

MODE D'EMPLOI

1. GENERALITES

A. Electrodes de verre

Préparation:

1. Agiter légèrement les électrodes pour éliminer toutes les bulles d'air afin d'être certain que le tampon interne recouvre complètement la surface intérieure de la membrane.
2. Nettoyer la membrane en plongeant l'électrode, pendant environ 5 secondes, dans une solution 0.1 M NaOH. Rincer immédiatement avec de l'eau.
3. a. Les nouvelles électrodes pH devraient être conditionnées par immersion dans de l'eau acidifiée HCl (pH 4 à 5) pendant quelques heures (de préférence pendant une nuit).
b. Le conditionnement des électrodes pNa et pK doit être fait dans une solution acidifiée (avec HCl pH 4-5) 0.1 M NaCl (ou KCl) pendant 24 ou mieux 48 heures.

Stockage:

4. a. Après emploi, garder l'électrode pH dans une solution acide (paragraphe 3. a.) ou dans de l'eau distillée.
b. Maintenir les électrodes pNa et pK dans la solution recommandée à l'alinéa 3. b.

Réactivation:

5. Le desséchage de la membrane ou l'emploi de l'électrode de verre dans des conditions défavorables peut causer une diminution de la sensibilité de celle-ci.
a. Réactiver l'électrode pH selon alinéa 2., en la trempant ensuite pendant quelques heures dans une solution 0.1 M HCl.

B. Electrodes de référence

Préparation:

1. Eliminer les cristaux de sel de la partie extérieure, par lavage à l'eau.
2. Enlever ou percer le capuchon de l'ouverture de remplissage de l'électrolyte pour obtenir une pression adéquate.
3. Ne remplir l'électrode de référence qu'avec de l'électrolyte correspondant, pour éviter le desséchage de l'élément galvanique. Si nécessaire, compléter le remplissage.

L'électrolyte indispensable pour les mesures pH, est le suivant:

- en général: solution KCl saturée (aq.) (20° C)
 - électrodes pour basses températures: solution NaCl saturée (aq.) (20° C)
 - électrodes combinées pour hautes températures: solution 1.0 M KNO_3 + 0.01 M KCl (aq.)
- Pour des mesures pNa et pK: solution 0.1 M NH_4Cl (aq.)

Stockage:

4. a. L'électrode de référence peut être gardée en état sec, mais l'ouverture de remplissage doit être recouverte afin d'éviter une perte d'électrolyte à travers le diaphragme poreux.
b. L'électrode de référence peut être maintenue dans l'eau, mais l'ouverture de remplissage non recouverte pour permettre un écoulement continu de l'électrolyte à travers le diaphragme poreux et pour empêcher la pénétration de l'eau dans l'électrode.

C. Electrodes de verre / référence: combinées

Traiter les électrodes de ce type, selon instructions sous alinéa A. et B.

11. INFORMATIONS PRATIQUES

1. Effectuer chaque jour, chaque semaine ou chaque mois l'étalonnage du système de mesure, et cela selon la précision des mesures.
2. Pour obtenir des résultats précis, renouveler tous les six mois l'électrolyte se trouvant dans l'électrode de référence.
3. Un écoulement régulier de l'électrolyte est indispensable (très important surtout pour l'industrie, lorsque une surpression de l'électrolyte employé est nécessaire).
4. La durée d'une électrode pH est en général de 2 ans, mais l'emploi à des températures élevées réduit sensiblement celle-ci.
5. Examiner avec attention les résultats obtenus lors de mesures supérieures à pH 14 ou inférieures à pH 0. (Dans de tels cas, les mesures de conductibilité donnent des résultats plus satisfaisants).
6. Mesures pNa (pK): A cause de l'influence négative de la valeur pH de la solution à mesurer, de la présence de fortes concentrations d'autres cations, comme K^+ (Na^+) et NH_4^+ ainsi que du manque de stabilité de la préparation de solution standard adéquates aux concentrations très basses de Na^+ (K^+), il est conseillé de s'abstenir de faire des mesures pNa (pK) supérieures à pNa (pK) 5.
7. Observer avec soin les résultats obtenus par des mesures pH dans des solutions organiques. Il est indiqué d'employer, dans des solutions aqueuses organiques, des électrodes de référence avec électrolyte intermédiaire incorporé. Pour réduire le potentiel de jonction, l'électrolyte doit être composé par un sel: de préférence du NH_4 , NO_3 , LiCl ou KNO_3 , dans un milieu organique.
8. Du fait de la résistance d'isolement élevée de l'électrode de verre, il est indispensable de conserver la partie supérieure de l'électrode, le câble de connection, ainsi que la fiche de connection en état sec et propre.

