concentrated nitric acid, s.g. 1.42, into 125ml distilled water, stirring continuously. Allow to cool before use.

2) Hardware

Constant current supply, 2mA d.c. output.

Silver wire (as working electrode)

1 Beaker.

A.1.2 Cleaning

Clean the silver billet by immersing the end of the electrode in the ammonia solution for about 1 minute. The ammonia solution should cover all the billet and a short length of the white plastic body. Rinse the electrode with distilled water. Immerse the end of the electrode to the same depth as before in the 50% nitric acid (CAUTION) until the colour of the silver is an even white (this usually takes about 1 minute). Repeat the process if uneven in colour. Rinse the electrode with distilled water and immediately transfer to the plating solution.

A.1.3 Chloridisation

Plug the electrode to be chloridised into the negative terminal of the current supply. the electrode should be immersed in the plating solution so that it covers all the exposed silver and a short length of the white plastic body. Put a silver working electrode in the beaker as far from the other electrode as possible and join a lead from this to the positive terminal of the constant current supply. Pass a current of 2mA for 30 seconds. Switch off the current and lightly tap the electrode to dislodge all the bubbles on the billet. Reverse the polarity of the current supply and pass the same current as before for 20 minutes. A more even coating may be obtained by employing moderate stirring.

Rinse the electrode with distilled water and dry with a paper tissue.

1. Torrance, K, Analyst, 99, (1974), 203.
2. Sillen, L.G. and Martell, A.E. 'Stability Constants' Spec. Publ. No. 17, The Chemical Society, London (1974).
3. Robinson, R.A. and Stokes, R.H. 'Electrolyte Solutions' 2nd Edn. revised. Butterworths, London (1965).

1 INTRODUCTION

Le kit de l'électrode au chlorure de modèle 8004-2 fait partie intégrante d'une gamme de détecteurs analytiques fabriqués par ABB Instrumentation. L'électrode au chlorure détecte l'activité, et de là la concentration des ions de chlorure présents dans les échantillons. Le contenu du kit, qui comprend à la fois l'électrode au chlorure et une électrode de référence au sulfate de mercure/mercureux, peut être utilisé en association avec un indicateur de pH de laboratoire ou industriel portable pour l'analyse de nombreux types différents d'échantillons, dont les eaux de chaudières, les eaux naturelles et certains produits pharmaceutiques. Lorsqu'il est utilisé en association avec l'indicateur de pH de modèle 7046, la concentration des ions de chlorure dans un échantillon peut être lue directement sur la graduation de l'indicateur, ce qui évite d'avoir à tracer un graphique d'étalonnage.

Les deux électrodes peuvent être utilisées soit pour les mesures d'échantillons discrets dans des béchers soit, si les électrodes se trouvent dans un moniteur, pour l'analyse continue d'une série d'échantillons. L'électrode au chlorure est dotée d'une extrémité de détection consistant en un bloc d'argent recouvert électroniquement de chlorure d'argent. Le bloc est monté dans un corps de polythène de haute densité, résistant aux produits chimiques. Une fois le chlorure recouvrant le bloc épuisé, il peut être renouvelé comme décrit plus tard.

Ces électrodes (voir Fig. 1.1) sont disponibles sous trois styles:

- Avec un capuchon blanc
- Avec un capuchon rouge
- Avec un capuchon rouge et un câble détachable



A - Type à capuchon blanc



**Câble fixe &
Câble détachable**

B - Type à capuchon rouge

**Fig. 1.1 Electrode au chlorure de
modèle 8004**

2.1 Besoins En Equipements

Les équipements suivants seront nécessaires pour les mesures du chlorure effectuées en laboratoire :

- Electrode au chlorure (fournie dans le kit).
- Electrode de référence au sulfate de mercure/mercureux - Référence 1433-210 ou 1370-230 (fournie dans le kit).
- Indicateur de pH à échelle élargie, pour les modèles 7045 ou 7046 par exemple.
- Tampon d'ajustage du pH et de la force ionique.
- Solutions étalons pour l'étalonnage.

