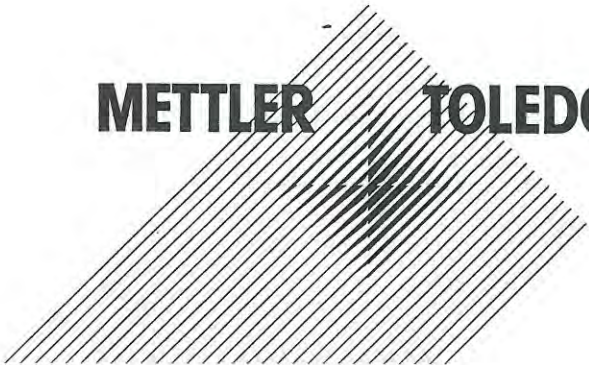


**Operating Instruction
for NH_4^+ Ion-Selective Electrode**

**Manuel d'Instruction
pour l'Electrode Sélective au Ion NH_4^+**

**Anleitung
zur ionenselektiven Elektrode NH_4^+**

METTLER TOLEDO

A graphic element consisting of a series of parallel diagonal lines forming a triangular shape, positioned behind the company name.

Operating Instructions for Type 15 223 3000 Ammonium Electrode

Contents

Pages 3–1

1. General information

- 1.1 Technical data
- 1.2 Scope of delivery
- 1.3 Apparatus and accessories required
- 1.4 Chemical solutions required

2. Use of Electrode

- 2.1 Preparation for use

2.2 Calibration and measurement

- 2.3 Particular requirements for determining low ammonium concentrations
- 2.4 Particular requirements for determining ammonium in solutions with high ionic strengths
- 2.5 Standard addition method for ammonium-ion determination

3. Care and maintenance of the ammonium electrode

- 3.1 Storage
- 3.2 Replacing membrane module
- 3.3 Replacing electrode body

4. Troubleshooting procedures

5. Conversion tables

6. Literature references

7. Ordering Information

Page 2

Instructions pour l'Electrode Sélective à Ammonium Type 15 223 3000

Sommaire

Pages 3 et 9–1

1. Informations générales

- 1.1 Spécifications
- 1.2 Etendue de la livraison
- 1.3 Appareillage et accessoires
- 1.4 Solutions nécessaires

2. Emploi de l'électrode

- 2.1 Mise en service

2.2 Etalonnage et mesurage

- 2.3 Particularités lors de la détermination de faibles teneurs en ammonium
- 2.4 Particularités lors de la détermination de l'ammonium dans des solutions à force ionique élevée
- 2.5 Méthode d'addition pour le dosage de l'ammonium

3. Maintenance de l'électrode à ammonium

- 3.1 Conservation
- 3.2 Remplacement du module à membrane
- 3.3 Remplacement du corps de l'électrode

4. Dépannage

5. Tables de conversion

6. Bibliographie

7. Informations pour commande de matériel

Page 2

Anleitung zur Ammonium-Elektrode Typ 15 223 3000

Inhalt

Seiten 3 und 14–1

1. Allgemeine Informationen

- 1.1 Spezifikationen
- 1.2 Lieferumfang
- 1.3 Geräte und Hilfsmittel
- 1.4 Erforderliche Lösungen

2. Gebrauch der Elektrode

- 2.1 Inbetriebnahme

2.2 Eichen und Messen

- 2.3 Besonderheiten bei der Bestimmung niedriger Ammonium-Gehalte
- 2.4 Besonderheiten bei der Bestimmung von Ammonium in Lösungen mit hoher ionaler Stärke
- 2.5 Aufstockverfahren zur Ammonium-Bestimmung

3. Wartung und Unterhalt der Ammonium-Elektrode

- 3.1 Lagerung
- 3.2 Wechsel des Membranmoduls
- 3.3 Wechsel des Elektrodenkörpers

4. Fehlersuche

5. Umrechnungstabellen

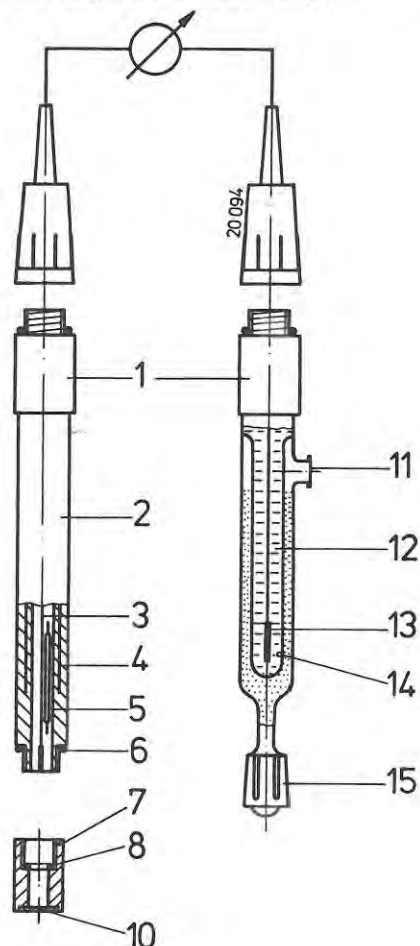
6. Literatur

7. Bestellinformationen

Figure 1: Structural arrangement of an ammonium-selective electrode assembly.

Figure 1: Construction d'une chaîne de mesure sélective à l'ammonium.

Abbildung 1: Aufbau einer Ammonium-selektiven Messkette.