III. ETALONNAGE DU SYSTEME DE MESURE

1. L'étalonnage du système de mesure pH est indiqué dans le mode d'emploi du pH mètre. Pour obtenir un étalonnage correct, il faut utiliser une solution tampon variable. Les solutions bien connues et très répandues du «National Bureau of Standards» (N. B. S.), Washington, correspondent exactement à celles fournies par Philips.
2. Le point électrique zéro des chaînes de mesure se trouve à pH 7 et la courbe près de 59 mV/pH à 25° C.
3. Effectuer l'étalonnage des électrodes pNa ou pK de la même façon que celles de pH, mais employer des solutions standard pNa ou pK en lieu et place des solutions

tampon pH. Ces solutions standard ont une concentration de Na^+ ou K^+ bien connue et une valeur de pH tampon, d'environ 8 pH. De telles solutions composées de solution tris (tris (Hydroxyméthyl) aminométhane), HCl et Na Cl (resp. KCl), sont fournies avec les valeurs pNa (pK) de 2 et 4.

4. Le point électrique zéro des électrodes pNa (pK) se trouve à pNa (pK) 2. La courbe des électrodes pNa est d'environ 59 mV/pNa et des électrodes pK d'environ 56 mV/pK, toutes deux à une température de 25° C.
5. Dans un domaine de pH 0—14, la réaction des électrodes pH est en général linéaire. Toutefois, à cause du potentiel de jonction de l'électrode de référence, des déviations sont possibles.
6. Pour des mesures de pH exactes, il est recommandé lors de l'étalonnage, d'employer les solutions tampon suivantes:

pH 6.86 (25° C) pour compensation A.P.

pH 4.01 (25° C) pour ajustage de mV/pH pour des mesures dans un domaine acide (correction de courbe).

pH 9.18 (25° C) pour ajustage de mV/pH pour des mesures dans un domaine alcalin (correction de courbe).

Comme pour les mesures pNa (pK), employer une solution standard avec pNa (resp. pK) 2 pour une compensation A.P. Choisir pour les corrections mV/pNa (resp. mV/pK) une deuxième solution standard correspondant au domaine de pNa (pK) qui doit être mesuré.

DIRECTIONS FOR USE

I. GENERAL

A. Glass electrodes

Preparation

1. Shake the electrodes gently to remove possible air bubbles ensuring that the internal buffer solution covers the whole inside surface of the membrane.
2. Clean the membrane by dipping the electrode into a 0.1 M NaOH solution for about 5 seconds immediately followed by rinsing with water.
3. a. New pH electrodes should be conditioned by soaking them in water acidified with HCl (pH 4-5) for some hours (e.g. overnight).
- b. pH and pH electrodes should be conditioned in an acidified (with HCl to pH 4-5) 0.1 M NaCl (KCl) respectively aqueous solution during 24 or preferably 48 hours.

Storage

4. a. After use the pH electrode is stored in the solution mentioned under 3.a or in distilled water.- b. pH and pH electrodes are stored in the solution mentioned under 3.b.

Reactivation

5. Drying out of the membrane or operation under extreme conditions may cause a decrease of the response time of the glass electrode.

a. Reactivation of the pH electrode is performed as indicated under point 2 followed by soaking the electrode in a 0.1 M HCl solution for several hours.

b. Reactivation of pH and pH electrodes is performed according to points 2 and 3.b.

(In case the above described treatment does not have the expected result, the pH, pH and pH electrodes may be reactivated by dipping them into a 2% HF-solution for 5 to 10 seconds, immediately followed by washing with much water. This drastic treatment should not be applied frequently since it shortens the life time of the electrodes.)

B. Reference electrodes

Preparation

1. Remove salt crystals from the exterior by washing with water.
2. Remove or puncture the stopper on the electrolyte filling opening to obtain pressure equality.
3. The reference electrode must always be filled with the appropriate electrolyte so that the galvanic element cannot dry out. If necessary refill.