2.2 Conservation

L'électrode au chlorure doit être conservée à sec avec le blindage de protection par dessus le bloc d'argent chloré. Un trempage avant l'utilisation n'est pas nécessaire.

L'électrode de référence peut être conservée pendant de courtes périodes de temps avec son extrémité dans un bécher d'eau distillée ou désionisée. Comme toujours, on devra s'assurer que le taux de solution de remplissage $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ 1M se situe bien au-dessus de la partie inférieure de l'élément interne et également bien au-dessus du niveau de liquide dans le bécher. Pour une conservation à long terme, remettre la téton de caoutchouc partiellement rempli de la solution de remplissage en place.

°C	$\left(\frac{2.3RT}{F}\right)$ mV	$K_{\text{SO}}(\text{AgCl})/\text{mol}^2\text{F}^{-2}$
0	54.20	-
10	56.18	4×10^{-11}
20	58.17	1.5×10^{-10}
25	59.16	2.2×10^{-10}
30	60.15	3.2×10^{-10}
40	62.13	6.6×10^{-10}
50	64.12	1.3×10^{-9}
75	69.08	6.1×10^{-9}
100	74.04	2×10^{-8}

Tableau. 2.1

2.3 Réactivation

Après un certain temps, en fonction des conditions d'utilisation, la réponse de l'électrode au chlorure peut devenir lente ou non reproductible. Ceci peut être redevable à la contamination de la surface de l'électrode par des interférents tels que le sulfite ou en raison de la dissolution de l'enrobage de chlorure d'argent par le bloc. Dans certaines circonstances, son revêtement peut également devenir inégal ou s'écailler. Dans tous les cas, les performances d'origine de l'électrode peuvent être rétablies par le nettoyage de la surface de l'argent et par une rechloruration; les instructions à suivre pour exécuter ces opérations sont données dans l'Annexe.

2.4 Solution Tampon D'ajustage de la Force Ionique et du pH

L'électrode au chlorure détecte l'activité des ions de chlorure d'un échantillon : pour mesurer la concentration des ions de chlorure, il est par conséquent nécessaire de stabiliser leur coefficient d'activité. L'addition d'une solution tampon d'ajustement de la force ionique et du pH permet de le réaliser et garantit également que le pH de l'échantillon se maintient dans le champ de mesure optimal. Une solution tampon adéquate à ces fins consiste en acétate d'ammonium 0,5 M + acide acétique 0,5 M : un volume de cette solution tampon est ajouté à tous les 10 volumes d'échantillon ou d'étalon.

2.5 Effets de la Température

Comme les potentiels de l'électrode au chlorure et de l'électrode de référence sont affectés par les changements de température, la température des étalons et des échantillons doit être proche. En ce qui concerne l'électrode au chlorure, un changement de température modifie à la fois le facteur de pente $(2,3 \text{ RT})/F$ et le produit de solubilité du chlorure d'argent, $K_{\text{SO}}(\text{AgCl})$ (équations 3 et 4 de la section théorique). A mesure que la température augmente, la limite de détection de l'électrode, qui peut être exprimée sous forme de $K_{\text{SO}}(\text{AgCl})$ augmente également. Les valeurs du facteur de pente et les valeurs approximatives du produit de solubilité du chlorure d'argent (référence 2) sont données au Tableau 2.1.

3 PROCEDURE GENERALE

Le couvercle de protection devra être retiré de l'extrémité de détection de l'électrode au chlorure et le téton de l'électrode de référence avant l'utilisation.

