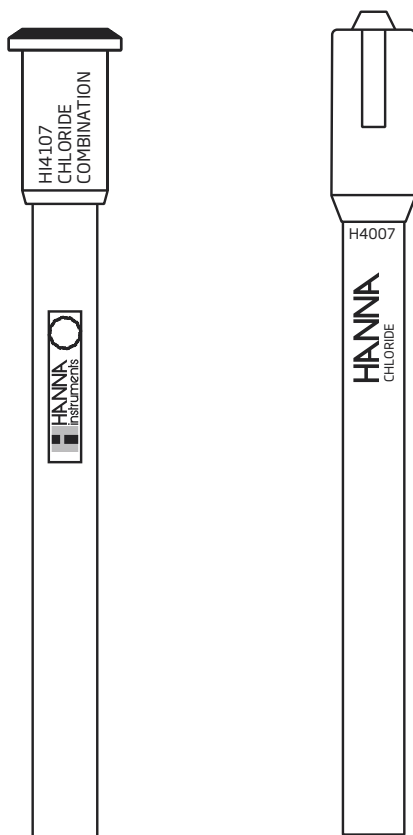


Manuel d'utilisation

HI4007 - HI4107 Électrodes sélectives pour ions chlorures



www.hannainstruments.fr



Cet instrument est
conforme aux directives
de l'Union Européenne

Introduction

Les électrodes **HI4007** et **HI4107** sont des électrodes sélectives conçues pour la mesure des ions chlorures dans des solutions aqueuses.

HI4007 est une électrode séparée qui nécessite une électrode de référence. **HI4107** est une électrode combinée.

Spécifications

Type	Électrode à membrane solide avec cristaux de chlorures d'argent
Ions mesurés	Chlorures (Cl ⁻)
Gamme de mesure	1,0 M à 5 x 10 ⁻⁵ M De 35450 à 1,8 ppm
Interférences	Cyanure et mercure doivent être absents Le rapport entre les ions interférents avec le Cl ⁻ ne doit pas être supérieur à la liste ci-dessous : 1,0 pour l'ion iodure I ⁻ 3,5 pour l'ion brome Br ⁻ 3,5 pour l'ion carbonate CO ₃ ²⁻ 1,0 pour l'ion hydroxyde OH ⁻ 0,01 pour l'ion thiosulfate S ₂ O ₃ ²⁻
Température d'utilisation	0 à 80 °C
pH utilisation	2 à 11 pH
Dimensions	12 mm x 120 mm
Connexion	BNC

Principe de mesure

Les électrodes sélectives chlorures **HI4007** et **HI4107** sont deux éléments potentiométriques utilisés pour la détermination rapide des ions chlorures libres dans les eaux de surface, les eaux de chaudière et les eaux de consommation. Les électrodes fonctionnent comme un capteur ou un conducteur pour les ions. **HI4007** nécessite une électrode de référence séparée pour compléter le circuit électrolytique.

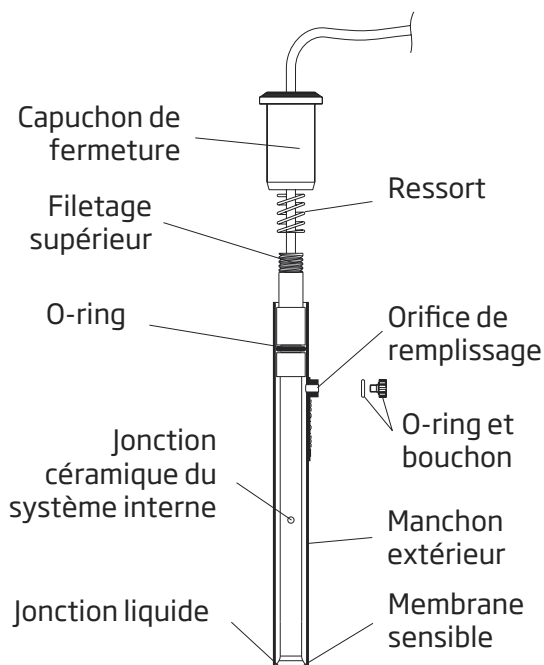
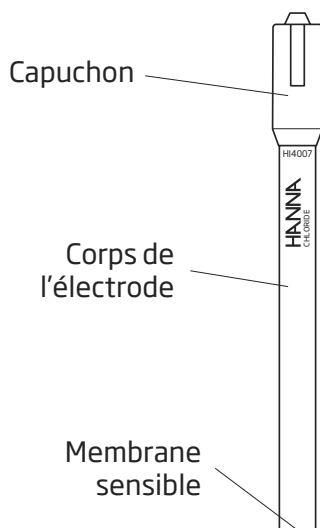
HI4107 est une électrode combinée qui incorpore l'électrode de référence.