The electrolyte required is:

- generally: saturated KCl-solution (aq.) (20% C)
- low temperature electrodes: saturated NaCl-solution (aq.) (20% C)
- high temperature combined electrodes: 1.0 M KNO₃ + 0.01 M KCl solution (aq.)

for pH and pH measurements: 0.1 M NH₄Cl solution (aq.)

Storage

4. a. The reference electrode can be stored in dry condition with closed electrolyte inlet to prevent loss of electrolyte through the porous plug.
- b. The reference electrode can be stored in water with open electrolyte inlet ensuring continuous outflow of electrolyte through the porous plug to prevent entry of water into the electrode.

C. Combined glass/reference electrodes

These types of electrodes should be treated according to the instructions stated under A. and B.

II. PRACTICAL INFORMATION

1. Calibration of the measuring system should be carried out daily, weekly or monthly depending on the measuring accuracy required.
2. To ensure good measuring results the electrolyte in the reference electrode should be refilled every six months.
3. A positive outflow of the electrolyte is required (important particularly in industrial processes where overpressure applied to the electrolyte may be necessary).

4. The life time of the pH glass electrode is, generally speaking, two years. High temperatures, however, decrease this time considerably.

5. The meaning of pH measurements above pH 14 and below pH 0 should be examined carefully (in such cases low pH conductivity measurements may give more reliable information).

6. pH (pH) measurement due to the disturbing influence of the pH-value of the solution under test, the presence of relatively high concentrations of other cations such as K⁺, Na⁺ and NH₄⁺ ions, and the difficulties in-

olved with the preparation of reliable standard solutions with very low Na⁺ (K⁺) concentrations, it is advisable to abstain from pH (pH) measurements above pH (pH) 5.

7. The interpretation of pH-measurements in organic solutions should be handled with care. In aqueous solutions of organic compounds it is advisable to use reference electrodes with built-in salt bridges. To reduce the liquid junction potential, the following electrolyte should consist of a salt e.g. NH₄NO₃, LiCl or KNO₃ in an organic solvent.

8. With a view to the required high insulation resistance of the glass electrode, it is necessary that the upper part of the electrode, the connection cable and the connector plug are kept dry and clean.

III. CALIBRATION OF THE MEASURING SYSTEM

1. The calibration of a pH-measuring system is described in the directions of use of the pH-meter concerned. For this procedure reliable buffer solutions should be used. Well-known and commonly used are the buffer solutions of the National Bureau of Standards (N.B.S.).

2. The electrical zero-point of pH-measuring chains is at pH 7 and the slope close to 59 mV/pH at 25°C.

3. For the calibration of pH or pH electrodes a procedure identical to the pH calibration is performed, using pH or pH standard solutions instead of pH-buffer solutions. These standard solutions have a known Na⁺ or K⁺ concentration and a buffered pH-value of approx. pH 8. Such standard solutions composed of triethanolamine (methanolamine), HCl and NaCl (resp. KCl) solutions are delivered with pH (pH) electrodes is at pH (pH) 2. The slope of pH electrodes is approx. 59 mV/pH and of pH electrodes approx. 56 mV/pH both at 25°C.

4. The response of the pH electrodes is usually linear in the range pH 6-12. However, due to the liquid junction potential of the reference electrode, deviations are possible.

5. For accurate pH measurements it is to be advised to use for the calibration procedure the following buffer solutions:

- pH 6.86 (25°C) for A.P. compensation
- pH 4.01 (25°C) for mV/pH adjustment for measurements in the solid range (slope correction)
- pH 9.18 (25°C) for mV/pH adjustment for measurements in the alkaline range (slope correction)
- Identically for pH (pH) measurements a standard solution with pH (resp. pH) 2 is used for A.P. compensation and a second standard solution corresponding to the pH (pH) range to be measured is chosen for mV/pH (resp. mV/pH) correction.

- b. Pour réactiver les électrodes pH et pH, voir allée 2. et 3. Si le traitement cité plus haut n'est pas satisfaisant, réactiver les électrodes pH et pH à pH en les plongeant dans une solution HF à 2%, pendant 5 à 10 secondes, suivi d'un fort lavage à l'eau. Ne pas réactiver trop souvent de traitement énergique afin d'éviter une réduction de la durée de vie des électrodes de verre.