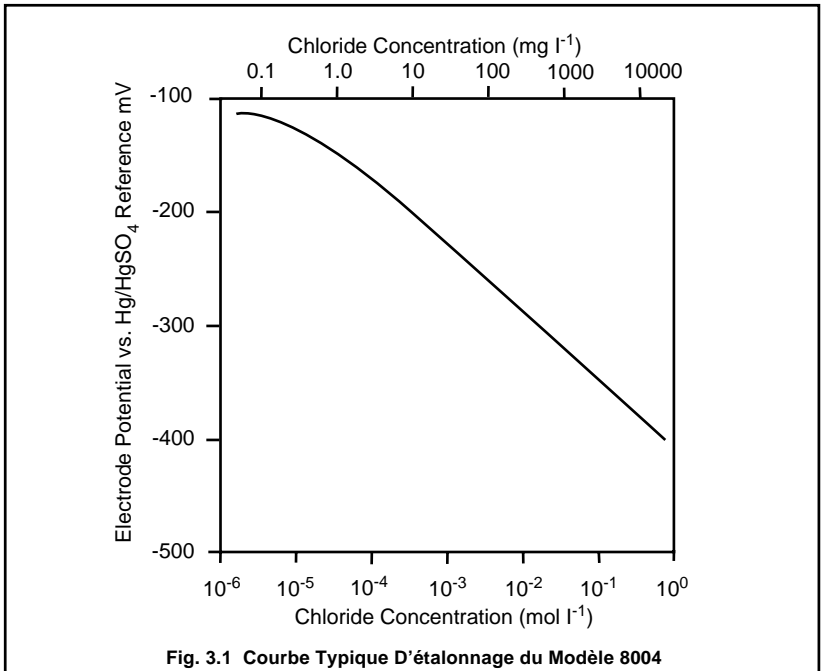
3.1 Etalonnage

3.1.1 Mesures de la concentration

Avant de procéder à la mesure des échantillons, l'électrode au chlorure devra d'abord être étalonnée dans des solutions étalons de chlorure. Les concentrations de ces solutions étalons devront être choisies de manière à couvrir la plage de concentrations de chlorure attendue dans les échantillons. Les solutions peuvent être préparées par dilution en série d'une solution étalon contrôlée d'un sel neutre, pur qui contient du chlorure, tel que le chlorure de sodium. Les dilutions d'une concentration inférieure à 10^{-4} M devront être préparées immédiatement avant l'utilisation.

Suite à la préparation de ces étalons, un volume mesuré de chacun d'eux est transféré à un bécher et une solution tampon y est ajoutée (voir section précédente) de manière à contrôler le pH et à fixer la force ionique.

Le rapport volume de l'échantillon/volume de la solution tampon devra être constant pour tous les étalons et échantillons. En commençant avec l'étalon de chlorure le plus dilué, la solution traitée est mélangée à l'aide d'un mélangeur magnétique et le potentiel de l'électrode au chlorure est mesuré par rapport à l'électrode de référence avec un indicateur de pH à échelle élargie après qu'il a atteint l'état d'équilibre. L'indicateur devra être utilisé soit sur l'échelle élargie mV soit sur l'échelle de concentration à lecture directe avec le commutateur de fonction positionné sur 'anions monovalents'.



Entre les lectures, les électrodes devront être rincées avec de l'eau distillée ou, ce qui est préférable, dans une portion de l'étalon suivant. A partir de la lecture des étalons, on pourra ou bien construire un graphique d'étalonnage ou l'échelle de mesure de l'indicateur de pH pourra être étalonnée en des unités de concentration, conformément au manuel d'instructions de l'indicateur de pH.

L'étalonnage devra être répété tous les jours et une vérification de l'étalonnage portant sur un étalon est recommandée toutes les deux ou trois heures.

3.1.2 Mesures de l'activité (Fig. 3.1)

La paire d'électrodes peut également être étalonnée en matière d'étalons d'activité, mais il n'est alors pas possible d'utiliser des réactifs de prétraitement pour fixer le pH car ces derniers modifient la force ionique, et de ce fait le coefficient d'activité des ions de chlorure.