Structural arrangement of
type 15 223 3000 **Ammonium
Electrode**

- 1 S7 screw cap
- 2 plastic electrode body (POM copolymer)
- 3 Ag/AgCl internal lead-out
- 4 electrical screening
- 5 air-filled tube
- 6, 8 silicone sealing washers
- 7 plastic membrane module body (PVC)
- 10 ion-selective polymer membrane

Structural arrangement of type
373-90-WTE-ISE-S7 **Reference
Electrode**

- 1 S7 screw cap
- 11 filling port for intermediate electrolyte
- 12 internal reference electrolyte (maintenance-free)
- 13 Ag/AgCl reference element
- 14 internal (ceramic) diaphragm
- 15 ground-joint diaphragm

Construction de l'électrode à
ammonium type 15 223 3000

- 1 Tête enfichable S7
- 2 Corps en matière synthétique (copolymère POM)
- 3 Conducteur intérieur Ag/AgCl
- 4 Blindage électrique
- 5 Tuyau à air
- 6, 8 Joints d'étanchéité en silicone
- 7 Corps modulaire en matière synthétique (PVC)
- 10 Membrane en un polymère sélectif aux ions NH_4^+

Construction de l'électrode de
référence
type 373-90-WTE-ISE-S7

- 1 Tête enfichable S7
- 11 Orifice de remplissage du pont électrolytique
- 12 Electrolyte de référence interne (exempt de maintenance)
- 13 Élément de référence Ag/AgCl
- 14 Diaphragme intérieur (céramique)
- 15 Diaphragme à rodage

Aufbau der **Ammonium-
Elektrode** Typ 15 223 3000

- 1 S7-Steckkopf
- 2 Kunststoffkörper (POM Copolymer)
- 3 Ag/AgCl-Innenableitung
- 4 Elektrische Abschirmung
- 5 Luftschlauch
- 6, 8 Silikon-Dichtungsringe
- 7 Kunststoff-Modulkörper (PVC)
- 10 Ionenselektive Polymer-Membran

Aufbau der **Referenz-Elektrode**
Typ 373-90-WTE-ISE-S7

- 1 S7-Steckkopf
- 11 Nachfüllöffnung für Brücken-Elektrolyt
- 12 Innerer Referenz-Elektrolyt (wartungsfrei)
- 13 Ag/AgCl-Referenz-Element
- 14 Inneres (Keramik-)Diaphragma
- 15 Schliff-Diaphragma

1. General information

The Type 15 223 3000 Ammonium Electrode is intended for measuring the ammonium-ion content of aqueous sys-

tems. Its preferred applications are to be found in the field of food-products, soil, fertilizer and biological-fluid analysis.

1.1 Technical data

Type of ion-selective membrane:	PVC polymer-matrix
Membrane impedance:	<10 MΩ
Primary measured value:	potential in mV, proportional to $\log a\text{NH}_4^+$
Measuring range:	<10 ⁻⁶ mol/l to 1 mol/l NH_4^+
Operating temperature range:	0 to 50 °C
Sample medium:	aqueous
Sample volume:	preferable greater than 5 ml, although smaller samples may be determined in special measuring vessels.
Optimum pH range:	4 to 7
Interfering ions ¹⁾ :	cationic surface-tension agents (detergents) must be absent; the molar proportions of the following ions to the ammonium ion must lie below the following levels (ratios): $\text{K}^+/\text{NH}_4^+ < 0.05$; $\text{Na}^+, \text{Li}^+ < 5$; $\text{H}^+ < 0.3$; $\text{Rb}^+ < 0.2$; $\text{Cs}^+ < 2$; $\text{Mg}^{++} < 1000$; Ca^{++} , $\text{Ba}^{++} < 350$; $\text{Sr}^{++} < 100$.
Precision:	in the absence of interfering ions a precision of better than ± 0.5 mV corresponding to $\pm 2\%$ of the measured NH_4^+ concentration is obtainable.
Response time:	when passing from lower to higher concentrations, a few seconds.
Electrode dimensions:	length from lower edge of screw cap: 120 mm; diameter: 12 mm
Materials:	electrode body in chemically resistant plastic (POM copolymer); membrane module body in PVC; silicone sealing washers.
Working life:	the working life of the membrane module depends on the operating conditions, but is generally longer than 4 months.
Connections:	AS7 cable with appliance coupler as specified by the manufacturer of the pH/mV- or ion-meter (see leaflet).

1.2 Scope of Delivery

The electrode is supplied with fitted membrane module and filled with internal filling solution. It is thus ready for use without any special preparation.

1.3 Apparatus and accessories required

- Type 373-90-WTE-ISE-S7 Reference electrode with Ag/AgCl reference system and intermediate electrolyte chamber (other types of reference electrodes for special applications may be supplied to order).
- Ion-meter or pH/mV-meter.
- Magnetic stirrer with stirring bars.
- Electrode holder
- Measuring vessels
- Various pipettes, preferably microliter pipettes.

The following accessories may be useful, particularly when no ion-meter is available:

- Log/linear graph paper and/or pocket calculator with scientific and engineering functions.

1.4 Chemical solutions required

- Deionised water for preparing solutions when determining very low ammonium concentrations (i.e. <10⁻⁴ mol/l), preferably double-distilled water.
- Intermediate electrolyte for the reference electrode and ISA (Ionic Strength Adjuster) solution for preconditioning both calibration and sample solutions; $\text{ISA} = 0.9 \text{ mol/l Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Prepare as follows:
Weigh out 600 g pure $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ and dissolve with the aid of heating in about 800 ml deionised water. Allow to cool to room temperature and make up to 1000 ml in a calibrated flask.
- Standard ammonium solution (0.1 mol/l NH_4^+ or 1 g/l NH_4^+):
Dry AR grade ammonium chloride for 2 hours at 120 °C. Weigh out the following quantities:
5.349 g NH_4Cl for a 0.1 mol/l NH_4^+ solution, or
2.965 g NH_4Cl for a 1.0 g/l NH_4^+ solution, or
3.819 g NH_4Cl for a 1.0 g/l N solution
Dissolve in deionised water in a 1000 ml calibrated flask and make up to the mark.
The above solutions have a storage life of several months.