La membrane perméable de chlorure d'argent est pratiquement insoluble dans les solutions devant être mesurée. Elle produit une différence de potentiel qui varie en fonction de l'activité des ions présents.

Lorsque l'activité ionique est fixée par addition d'une solution ISA, la différence de potentiel est proportionnelle à la concentration en ion chlorures et l'électrode répond selon l'équation de NERNST :

- E = E₀ + 2,3 RT/nF log A_{ion}
- E = différence de potentiel observée
- E₀ = différence de potentiel de référence
- R = constante de gaz (8,314 J/K Mol)
- N = charge de l'ion (- 1)
- A_{ion} = activité de l'ion dans l'échantillon
- T = température absolue en °K
- F = constante de Faraday (9,648 X 10⁴ C/équivalent)

Description de l'électrode



Équipement nécessaire

- **HI5315** : Électrode de référence double jonction avec de l'électrolyte **HI7072** pour électrode **HI4007**
- Instrument de paillasse **HI5222** ou autre pH-mètre équipé d'une fonction ISE.

Note : Un papier semi-logarithmique est nécessaire si l'instrument ne comporte pas de fonction ISE.

- Agitateur magnétique **HI180** avec barreau magnétique (**HI731320**).

Note : Veillez à isoler le récipient de l'agitateur de telle sorte que l'échauffement n'influence pas la mesure. Ceci peut être réalisé avec un sous-verre en liège.

- Support d'électrode **HI76404** ou équivalent.
- Récipient plastique **HI740036** P ou équivalent

Solutions nécessaires pour la mesure des chlorures

- | | |
|--|------------------|
| - Solution standard chlorure de sodium 0,1 M | HI4007-01 |
| - Solution standard chlorure 100 ppm | HI4007-02 |
| - Solution standard chlorure 1000 ppm | HI4007-03 |
| - Solution ISA | HI4000-00 |

Conseils pratiques

- Utilisez des pipettes volumétriques et des récipients en verre pour réaliser des échantillons par dilution.
- Les solutions standards ayant une concentration inférieure à 10^{-3} M (35,5 ppm) doivent être préparées quotidiennement.
- 2 mL de solution ISA (**HI4000-00**) doivent être rajoutées à 100 mL d'échantillon ou de solution standard.
- Une solution tampon préparée à partir d'acétate peut également être utilisée pour fixer le pH à environ 4. Ajoutez 10 mL par 100 mL d'échantillon ou de standard. Préparez 250 mL en dissolvant 19,5 gr d'acétate d'ammonium et 15,0 mL d'acide acétique glacial dans 200 mL d'eau déminéralisée et dilué au volume.
- Nous conseillons l'utilisation d'un réactif oxydant pour supprimer les interférences telles que hydroxyde, sulfite, brome, ammoniacque ou cyanure. 10 mL de ce réactif doit être mélangé à 100 mL d'échantillon ou de solution standard. La solution doit être mélangée pendant au moins 10 minutes avant de prendre les mesures.
- Dès la fin des mesures, l'échantillon et le standard peuvent être jetés puisque les chlorures vont les oxyder très rapidement les rendant inutilisables.
- Veuillez écourter au maximum le temps d'immersion des électrodes dans ce type de solution. Il est conseillé de travailler sous une hotte avec des lunettes et des vêtements appropriés.
- Préparez les solutions oxydantes en diluant 6,25 mL d'acide nitrique pur dans environ 800 mL d'eau déminéralisée. Mélangez délicatement. Complétez à 1 litre.