L'étalonnage devra être effectué sur des étalons mélangés par ordre d'activité croissante et les lectures de l'indicateur de pH pourront être utilisées pour construire un graphique d'étalonnage ou pour étalonner la plage de mesure de l'indicateur.

Des informations se rapportant à l'activité des ions de chlorure de diverses solutions et à une dissolution appartenant à la théorie pertinente sont données dans la référence 3.

3.2 Mesures

Les échantillons de mesure devront être traités autant que possible comme les étalons. Un volume mesuré de l'échantillon est transféré à un bécher et pré traité avec un volume mesuré de la solution tampon. Le mélange est agité et les électrodes immergées dans le liquide. Une fois que la lecture des électrodes s'est stabilisée, la concentration de chlorure de l'échantillon peut être lue directement à partir du graphique d'étalonnage ou de l'échelle de l'indicateur de pH.

Pour réduire les erreurs à un minimum, la température des échantillons et des étalons devra être aussi proche que possible, de préférence à un 1°C près. Les deux électrodes feront l'objet d'une dérive si elle n'ont pas atteint l'état d'équilibre thermique.

4 CARACTERISTIQUES DE LA REPONSE DE L'ELECTRODE

4.1 Théorie de Fonctionnement

L'extrémité de détection de l'électrode au chlorure consiste en un bloc d'argent revêtu électrolytiquement d'une couche de chlorure d'argent : le chlorure peut être décrit électrochimiquement comme étant une électrode du second type. L'électrode répond à la fois aux ions d'argent et aux ions de chlorure. Le potentiel du bloc d'argent, mesuré par rapport à l'électrode de référence, dans une solution contenant des ions d'argent, est donné par l'équation suivante :

$$E = E' + \frac{1,3 RT}{F} \log_{10} a_{Ag} + \dots (1)$$

où :

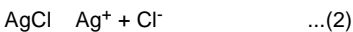
E est le potentiel mesuré de l'électrode.

E' est le potentiel standard de l'électrode d'argent plus le potentiel de l'électrode de référence.

$2,3 RT/F$ est le facteur de pente nernstien, faisant intervenir la température thermo-dynamique, T

a_{Ag} est l'activité des ions d'argent à la surface de l'électrode.

Dans les échantillons contenant des ions de chlorure, le potentiel d'équilibre des électrodes est déterminé par l'activité équilibrante des ions d'argent générés à la surface de l'électrode par la dissolution du chlorure d'argent, conformément à la réaction :



L'activité des ions d'argent est exprimée par :

$$a_{Ag} = K_{SO}(AgCl)/a_{Cl^-} \quad \dots(3)$$

où :

$K_{SO}(AgCl)$ est le produit de la solubilité du chlorure d'argent

a_{Cl^-} est l'activité des ions de chlorure présents dans l'échantillon

La substitution de l'équation 3 par

l'équation 1 mène à l'équation représentant la réponse de l'électrode aux ions de chlorure :

$$E = E'' - \frac{2,3 RT}{F} \log_{10} a_{Cl^-} \quad \dots(4)$$

Ainsi, le potentiel de l'électrode est proportionnel au logarithme de l'activité des ions de chlorure dans les échantillons.

Un traitement plus poussé, autorisant la prédiction de la réponse de l'électrode à proximité de la limite de détection, est donné dans la référence 1.

L'activité des ions de chlorure, a_{Cl^-} , est associée à leur concentration par $[Cl^-]$, par le coefficient d'activité des ions de chlorure, γ_{Cl^-} , comme suit :

$$a_{Cl^-} = \gamma_{Cl^-} [Cl^-] \quad \dots(5)$$

Le coefficient d'activité demeurera quasiment constant si la force ionique est maintenue constante. En pratique, ceci est habituellement réalisé par l'addition d'un taux constant d'électrolyte de fond à tous les étalons et échantillons.