2. Use of ammonium electrode

2.1 Preparation for use

First withdraw the electrode from the protective tube, taking care not to touch the ion-selective membrane. Connect the electrode with the cable to the socket of the ion-meter or pH/mV-meter provided for ion-selective or pH electrodes, i. e. the high-impedance input.

Connect the reference electrode to the socket provided for it (4 mm banana plug or US 2 mm pin).

2.2 Calibration and measurement

Please note!

- Calibration and sample solutions should always be at the same temperature (the measuring vessel should be thermally insulated from possible heating by the magnetic stirrer – generally a sheet of cardboard or plastic foam material will suffice).
- All measurements should be carried out under the same stirring conditions, i. e. identical stirring speed, identical stirring bars, identical distance between electrodes and stirring bars, etc.
- Damage (scratches, etc.) and deposits on the surface of the ion-selective membrane will impair the response characteristics (for remedies, see § 3.).
- For total ammonium determinations the ionic strength should be the same in all calibration and sample solutions. The pH value should lie between 4 and 7. This can generally be ensured by adding ISA solution (see above). For particular requirements, see §§ 2.3 to 2.5).

Preparation of calibration solutions

- 1) Prepare solutions with different ammonium concentrations by diluting the standard stock solution with deionised water as appropriate.
- 2) To 100 parts of each of these solutions add 2 parts of ISA solution (see § 1.4)²⁾.

In each case, prepare two, and for high-

accuracy measurements at least five different calibration solutions. Ammonium solutions with concentrations below 10⁻⁴ mol/l or 2 mg/l should always be freshly prepared before each calibration. Other solutions have a storage life of about 1 month.

Preparation of sample solutions

In each case, add 2 parts of ISA solution to 100 parts of the sample solution with

an unknown ammonium content²⁾.

General instructions for determining total ammonium content by direct measurement

a) Preparatory operations

- 1) Prepare calibration solutions with different NH_4^+ concentrations. Ideally, each of these solutions should be placed in a different measuring vessel. If, however, only one such vessel is available, it should be thoroughly rinsed when changing solutions.
- 2) Rinse NH_4^+ electrode and wipe off electrode body with a paper tissue; the ion-selective membrane should only be carefully 'dabbed' off.
- 3) Reference electrode

- Fill with intermediate electrolyte up to the level of the filling port⁴⁾.
- Slightly loosen the ground-joint diaphragm (by careful turning) so that a little electrolyte flows out. Tighten up ground joint again (but not too tight). Top up with intermediate electrolyte as necessary.
- Rinse reference electrode and wipe off with paper tissue
- 4) Fix electrode in holder and connect to measuring instrument.

b) Calibration

- Calibrate with NH_4^+ solutions of different concentrations one after another (preferably proceeding from dilute towards more concentrated solutions).
- Thoroughly rinse and wipe off electrodes (see above) before immersion in a new solution.
- 1) For calibration, immerse both ammonium and reference electrodes in the solution, and switch on the magnetic stirrer. Allow the measured value to settle down and note the final constant value.

- 2) Plot measured mV values on a calibration diagram (see Fig. 2) against the logarithm of the NH_4^+ concentrations of the corresponding solution (use log/linear graph paper):
 NH_4^+ concentration → logarithmic axis
mV value → linear (mm) axis³⁾
(The kind and frequency of recalibration operations depends on measuring conditions, and particularly on the degree of accuracy desired).

c) Measurement

For measurement, proceed as for calibration and note the final constant values. Use the calibration diagram (see above) to read off the ammonium con-

centration of the sample solutions from the measured mV values, or evaluate results with a pocket calculator³⁾.

d) After measurement

- 1) Rinse ammonium electrode. Store dry preferably in the protective tube.
- 2) Drain electrolyte out of the reference

electrode⁴⁾. Replace cap over filling port for storage.

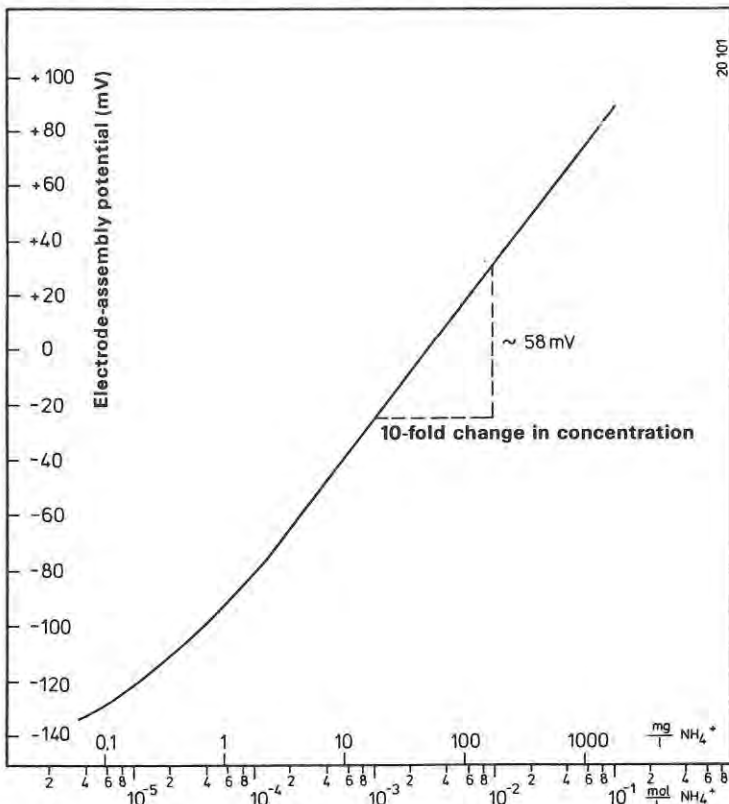
2) The addition of ISA will produce an ionic strength of about 0.1 mol/l