Informations générales

- Les solutions étalons et l'échantillon à mesurer doivent avoir la même puissance ionique. Des solutions ISA, tampons acétates ou réactifs oxydants doivent être ajoutés aussi bien à l'échantillon qu'à la solution standard dans le même rapport.
- Solutions d'étalonnage et échantillons à mesurer doivent être à la même température.
- Protéger thermiquement les récipients pour éviter l'échauffement dû à l'agitateur.
- Solutions standard et échantillons à mesurer doivent être agités avec un barreau magnétique de même taille et à la même vitesse.
- Les électrodes doivent toujours être rincées à l'eau distillée entre chaque échantillon et asséchées délicatement par tamponnements.
- Le pré conditionnement de l'électrode dans une solution de chlorure peut optimiser le temps de réponse. Les électrodes présentant des fissures, des rayures ou autres imperfections entraînent des temps de réponse très long et des mesures erronées.
- Le temps de réponse peut à nouveau être optimisé en frottant délicatement l'électrode avec une bandelette micro abrasive **HI4000-70**.

Attention : Des grands écarts de température peuvent endommager définitivement les électrodes.

HI4007

- Ôtez le capuchon de protection de l'électrode.
- Préparez l'électrode de référence **HI5315** en remplissant avec la quantité nécessaire de solution **HI7072**
- Placez les électrodes dans le récipient contenant l'échantillon ou les standards et raccordez celles-ci à l'instrument de mesure.

HI4107

- Ôtez la bande de protection qui se trouve sur la jonction céramique de l'électrode interne.
- La solution de remplissage **HI7072** devrait être ajoutée quotidiennement.
- Pendant les mesures, travaillez toujours avec l'orifice de remplissage ouvert.
- Pendant une phase de mesure, la solution va progressivement s'écouler via la partie conique de l'électrode. Un écoulement supérieur à 4 cm en 24 heures n'est pas normal. Si ceci devait se produire, vérifiez l'état de la partie conique de l'électrode et ôtez les éventuels débris présents.
- Refaites le niveau de l'électrolyte quotidiennement. Pour un temps de réponse optimum, le niveau doit toujours être maintenu au pire à 2 cm en dessous de l'orifice de remplissage. Dans tous les cas, le liquide doit toujours recouvrir la jonction céramique interne.
- Si des erreurs de mesure sont constatées, vérifiez si aucune matière ne s'est accumulée à la partie interne du cône de l'électrode. Dans le cas contraire, purgez l'électrode et refaites le niveau d'électrolyte.

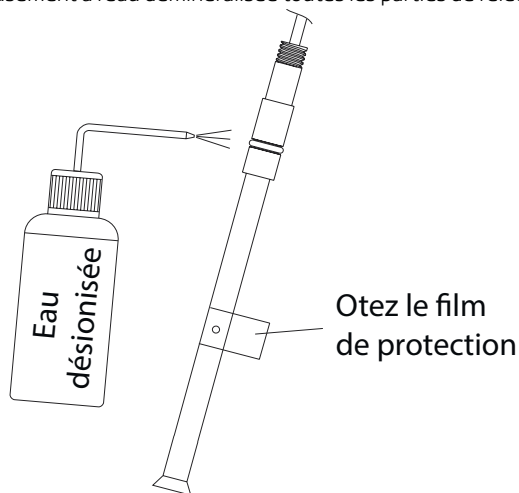
Préparation d'une électrode

HI4007

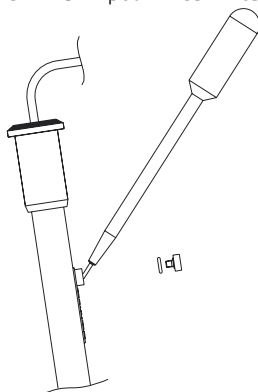
- Ôtez la protection se trouvant sur la partie sensible
- Préparez l'électrode de référence en remplissant l'électrode d'électrolyte **HI7072**
- Placez l'électrode de mesure et l'électrode de référence dans le support d'électrode et raccordez celles-ci à l'instrument de mesure