B. Electrodes de référence

Préparation:

1. Éliminer les cristaux de sel de la partie extérieure, par lavage à l'eau.
2. Enlever ou percer le capuchon de l'ouverture de remplissage de l'électrolyte pour obtenir une pression adéquate.
3. Ne remplir l'électrode de référence qu'avec de l'électrolyte correspondant, pour éviter le dessèchement de l'élément galvanique. Si nécessaire, compléter le remplissage.

L'électrolyte indispensable pour les mesures pH, est le suivant:

- en général: solution KCl saturée (aq.) (20% C)
- électrodes pour basses températures: solution NaCl saturée (aq.) (20% C)
- électrodes combinées pour hautes températures: solution 1.0 M KNO₃ + 0.01 M KCl (aq.)

Pour des mesures pH et pH: solution 0.1 M NH₄Cl (aq.)

Stockage:

4. L'électrode de référence peut être gardée en état sec, mais l'ouverture de remplissage doit être recouverte afin d'éviter une perte d'électrolyte à travers le diaphragme poreux.
5. L'électrode de référence peut être maintenue dans l'eau, mais l'ouverture de remplissage ne recouverte pour permettre un écoulement continu de l'électrolyte à travers le diaphragme poreux et pour empêcher la contamination de l'eau dans l'électrode.

C. Electrodes de verre / références combinées

1. Traiter les électrodes de ce type, selon instructions sous allée A. et B.

II. INFORMATIONS PRATIQUES

1. Effectuer chaque jour, chaque semaine ou chaque mois l'étalonnage du système de mesure, et cela selon la précision des mesures.
2. Pour obtenir des résultats précis, renouveler tous les six mois l'électrolyte se trouvant dans l'électrode de référence.

3. Un écoulement régulier de l'électrolyte est indispensable (très important surtout pour l'industrie, lorsque une surpression de l'électrolyte employé est nécessaire). La durée d'une électrode pH est en général de 2 ans, mais l'emploi à des températures élevées réduit sensiblement celle-ci.

4. Examiner avec attention les résultats obtenus lors de mesures supérieures à pH 14 ou inférieures à pH 0. Dans de tels cas, les mesures de conductibilité donnent des résultats plus satisfaisants.

5. Mesures pH (pH): A cause de l'influence négative de la valeur pH de la solution à mesurer, de la présence de fortes concentrations d'autres cations, comme K⁺ (Na⁺) et NH₄⁺, ainsi que du manque de stabilité de la préparation de solution standard acquises aux concentrations très basses de Na⁺ (K⁺), il est conseillé de s'abstenir de faire des mesures pH (pH) supérieures à pH (pH) 5.

6. Observer avec soin les résultats obtenus par des mesures pH dans des solutions organiques. Il est indiqué d'employer, dans des solutions aqueuses, des électrodes de référence avec électrolyte interne dilué incorporé. Pour réduire le potentiel de jonction, l'électrolyte doit être composé par un sel de préférence Na⁺, NO₃, LiCl ou KNO₃, dans un milieu organique. Du fait de la résistance d'ionisation élevée de l'électrode de verre, il est indispensable de conserver la partie supérieure de l'électrode, le câble de connexion, ainsi que la fiche de connexion en état sec et propre.

III. ETALONNAGE DU SYSTÈME DE MESURE

1. L'étalonnage du système de mesure pH est indiqué dans le mode d'emploi du pH mètre. Pour obtenir un étalonnage correct, il faut utiliser une solution tampon vérifiable. Les solutions bien connues et très répandues du National Bureau of Standards (N.B.S.), Washington, correspondent exactement à celles fournies par Philips.
2. Le point électrode zéro des chaînes de mesure se trouve à pH 7 et la courbe mes de 59 mV/pH à 25°C.
3. Effectuer l'étalonnage des électrodes pH ou pH de la même façon que celles de pH, mais employer des solutions standard pH ou pH en lieu et place des solutions

tampou pH. Ces solutions standard ont une concentration de Na⁺ ou K⁺ bien connue et une valeur de pH tampon, d'environ 8 pH. De telles solutions composées de solution tri (tris (Hydroxyméthyl) aminométhane) (HCl et Na Cl) (resp. KCl), sont fournies avec les valeurs pH (pH) de 2 et 4.

4. Le point électrode zéro des électrodes pH (pH) se trouve à pH (pH) 2. La courbe des électrodes pH est d'environ 59 mV/pH à 25°C. La courbe des électrodes pH est d'environ 56 mV/pH, toutes deux à une température de 25°C.