3) Particularly when more than two calibration points are being used, it may be advantageous to employ a scientific/engineering pocket calculator (with least squares function) for evaluation of the calibration diagram. (See for example: S. Ebel, E. Glaser, A. Seuring, Z. Anal. Chem., 1978, 291, 108-112).

4) The life of the reference electrode will be shortened if the intermediate electrolyte chamber is always filled over the level of the internal diaphragm (leaching out of KCl).

¹⁾ At the ratios mentioned, the interference is <1%

Figure 2:
Typical calibration curve for an ammonium-selective electrode assembly in ISA solution (100 parts of deionised water + 2 parts ISA) at 20 °C.



2.3 Particular requirements for determining low ammonium concentrations

The detection limit of the ammonium electrode is determined by the low solubility in water of the ammonium-selective component in the membrane. This manifests itself in a flattening of the slope of the curve in the region of the detection limit (see figure 2).

For measurements in the curved region of the calibration graph (i. e. below about $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l NH_4^+ or 2 mg/l NH_4^+), a calibration curve with at least 5 points

should be plotted, or an enrichment method with several standard additions, or an addition/dilution method (see literature) should be used.

For plotting the calibration curve it is advisable to make stepwise additions of a dilute standard solution to an initially ammonium-free, dilute ISA solution (standard addition method). For this purpose, the use of a strip chart recorder is recommended.

2.4 Particular requirements for determining ammonium in solutions with high ionic strengths

Sample solutions with ionic strengths markedly greater than 0.01 mol/l require very considerable additions of the conditioning solution in order to obtain comparable NH_4^+ activity coefficients in

both calibration and sample solutions. With very high salt concentrations an enrichment method (see below) should be used.

2.5 Standard addition method for ammonium-ion determination

The unknown ammonium concentration of the sample solution may be determined by adding a known quantity of ammonium to this solution.

In principle, the following procedure should be applied (taking account of the general hints given in § 2.2):

- 1) Measure the electrode potential E_P in the sample solution (preconditioned if necessary).

- 2) Add a definite quantity of ammonium (preferably in the form of a standard ammonium solution) (enrichment). This addition should produce a potential change of app. 10 to 30 mV.
- 3) Measure the electrode potential E_{PS} in the enriched solution.

The unknown ammonium concentration in the original sample solution can then be calculated from the equation:

$$C_P = \frac{C_S \cdot \left(\frac{V_S}{V_P + V_S} \right)}{10^{\frac{E_{PS} - E_P}{S}} - \left(\frac{V_P + V_S}{V_P} \right)}$$

If the dilution occasioned by the standard addition does not need to be taken

into account (i. e. if $V_S < 1/100 V_P$), equation (1) above may be simplified to:

$$C_P = \frac{C_S \cdot \frac{V_S}{V_P}}{10^{\frac{E_{PS} - E_P}{S}} - 1}$$

The terms of equations (1) and (2) above have the following significance:

C_P = NH_4^+ concentration in sample solution

C_S = NH_4^+ concentration in standard solution

V_P = volume of sample solution (ml)

V_S = volume of standard solution added (ml)

E_P = electrode potential in sample solution (mV)

E_{PS} = electrode potential in enriched solution (mV)

The slope S of the ammonium-selective electrode assembly depends primarily on the measuring temperature. Table 1

below gives the theoretical slopes for various temperatures:

Table 1:
NERNST'S factors S_{th} for different temperatures expressed in mV per 10-fold change in concentration:

T (°C)	S_{th}	T (°C)	S_{th}	T (°C)	S_{th}
0	54.20	25	59.16	50	64.12
5	55.19	30	60.15	55	65.11
10	56.18	35	61.14	60	66.10
15	57.17	40	62.13	65	67.09
20	58.17	45	63.13	70	68.09

The literature (see § 6) describes many variations of the standard addition method, in which particular attention is

paid to the exact slope of the electrode-assembly over the ranges of NH_4^+ concentration being measured.

3. Care and maintenance of the ammonium electrode

Deposits on the active surface of the membrane module may be removed by immersion the NH_4^+ electrode in deionised water for a few minutes. After rins-

ing, recondition the electrode by immersing for a few minutes in 0.01 mol/l standard NH_4^+ solution.

3.1 Storage

The ammonium electrode should be stored dry in the air, preferably in the pro-

tective tube supplied with the electrode.

3.2 Replacing membrane module

Modules with a damaged sensitive membrane, characterized by sluggish response and/or unstable electrode potential, and which are beyond regeneration by the means described in § 3 above must be replaced.

To fit a new membrane module, proceed as follows⁵⁾:

- 1) Shake the electrode vigorously with the head outwards (as with a clinical thermometer) so as to remove air bubbles from the upper part.
- 2) Place electrode with the head downwards and unscrew module from the electrode body.

- 3) Refill electrode body completely with internal filling solution ensuring that there are no air bubbles.