HI4107

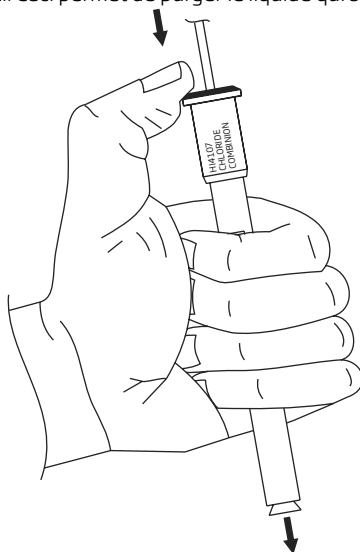
- Ôtez le film plastique qui recouvre la jonction céramique interne. Celle-ci est uniquement présente lors du transport de l'électrode.
- Rincez soigneusement à l'eau déminéralisée toutes les parties de l'électrode



- Assemblez l'électrode en faisant glisser délicatement les 2 parties les unes dans les autres puis visser le capuchon supérieur.
- Ôtez le bouchon qui se trouve sur l'orifice de remplissage. A l'aide d'une pipette ajoutez quelques gouttes de solutions **HI7072** pour rincer l'intérieur et humidifier le joint.



- En tenant l'électrode dans la main, exercez une légère pression à l'aide du pouce sur la partie arrière de celle-ci. Ceci permet de purger le liquide qui se trouve à l'intérieur.



- Relâchez délicatement la pression et vérifiez que la partie conique se soit bien remise en place.
- Refaites le plein d'électrolyte jusqu'au niveau de l'orifice de remplissage.
- Positionnez l'électrode dans un support **HI76404** ou équivalent et raccordez l'électrode à l'instrument de mesure.

Vérification rapide de la pente

- Raccordez l'électrode à l'instrument avec fonction pH/mV/ISE
- Mettez l'instrument de mesure en mode mV.
- Versez 100 mL d'eau distillée dans un récipient propre
- Ajoutez le barreau magnétique
- Placez électrode de référence et électrode de mesure (ou l'électrode combinée) dans cette solution.
- Ajoutez 1 mL de solution standard (0,1 M ou 1000 ppm) et relevez la valeur mV correspondante après stabilisation.
- Ajoutez une 2^{ème} quantité de 10 mL de solution standard et relevez la 2^{ème} valeur mV après stabilisation.
- Cette 2^e valeur enregistrée doit absolument être inférieure à la 1^{ère} (plus négative).
- Calculez la différence entre les 2 valeurs notées. Une pente acceptable se trouve dans une fourchette de - 56 mV + 4 mV.

En cas de problème

- Vérifiez que le capuchon de protection a été ôté (**HI4007**)
- Vérifiez que le film plastique de la jonction interne a bien été ôté (**HI4107**)
- Vérifiez que les électrodes ont été correctement raccordées à l'instrument et que celui-ci fonctionne correctement.
- Vérifiez que les solutions standards diluées viennent juste d'être préparées. Dans le cas contraire, préparez de nouvelles solutions.
- Si la pente de l'électrode se trouve légèrement en dehors de la fourchette acceptable, plongez l'électrode dans une solution standard diluée pendant quelques minutes. Pour ceci, prenez une solution 10^{-3} M de chlorure. Les surfaces d'électrodes légèrement endommagées peuvent être polies à l'aide des bandelettes **HI4000-70**. Coupez environ 2 cm de cette bandelette, mouillez la partie rugueuse avec un peu d'eau distillée puis placez-la sur la partie plane de l'électrode. Serrez délicatement à l'aide du pouce puis opérez de légers mouvements de va et vient pour polir la surface. Cette dernière doit absolument être brillante et sans trace de rayures ni de fissures. Si des dépôts noirâtres apparaissent sur la bandelette abrasive, remplacez celle-ci par une fraîche.
- Si la membrane est endommagée, le temps de réponse deviendra de plus en plus long ou la pente ne répond plus aux caractéristiques demandées. Dans ce cas, il sera important de la remplacer.