Ainsi, si γ_{Cl^-} dans l'équation (5) est constant, l'équation (4) devient :

$$E = E_c - \frac{2,3 RT}{F} \log_{10} [Cl^-] \quad \dots(6)$$

4.2 Interférences

L'électrode au chlorure fait l'objet d'interférences lorsque l'espèce qui forme les sels d'argent insolubles ou les composants d'argent très stables est présente dans l'échantillon à des taux suffisamment élevés pour perturber l'équilibre de surface : lorsqu'une telle interférence se produit, l'électrode indique la présence d'une concentration faussement élevée en chlorure et peut produire une lecture instable. L'électrode répond également aux réactifs redox, la présence d'agents d'oxydation ou de réduction puissants ne peut donc pas être tolérée. L'électrode ne doit en outre pas être utilisée en présence d'acides suffisamment puissants pour dissoudre l'argent.

5 MAUVAIS FONCTIONNEMENT DE L'ÉLECTRODE

Le tableau suivant devrait permettre de corriger quelques uns des défauts les plus fréquents :

Symptôme	Défaut	Remède
Réponse lente ou dérive	<p>Le bloc d'argent est contaminé ou le chlorure de sodium est dissous ou il s'écaille</p> <p>La jonction liquide de l'électrode de référence est partiellement bloquée</p> <p>Changements dans la température de l'échantillon</p> <p>Mélange insuffisant des échantillons</p>	<p>Rechlorer le bloc d'argent</p> <p>Nettoyer la jonction du solvant pour déterminer la présence du contaminant probable</p> <p>Echantillons de thermostat</p> <p>Mélanger les échantillons plus rapidement</p>
Aucune réponse (aucun mouvement de l'indicateur de pH)	L'indicateur de pH ne fonctionne pas	Vérifier les connexions secteur, etc (consulter le manuel d'instructions)
Réponse erratique (les lectures de l'indicateur de pH sont extrêmement variées)	<p>Mauvaise connexion de la fiche de l'électrode au chlorure</p> <p>Jonction liquide de l'électrode de référence bloquée contaminant</p> <p>Mauvaise connexion de la fiche de l'électrode à l'indicateur</p>	<p>Rebrancher la fiche et la vérifier</p> <p>Nettoyer la jonction avec du solvant pour déterminer la présence probable d'un</p> <p>Vérifier les connexions</p>
Lecture stable imprécise	<p>Étalons inexacts</p> <p>Echantillons contenant des forces ioniques considérablement différentes de celles des étalons</p> <p>Contamination par le chlorure dans la solution étalon (lectures élevées) refaire la solution tampon</p>	<p>Refaire les étalons</p> <p>Refaire les étalons dans les échantillons modèles</p> <p>Vérifier la concentration du chlorure dans la solution tampon pure avec l'électrode -</p>

Tableau 5.1 Fautes les plus fréquentes

6 SPECIFICATION

Plages de concentration à 25°C

Plage nernstienne de 1 M à 10^{-4} M

La limite de détection 10^{-5} M (mesures inférieures à 10^{-4} M nécessitant une attention considérable; si une telle attention est accordée, l'électrode peut être utilisée à des concentrations aussi basses que de 3×10^{-6} M, 0,1 mg l^{-1} - référence 1).

Plage de température

0 à 100° C (en fonction du type de référence).

Plage de pH

2 à 11 (des pH supérieurs peuvent être tolérés à des concentrations en Cl^{-} élevées - voir 'interférences').

Coefficient de température

0 à 100°C (en fonction du type de la référence).

Plage de pH

2 à 11 (des pH supérieurs peuvent être tolérés à des concentration de Cl^{-} élevées - voir 'interférences').

Coefficient de température

Electrode Cl^{-} + 0,21 mV K^{-1}

Electrode de référence Hg/Hg₂SO₄ + 0,13 mV K^{-1} .