- 4) Fill the new membrane module with internal filling solution up to the level of the sealing washer.

- 5) Screw the membrane module right home.

- 6) Rinse the entire electrode thoroughly and then immerse it for 5 to 10 minutes in a dilute ammonium solution (about 0.01 mol/l NH_4^+).

After rinsing, the electrode is ready for use again.

3.3 Replacing electrode body

Faulty electrode bodies often produce unstable indications and then require replacement.

To fit a new electrode body, proceed as follows⁵⁾:

- 1) Unscrew and remove membrane module from the old electrode body.
- 2) Fill a certain quantity of internal filling solution into the new electrode body.
- 3) Insert the air-filled tube in the new

electrode body and then fill the latter completely with internal filling solution (without air bubbles), and carefully wipe off any superfluous solution.

- 4) Wipe dry the threaded portion of the membrane module. Refill the module with internal filling solution if necessary (see § 3.2, Item 4) above).

Proceed further as per § 3.2, Item 5) above.

4. Troubleshooting procedures

Fault:

Possible cause:	Remedy:
Value outside measuring range:	
Fault in instrument	Check with input short-circuited.
Faulty contact in electrode plug	Insert and withdraw repeatedly.
Reference electrode empty	Refill, and check ground-joint diaphragm.
Ground-joint diaphragm dry	Loosen the outer taper so as to allow a few drops of electrolyte to flow out.
Unstable indication:	
Fault in instrument	Check with input short-circuited.
Inadequate preconditioning of sample solution	Add ISA.
Faulty earthing	Check earthing of instrument and magnetic stirrer.
Static charges	Treat all plastic parts of the instrument with a suitable antistatic or wetting agent.
Ground-joint diaphragm blocked	Clean ground-joint diaphragm.
Large air bubbles in electrode body (after replacing membrane module)	Shake electrode vigorously with the membrane module outwards (as with a clinical thermometer) refit completely in the case of inverted mounting (see § 3).
Faulty electrode body	Replace electrode body (see § 3.3).

⁵⁾ The proper functioning of the electrode, even in an inverted position, is ensured if the internal filling solution is filled without air bubbles. Pressure fluctuations are absorbed by the air-filled tube inside the electrode body.

Indication drifts:

Temperature not constant

Membrane contaminated or damaged

Slope incorrect:

Calibration solution(s) contaminated

Sample preconditioning inadequate

Membrane module not screwed up tight enough

Membrane module damaged

Incorrect result despite correct calibration values:

Defective calibration curve

Incorrect sign

Incorrect calibration solution

Incorrect ISA addition

Incorrect units

Use a thermostatic jacket, or wait until all solutions are at room temperature.

Clean or replace membrane module (see § 3.2 above).

Prepare new calibration solution(s) (see § 2.2.).

Add ISA.

Tighten membrane module.

Replace membrane module (see § 3.2).

Plot mV on the linear axis and check plotting direction along the logarithmic axis.

Note sign when reading off mV.

Repeat dilution, and prepare new calibration solution if necessary.

Add ISA to calibration and sample solutions in the same proportions.

 $10^{-3} \text{ mol/l} = 18.04 \text{ mg/l as } \text{NH}_4^+$ $10^{-3} \text{ mol/l} = 14.01 \text{ mg/l as N.}$ **5. Conversion tables****The following conversion factors apply:**

Given value:	Multiply by:	To obtain:
mol/l NH_4^+	$18.04 \cdot 10^3$	mg/l NH_4^+
mol/l NH_4^+	$14.01 \cdot 10^3$	mg/l N
Given value:	Divide by:	To obtain:
mg/l NH_4^+	$18.04 \cdot 10^3$	mol/l NH_4^+
mg/l N	$14.01 \cdot 10^3$	mol/l NH_4^+

Relationships between concentration values:

mol/l NH_4^+	mg/l NH_4^+	mg/l NH_4^+
10^{-1}	1804	1401
10^{-2}	180.4	140.1
10^{-3}	18.04	14.01
10^{-4}	1.804	1.401
10^{-5}	0.1804	0.1401
10^{-6}	0.01804	0.01401

6. Literature

K. Cammann, Working with Ion-Selective Electrodes. Springer-Verlag, 1979.
D. Midgley, K. Torrance, (Potentiometric Water Analysis) John Wiley and Sons, 1978.

J. Vesely, D. Weiss, K. Stulik, (Analysis with Ion-Selective Electrodes). Ellis Horwood Ltd./John Wiley and Sons, 1978.
Further literature for special applications can be supplied on request.

1. Informations générales

L'électrode à ammonium, type 15 223 3000, est adéquate pour la détermination des teneurs en ammonium de milieux aqueux. Elle trouve des applica-

tions tout particulièrement à l'analyse de denrées alimentaires, de sols, d'engrais et de liqueurs biologiques.

1.1 Spécifications

Type de membrane sensible aux ions: Membrane à matrice en polymère (PVC)

Résistance de la membrane: < 10 MΩ

Grandeur primaire mesurée: Tension (mV), proportionnelle au $\log a_{\text{NH}_4^+}$ Domaine de mesure: < 10^{-6} mol/l jusqu'à $1 \text{ mol/l } \text{NH}_4^+$

Domaine de température de mesure: De 0 à 50 °C

Milieu à mesurer: Aqueux

Volume de l'échantillon: De préférence > 5 ml; volumes plus restreints possibles avec récipients spéciaux.