Mesures et étalonnage par la méthode directe

Cette méthode est une procédure simple pour mesurer de nombreux échantillons. Un instrument de mesure tel que **HI5222** permet la détermination directe de la concentration d'un échantillon à partir du moment où l'étalonnage a été correctement réalisé.

L'instrument doit être étalonné en 2 points ou plus à l'aide des solutions standard fraîches. Dans une région non linéaire de la courbe de réponse de l'électrode, d'autres solutions standards peuvent être nécessaires.

Pour des niveaux de concentration de chlorure relativement bas, des précautions spéciales doivent être prises pour garantir la reproductibilité des mesures.

L'eau utilisée pour les standards doit être exempte de chlorures et l'électrode et récipient doivent être très souvent rincés pour éviter les contaminations par croisement.

Dans la partie non linéaire de la courbe de réponse de l'électrode, l'étalonnage doit être répété plus souvent.

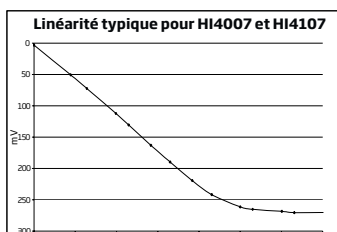
Un pH-mètre avec une simple fonction mV peut également être utilisé. Dans ce cas, il faut relever les points sur un papier semi-logarithmique.

2 ou plus de solutions standards qui doivent se trouver dans la gamme de mesure sont mesurées à l'aide de l'instrument en mode mV. Les points ainsi relevés sont reportés sur le papier logarithmique et reliés entre-eux pour tracer une courbe de réponse.

Lorsque les échantillons sont mesurés, les mV correspondant sont convertis en concentration en la comparant à la courbe de réponse prédéfinie.

Procédures :

1. Préparez les électrodes comme décrit dans les paragraphes précédents.
2. Préparez les solutions standards ainsi que les échantillons comme décrit dans les paragraphes précédents. Les standards doivent englober les plages de mesure. 2 mL de solution **HI4000-00** ou de solution tampon acétate sont ajoutés à 100 mL aussi bien à l'échantillon qu'aux solutions standards. Ajoutez le barreau magnétique dans le récipient et agitez pendant quelques minutes. Les échantillons utilisant le réactif oxydant doivent être mesurés dans les 10 minutes précédant les mesures.
3. Pour la procédure d'étalonnage, il est conseillé de démarrer par les solutions de concentration les plus faibles.
4. Vérifiez que les mesures soient stables avant de noter la valeur. Des temps d'attente plus longs sont normaux lorsque les concentrations sont faibles.
5. Pour éviter les contaminations par croisement, rincez à l'eau distillée entre chaque étape.



Autres techniques de mesure

Addition connue (pour Cl⁻)

La concentration d'un échantillon peut être déterminée par addition d'un volume fixe et d'une concentration connue du même ion. Cette technique est appelée « par addition connue ». Cette méthode est préprogrammée dans l'instrument **HANNA** instruments **HI5222**.

Exemple : Détermination de l'ion chlorure.