5. Dans un domaine de pH 6-12, la réaction des électrodes pH est en général linéaire. Toutefois, à cause de déviations au fond de l'électrode de référence, des déviations sont possibles.

6. Pour des mesures de pH exactes, il est recommandé lors de l'étalonnage, d'employer les solutions tampon suivantes:

- pH 6.86 (25°C) pour compensation A.P.
- pH 4.01 (25°C) pour ajustage de mV/pH pour des mesures dans un domaine acide (correction de courbe).
- pH 9.18 (25°C) pour ajustage de mV/pH pour des mesures dans un domaine alcalin (correction de courbe).

Comme pour les mesures pH (pH), employer une solution standard avec pH (resp. pH) 2 pour une compensation A.P. Choisir pour les corrections mV/pH (resp. mV/pH) une deuxième solution standard correspondant au domaine de pH (pH) qui doit être mesuré.

KURZANWEISUNG für Inbetriebnahme und Wartung von Einstabenelektroden und Glaselektroden

1. Elektroden abwärts schüteln, bis der Innenvorfüßler die Glasmembran immer vollständig bedeckt (Entfernung der Luftblasen nach oben).

2. Bei Einstabenelektroden Referenzelektrolyt bis etwa 1 cm unterhalb des Einstabstulzens nachfüllen.

3.Evtl. vorhandenes Spritzglas an Einstabenelektroden mit destilliertem Wasser ausspülen.

4. Zum Druckausgleich den Stopfen des Einstabstulzens für den Referenzelektrolyten entfernen oder mit Nadel perforieren.

5. Elektrodenmembran während mehreren Stunden durch Einsteichen in destilliertes Wasser (vollständig über Nacht) aktivieren.

6. Elektroden, die infolge Austrocknung der Membran oder externer Messbedingungen eine träge Anzeige aufweisen, lassen sich durch mehrmaliges Einsteichen der Membran in 0.1 N Salzsäure aktivieren.

In Hartgläsern fallen können die Elektroden durch Einsteichen in 2-prozentige Spülung mit Wasser reaktiviert werden. Diese drastische Behandlung sollte jedoch nur mit äußerster Beachtung angewendet werden, da sonst die Lebensdauer der Glasmembran und damit der Elektrode stark herabgesetzt wird.

7. Nach 5. konditionierte Elektroden werden zur Nichteinwirkung des destillierten Wassers eingetaucht. Bei Verwendung des Einstabens von Wasser: durch das Diaphragma der Referenzelektrode in den Referenzelektrolyten für den Einstabenelektroden zu stoßen oder mit einer Nadel zu perforieren.

8. Nach der Einstellung des Messinstrumentes, die in der ausgeführten Gebrauchsanweisung beschrieben ist, wird die Messwerte in eine 2-prozentige Spülung mit bekanntem pH-Wert X eingetaucht. 25ig die pH-Werte, welche den betreffenden Wert an, so wird die Abweichung mit Hilfe der Asymmetrie-Potential-Diagramme korrigiert. Der pH-Wert X sollte mit dem Isotonenmittelpunkt der Messstelle übereinstimmen. Bei fast allen Messstellen der pH-Wert 7. Die Messung wird nun aus der Pufferlösung herausgenommen. Mit destilliertem Wasser abgespült und in eine andere Pufferlösung mit bekanntem pH-Wert Y, z.B. pH-Wert 4 oder 9, eingetaucht. pH-Wert Y wird zweckmäßigerweise danach ausgewählt. In welchem Messbereich gemessen werden soll.

Das pH-Meter muss nun diesen Wert anzeigen. Ist dies nicht der Fall, so wird der pH-Wert Y mit Hilfe des stabilisierten Potentiometers am pH-Meter eingestellt. Bei der Eichung ist selbstverständlich der Temperatureinfluss auf den pH-Wert der Pufferlösung zu berücksichtigen. Die vorstehend beschriebene Eichung erfolgt normalerweise einmalig, wiederholt sich jedoch um so häufiger, je größer die gewöhnliche Messgenauigkeit und je extremer die Messbedingungen sind.

In regelmäßigen Abständen Referenzelektrolyten überprüfen und gegebenenfalls erneuern (in den meisten Fällen genügt KCl-Lösung).