Domaine de pH: De 4 à 7

Interférences¹⁾: Les tensioactifs (détergents) cationiques doivent être absents; Le rapport K^+/NH_4^+ (mol/l) doit être < 0.05, de même les rapports correspondant pour Na^+ , Li^+ < 5; H^+ < 0.3; Rb^+ < 0.2; Cs^+ < 2; Mg^{++} < 1000; Ca^{++} , Ba^{++} < 350; Sr^{++} < 100.

Précision: En l'absence d'interférences, la répétabilité est meilleure que $\pm 0,5 \text{ mV}$, ce qui correspond à $\pm 2\%$ de la concentration en ammonium mesurée.

Temps de réponse: Lors du passage d'une concentration faible à une concentration plus élevée: jusqu'à quelques secondes.

Dimensions de l'électrode: Longueur depuis le rebord inférieur de la tête enfichable: 120 mm
Diamètre: 12 mm

Matériaux: Corps de l'électrode en matière synthétique chimiquement résistante (copolymère POM); module à membrane en PVC; joints d'étanchéité en silicone.

Longévité: La longévité dépend des conditions d'utilisation; en général, elle est supérieure à 4 mois.

Câble de raccordement: Câble de raccordement AS7 avec fiche correspondant aux normes de l'appareil de mesure (pH/mV/ion-mètre; cf. prospectus).

1.2 Etendue de la livraison

L'électrode est livrée avec son module à membrane déjà monté et rempli de solution interne. Elle est donc immédiate-

ment prête à l'emploi, sans nécessiter de traitement préparatoire.

1.3 Appareillage et accessoires

– Electrode de référence type 373-90-WTE-ISE-S7 avec système de référence à Ag/AgCl et chambre à pont électrolytique (d'autres types d'électrodes de référence sont livrables sur demande pour des applications particulières).
– Ionmètre ou pH/mV-mètre
– Agitateur et barreaux magnétiques
– Support à électrodes

– Récipient de mesure
– Diverses pipettes, de préférence dans le domaine du µl.
Autres accessoires utiles (voire nécessaires si l'on ne dispose d'aucun ion-mètre).
– Papier demi-logarithmique et/ou calculatrice de poche à fonctions scientifiques.

1.4 Solutions nécessaires

– Eau déionisée pour la préparation des solutions. Pour le dosage de très faibles teneurs en NH_4^+ (env. $< 10^{-4} \text{ mol/l}$), utiliser de préférence de l'eau bidistillée.
– Solution pour pont électrolytique pour l'électrode de référence et solution d'ISA pour le conditionnement des solutions d'étalonnage et échantillons (solution ISA = Ionen-Stärke Adjustier-Lösung = solution pour ajuster la force ionique), soit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ à 0.9 mol/l : $600 \text{ g } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ (le plus pur) sont dissous dans env. 800 ml d'eau déionisée avec un apport de chaleur (chauffage). Après refroidissement à température ambiante, ajuster au trait

dans un ballon jaugé de 1000 ml.
– Solution standard d'ammonium $0.1 \text{ mol/l } \text{NH}_4^+$ ou $1 \text{ g/l } \text{NH}_4^+$: Sécher 2 heures à 120°C du chlorure d'ammonium p.a.
 $5.349 \text{ g de } \text{NH}_4\text{Cl}$ (pour une solution 0.1 mol/l de NH_4^+), resp.
 $2.965 \text{ g de } \text{NH}_4\text{Cl}$ (pour une solution 1.0 g/l de NH_4^+), resp.
 $3.819 \text{ g de } \text{NH}_4\text{Cl}$ (pour une solution 1.0 g/l de N)
sont dissous dans de l'eau déionisée et complétés au trait de jauge dans un ballon jaugé de 1000 ml.
On peut conserver ces solutions pendant plusieurs mois.

¹⁾ L'interférence est < 1% dans les conditions indiquées.

2. Emploi de l'électrode

2.1 Mise en service

Pour sa mise en service, on retire l'électrode de son capuchon protecteur. On ne doit jamais toucher la membrane sélective aux ions. Raccorder l'électrode à la prise du ion- pH - mV -mètre au moyen du câble adéquat en utilisant l'entrée à

haute impédance prévue pour les électrodes sélectives aux ions ou de pH . Raccorder l'électrode de référence à l'entrée prévue à cet effet (c. à d. pour fiche banane de 4 mm ou US-Pin de 2 mm).

2.2 Etalonnage et mesurage

Prendre garde aux points suivants:

- Les solutions d'étalonnage et de mesurage doivent toujours avoir la même température (isoler thermiquement le récipient de mesurage contre l'échauffement dû à l'agitateur magnétique. En règle générale, un disque de carton ou de mousse synthétique suffit).
- Toutes les mesures doivent être effectuées dans les mêmes conditions d'agitation, c. à d.: même vitesse d'agitation, même barreau agitateur, même distance de l'électrode au barreau agitateur, etc.
- Des dommages (rayures, égratignures, etc.) ainsi que des dépôts sur la membrane sélective aux ions perturbent la réponse de l'électrode (cf. moyens d'y remédier sous § 3).
- Pour des dosages de l'ammonium total, la force ionique doit être la même dans toutes les solutions (d'étalonnage et échantillons). La valeur du pH doit se situer entre 4 et 7. Ceci est garanti, en règle générale, par l'adjonction d'ISA (cf. ci-dessus, ainsi que particularités sous 2.3. à 2.5.).

Préparation des solutions étalons

- Préparer des solutions à différentes concentrations en NH_4^+ par dilution d'une solution standard d'ammonium au moyen d'eau déionisée.
- Ajouter à 100 parties de ces solutions 2 parties de solution d'ISA (cf. 1.4.)²⁾. Préparer ainsi dans tous les cas 2 solutions étalons et au moins 5 solutions éta-

lons pour des mesurages de précision. Les solutions étalons dont la concentration en ammonium est inférieure à 10^{-4} mol/l, resp. à 2 mg/l, doivent être fraîchement préparées avant chaque étalonnage. Les autres solutions peuvent être conservées environ pendant un mois.