1. Versez 50 mL de l'échantillon à mesurer (V_{Sample}) dans un récipient plastique. Plongez l'électrode sélective. Ajoutez 2 mL de solution **HI4000-00** (Visa) ou 2 mL de tampon pH acétate (Visa). Si des interférences connues sont présentes, ajoutez 50 mL de réactif oxydant (en lieu et place de la solution **HI4000-00** ou acétate) (Visa). Mélangez soigneusement puis relevez la valeur mV (mV_1).
2. Ajoutez 5 mL (V_{std}) de standard 10^{-3} M (C_{std}) à l'échantillon. La valeur mV doit décroître. La concentration peut être déterminée à l'aide de la formule suivante :

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

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

$$(V_{\text{ech.}} + V_{\text{ISA}}) = V_{S'}$$

3. Cette procédure peut être répétée avec l'addition d'une autre solution standard pour vérifier la pente et la validité de la méthode.

Titration

L'électrode chlorure peut être utilisée comme indicateur pour suivre la progression de titrage des chlorures à l'aide de nitrate d'argent.

L'électrode peut être utilisée dans des échantillons colorés là où les autres méthodes de mesures sont perturbées par des interférences.

Pendant la phase de titrage, le capteur suit la chute de la concentration aux chlorures tandis que de faibles quantités de nitrates d'argent sont ajoutées à l'échantillon.

L'argent réagit avec les chlorures pour former un précipité de chlorures d'argent. Au point de titrage, une grande différence de potentiel est constatée. Ces mesures peuvent être réalisées automatiquement à l'aide d'un titreur **HI93x**.

Les électrodes **HI4107** et **HI4007** peuvent être utilisées dans des échantillons ayant un pH compris entre 2 et 11. Les échantillons ayant des pH au-delà de cette gamme doivent être traités avec une solution tampon acétate.

Conditionnement de l'électrode HI4007 ou HI4107

Le capteur **HI4007** peut être stocké dans des solutions standards très diluées (inférieur à 10^{-4} M) pour de courtes périodes. Il doit être stocké sec s'il n'est pas utilisé pour une période plus longue.

Le modèle **HI4107** peut également être stocké dans une solution standard diluée inférieure à 10^{-4} M pour une courte période. Pour des stockages plus longs, l'électrode doit être entièrement démontée et rincée à l'eau distillée.

La jonction interne doit à nouveau être protégée à l'aide d'un film plastique de paraffine.

Remplacez toujours les capuchons de protection.

Table de conversion

Pour chlorures Cl⁻	Multipliez par
Moles/L (M) Cl ⁻ vers ppm (mg/L)	$3,450 \times 10^4$
ppm (mg/L) vers M Cl ⁻ (Moles/L)	$2,821 \times 10^{-5}$

Garantie

Les électrodes sélectives **HANNA** instruments sont garanties 6 mois, à compter de la date de vente, contre tout vice de fabrication dans le cadre d'une utilisation normale et si la maintenance a été effectuée selon instructions.

La garantie est limitée à la réparation et au remplacement des sondes. Les dommages dus à un accident, une mauvaise utilisation ou un défaut de maintenance ne sont pas pris en compte.

En cas de besoin, contactez votre revendeur le plus proche ou **HANNA** instruments. Si l'instrument est sous garantie, précisez le numéro de série de l'instrument, la date d'achat ainsi que de façon succincte, la nature du problème rencontré.

Si l'électrode n'est plus couverte par la garantie, un devis SAV vous sera adressé pour accord préalable de votre part.

Recyclez avec nous vos instruments **HANNA** instruments !

Cet instrument ne doit être ni rejeté dans la nature, ni déposé dans les déchetteries communales ou collectes d'ordures ménagères. Si vous ne disposez pas de votre propre filière de recyclage, retrouvez toutes les modalités de retour sur notre site internet www.hannainstruments.fr ou contactez-nous :



HANNA instruments France

Parc d'Activités des Tanneries - 1 rue du Tanin
BP 133 LINGOLSHEIM - 67833 TANNERIES CEDEX

☎ 03 88 76 91 88 – ☎ 03 88 76 58 80

@ info@hannainstruments.fr – 🌐 www.hannainstruments.fr