Dimensions (mm)

	Capuchon	
	<u>blanc</u>	<u>rouge</u>
Longueur globale	138	165
Longueur de la tige	105	120
Diamètre de la tige	12	12
Diamètre du capuchon	16,2	15
Longueur du cordon	1	1

Matériau de la tige

Polythène de haute densité

Interférences

Br ⁻	K _{ClBr}	= 3×10^2
SCN ⁻	K _{ClSCN}	= 2×10^2
I ⁻	K _{ClI}	= 2×10^6
OH ⁻	K _{ClOH}	= 1×10^2
CN ⁻ , S ²⁻	interfère fortement	
S ₂ O ₃ ²⁻	interfère	
NH ₃	interfère lorsque sa teneur est l a r g e m e n t supérieure au Cl^{-}	

Les valeurs de K sont des coefficients de sélectivité mesurés à 25°C, Une erreur d'approximativement 5 % est générée dans la valeur mesurée de la concentration en ions de chlorure lorsque le rapport interférent [Cl^{-}] est de 0,05/k. L'interférence générée par OH⁻ limite l'échelle de pH au sein de laquelle l'électrode au chlorure répondra de façon satisfaisante.

A.1 Procédure de chloruration

A.1.1 Besoins en équipements

Remarque. Ne pas utiliser de l'acide préservé avec des ions mercuriques.

Attention. Les fortes solutions ammoniacales et l'acide nitrique fort sont tous deux très toxiques et corrosifs. On devra prendre soin de ne pas inhaler les émanations tant de l'un que de l'autre ou de les mettre en contact avec la peau ou les vêtements. Tout épanchement, aussi léger soit-il, sur la peau, les vêtements ou sur des surfaces de travail, devra être lavé immédiatement avec de l'eau en abondance.

1) Produits chimiques

- a) Solution de plaquage
Acide chlorhydrique,
0,1 M (500 ml)
- b) Solutions de nettoyage
Solution d'ammoniaque à
50 % (250 ml)

Pour la préparer, diluer 125 ml A.R. de solution concentrée d'ammoniaque, d'une gravité spécifique de 0,88, dans 125 ml d'eau distillée et mélanger.

Acide nitrique, 50 % (250 ml)

Pour préparer, verser doucement 125 ml d'acide nitrique concentré A.R., d'une gravité spécifique de 1,42, dans 125 ml d'eau distillée en mélangeant de façon continue. Laisser refroidir avant l'utilisation.

- 2) Matériel
Alimentation constante en courant, 2 mA, sortie CC.

Fil en argent (à savoir celui qui fonctionne en association avec l'électrode)

1 bécher.

A.1.2 Nettoyage

Nettoyer le bloc d'argent en immergeant l'extrémité de l'électrode dans la solution d'ammoniaque pendant environ 1 minute. La solution d'ammoniaque devra couvrir l'ensemble du bloc et une courte longueur du corps en plastique blanc. Rincer l'électrode avec de l'eau distillée. Immerger l'extrémité de l'électrode à la même hauteur qu'auparavant dans l'acide nitrique dosé à 50 % (ATTENTION) jusqu'à ce que la couleur de l'argent soit d'un blanc uniforme (ceci prend environ 1 minute). Recommencer le processus si la couleur n'est pas uniforme. Rincer l'électrode avec de l'eau distillée et la transférer immédiatement dans la solution de plaquage.

A.1.3 Chloruration

Brancher l'électrode à chlorer dans la borne négative de l'alimentation en courant. L'électrode devra être immergée dans la solution de placage de manière à ce qu'elle recouvre la totalité de l'argent exposé et une courte longueur du corps en plastique blanc. Placer une électrode de travail en argent dans le bécher aussi loin que possible des autres électrodes et relier un cordon entre cette électrode et la borne positive de l'alimentation en courant constant. Passer un courant de 2 mA pendant 30 secondes. Couper le courant et taper légèrement l'électrode pour déloger toutes les bulles du bloc. Inverser la polarité de l'alimentation en courant et passer le même courant qu'auparavant pendant 20 minutes. Un revêtement plus uniforme peut être obtenu en mélangeant modérément.