Préparation des solutions échantillons

A 100 parties de solution échantillon, ajouter 2 parties d'une solution d'ISA.²⁾

Directives générales pour la détermination de la teneur en ammonium total par voie directe

a) Préparation

- Préparer les solutions étalons à diverses concentrations en NH_4^+ . Utiliser différents récipients de mesurage pour les différentes solutions. En cas d'utilisation d'un seul et même récipient de mesurage, le rincer très soigneusement à chaque changement de solution.
- Rincer l'électrode à NH_4^+ , essuyer le corps de l'électrode avec une serviette en papier propre, tamponner seulement la membrane sélective aux ions (sans la frotter).
- Electrode de référence:

- Remplir le pont électrolytique jusqu'au bord de l'orifice de remplissage.⁴⁾
- Ouvrir un peu le rodage (le faire tourner avec prudence) et laisser couler un peu d'électrolyte. Faire tourner à nouveau le rodage (sans le serrer trop fort). Compléter avec de l'électrolyte.
- Rincer l'électrode de référence et l'essuyer avec une serviette en papier.
- Fixer l'électrode au support et la relier à l'appareil de mesure.

b) Etalonnage

- Etalonner successivement avec les différentes concentrations en NH_4^+ (de préférence dans l'ordre croissant des concentrations).
 - Avant de plonger les électrodes dans la solution suivante, ces dernières doivent être soigneusement rincées et essuyées (cf. ci-dessus).
- Pour l'étalonnage, plonger chaque fois les électrodes à NH_4^+ et de référence dans la solution étalon, mettre en marche l'agitateur magnétique, attendre que la valeur indiquée se stabilise et noter la valeur finale.

- Reporter (en ordonnée) les valeurs ainsi mesurées (en mV) contre le logarithme de la concentration en NH_4^+ correspondante (en abscisse) dans un diagramme d'étalonnage (cf. Fig. 2) établi sur un papier semi-logarithmique tel que:

Concentration en NH_4^+ → échelle logarithmique
Valeur en mV → échelle linéaire
3) (mm)

Le mode et la fréquence des étalonnages doivent être choisis en fonction des conditions de la détermination, notamment de la précision souhaitée.

c) Mesurage

Pour le mesurage, procéder comme pour l'étalonnage (cf. ci-avant) et noter la valeur finale stabilisée. Déterminer à l'aide du diagramme d'étalonnage (cf. ci-

dessus) les concentrations en ammonium recherchées à partir des valeurs lues (en mV) ou les calculer au moyen d'une calculatrice de poche³⁾.

²⁾ Par addition de solution ISA, on génère une force ionique d'environ 0.1 mol/l.

³⁾ Une calculatrice de poche de type scientifique-technique (→ régression linéaire) est précieuse pour utiliser le diagramme d'étalonnage, surtout si l'on dispose de plus de deux points d'étalonnage (cf. p. ex. S. Edel, E. Glaser, A. Seuring: Z. Anal. Chem. 1978, 291, 108–112).

⁴⁾ La longévité de l'électrode est abrégée si le pont électrolytique reste continuellement rempli d'électrolyte jusqu'au-dessus du diaphragme intérieur (lessivage du KCl).

d) Après le mesurage

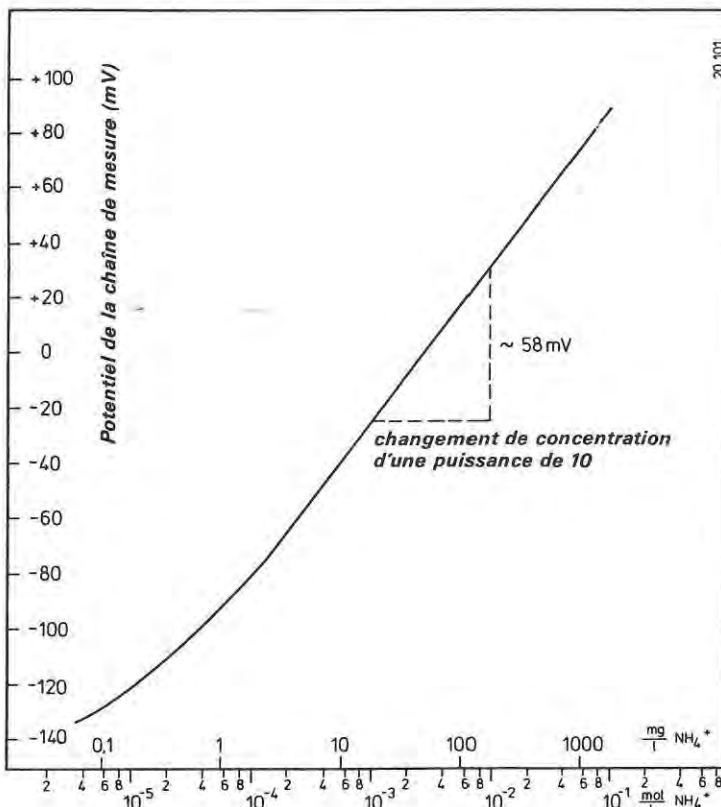
- Rincer l'électrode à ammonium. Conserver l'électrode à sec, de préférence dans son capuchon protecteur.
- Laisser s'écouler l'électrolyte de l'élec-

trode de référence⁴⁾. Pour la conservation, refermer encore l'orifice de remplissage de l'électrode au moyen du bouchon de caoutchouc.