Rincer l'électrode avec de l'eau distillée et sécher avec un kleenex.

REFERENCES

1. Torrance, K, *Analyst*, 99, (1874), 203.
2. Sillen, L.G. et Martell, A.E. 'Stability Constants' [Constantes de stabilité] Spec. Publ. No. 17, The Chemical Society, Londres (1974).
3. Robinson, R.A. et Stokes, R.H. 'Electrolyte Solutions' [Solutions d'électrolytes], 2nd Edn. révisée. Bitterworths, Londres (1965).

PRODUCTS & CUSTOMER SUPPORT

Products

Automation Systems

- **for the following industries:**
 - Chemical & Pharmaceutical
 - Food & Beverage
 - Manufacturing
 - Metals and Minerals
 - Oil, Gas & Petrochemical
 - Pulp and Paper

Drives and Motors

- *AC and DC Drives, AC and DC Machines, AC motors to 1kV*
- *Drive systems*
- *Force Measurement*
- *Servo Drives*

Controllers & Recorders

- *Single and Multi-loop Controllers*
- *Circular Chart and Strip Chart Recorders*
- *Paperless Recorders*
- *Process Indicators*

Flexible Automation

- *Industrial Robots and Robot Systems*

Flow Measurement

- *Electromagnetic Flowmeters*
- *Mass Flow Meters*
- *Turbine Flowmeters*
- *Flow Elements*

Marine Systems & Turbochargers

- *Electrical Systems*
- *Marine Equipment*
- *Offshore Retrofit and Refurbishment*

Process Analytics

- *Process Gas Analysis*
- *Systems Integration*

Transmitters

- *Pressure*
- *Temperature*
- *Level*
- *Interface Modules*

Valves, Actuators and Positioners

- *Control Valves*
- *Actuators*
- *Positioners*

Water, Gas & Industrial Analytics Instrumentation

- *pH, conductivity, and dissolved oxygen transmitters and sensors*
- *ammonia, nitrate, phosphate, silica, sodium, chloride, fluoride, dissolved oxygen and hydrazine analyzers.*
- *Zirconia oxygen analyzers, katharometers, hydrogen purity and purge-gas monitors, thermal conductivity.*

Customer Support

We provide a comprehensive after sales service via our Worldwide Service Organization. Contact one of the following offices for details on your nearest Service and Repair Centre.

United Kingdom

ABB Limited
Tel: +44 (0)1453 826661
Fax: +44 (0)1453 829671

United States of America

ABB Inc.
Tel: +1 775 850 4800
Fax: +1 775 850 4808

Client Warranty

Prior to installation, the equipment referred to in this manual must be stored in a clean, dry environment, in accordance with the Company's published specification. Periodic checks must be made on the equipment's condition.

In the event of a failure under warranty, the following documentation must be provided as substantiation:

1. A listing evidencing process operation and alarm logs at time of failure.
2. Copies of all storage, installation, operating and maintenance records relating to the alleged faulty unit.

ABB has Sales & Customer Support
expertise in over 100 countries worldwide

www.abb.com

The Company's policy is one of continuous product
improvement and the right is reserved to modify the
information contained herein without notice.

Printed in UK (11.04)

© ABB 2004



ABB Limited
Oldends Lane Stonehouse
Gloucestershire
GL10 3TA
UK
Tel: +44 (0)1453 826661
Fax: +44 (0)1453 829671

ABB Instrumentation
100 Rue de Paris
F-91342 Massy Cedex
France
Tel: +33 1 64 47 20 00
Fax: +33 1 64 47 20 16

ABB Inc.
Analytical Instruments
9716 S. Virginia St., Ste. E
Reno, Nevada 89521
USA
Tel: +1 775 850 4800
Fax: +1 775 850 4808