Fig. 2:

Courbe d'étalonnage typique d'une chaîne de mesure sélective à l'ammonium dans une solution d'ISA (100 par-

ties d'eau déionisée + 2 parties d'ISA) à 20°C.



2.3 Particularités lors de la détermination de faibles teneurs en ammonium

La limite de détection de l'électrode à ammonium est déterminée par la faible solubilité dans l'eau des composants contenus dans la membrane sélective aux ions ammonium. Elle est mise en évidence par l'aplatissement de la réponse de l'électrode (en fonction de la concentration) dans le voisinage de la limite de détection (cf. Fig. 2).

Pour des déterminations dans le domaine de non-linéarité (courbure) de la courbe d'étalonnage (environ en dessous de

$5 \cdot 10^{-5}$ mol/l NH_4^+ , resp. de 2 mg/l), il faut établir une telle courbe sur la base d'au moins 5 points d'étalonnage, soit procéder par addition/dilution (cf. littérature). L'établissement de la courbe d'étalonnage est réalisée en ajoutant par étapes et de façon appropriée une solution standard diluée d'ammonium à une solution diluée d'ISA, exempte d'ammonium (addition standard). Il est recommandé d'utiliser à cette fin un enregistreur graphique (1 tracé).

2.4 Particularités lors de la détermination de l'ammonium dans des solutions à force ionique élevée

Pour le dosage de l'ammonium, les solutions échantillons qui présentent une force ionique sensiblement supérieure à 0.01 mol/l doivent être mélangées à une quantité plus importante de solution de conditionnement afin d'égaliser autant

que possible les coefficients d'activité de l'ammonium dans les solutions échantillons et dans les solutions d'étalonnage. Si la teneur en sels est même très élevée, il est nécessaire de recourir à la méthode dite (d'addition), décrite ci-après.

2.5 Méthode d'addition pour le dosage de l'ammonium

La concentration d'ion ammonium inconnue d'une solution échantillon peut être déterminée par ajout d'une quantité connue de ce ion à cette solution. A cette fin, il est nécessaire de procéder selon le principe suivant (tout en observant par ailleurs les directives générales définies sous 2.2.):

- Mesurer le potentiel E_P de la chaîne de mesure dans la solution échantillon (si nécessaire préalablement conditionnée).

- Ajouter une quantité définie d'ammonium, ou d'une solution standard d'ammonium (addition). Cet ajout doit produire une modification de potentiel mesuré de l'ordre de 10 à 30 mV.

3) Mesurer le potentiel E_{PS} de la chaîne de mesure après ajout. La concentration inconnue d'ammonium à déterminer dans la solution échantillon peut alors être calculée par la formule:

$$C_P = \frac{C_S \cdot \left(\frac{V_S}{V_P + V_S} \right)}{10^{\frac{E_{PS} - E_P}{S}} - \left(\frac{V_P + V_S}{V_P} \right)}$$

Si l'effet de dilution dû à l'ajout de standard peut être négligé (si $V_S < 1/100$

V_P), la formule utilisée pour ce calcul se simplifie en :

$$C_P = \frac{C_S \cdot \frac{V_S}{V_P}}{10^{\frac{E_{PS} - E_P}{S}} - 1}$$

Les symboles utilisés dans ces 2 formules sont les suivants :

C_P = concentration (inconnue) de NH_4^+ de la solution échantillon à mesurer
 C_S = concentration (connue) de NH_4^+ de la solution standard
 V_P = volume (ml) de la solution échantillon à mesurer
 V_S = volume (ml) de la solution standard ajoutée

E_P = potentiel (mV) de la chaîne de mesure dans cette même solution échantillon à mesurer (avant l'ajout)
 E_{PS} = potentiel (mV) de la chaîne de mesure dans cette même solution après l'ajout de solution standard.

valeurs de la pente théorique de l'électrode pour diverses températures.

Tableau 1 : Pente théorique selon NERNST S_{th} de l'électrode à différentes températures (mV) pour un changement de concentration d'une puissance de 10.

$T(^{\circ}C)$	S_{th}	$T(^{\circ}C)$	S_{th}	$T(^{\circ}C)$	S_{th}
0	54.20	25	59.16	50	64.12
5	55.19	30	60.15	55	65.11
10	56.18	35	61.14	60	66.10
15	57.17	40	62.13	65	67.09
20	58.17	45	63.13	70	68.09

Dans la littérature (cf. 6), on trouve décrites de nombreuses variantes du procédé par ajout qui tiennent compte en particu-

lier de la valeur exacte de la pente de la chaîne de mesure dans le domaine de concentration de la mesure.

3. Maintenance de l'électrode à ammonium

Les dépôts formés à la surface du module à membrane peuvent être éliminés en plongeant quelques minutes l'électrode à ammonium dans de l'eau déion-

sée. Après rinçage, on reconditionne l'électrode pendant quelques minutes dans une solution environ 0.01 mol/l NH_4^+ .

3.1 Conservation

On conservera l'électrode à l'air, à l'état sec. A cette fin, l'électrode sera avanta-

geusement placée dans le capuchon protecteur qui est livré simultanément.

3.2 Remplacement du module à membrane

Les modules à membrane dont la membrane sélective est abîmée, qui présentent des temps de réponse trop longs et des potentiels instables et qui ne peuvent être régénérés (cf. ci-dessus), doivent être remplacés.

Lors du remplacement du module à membrane par un module neuf, on procédera comme suit⁵⁾ :

- 1) Projeter une fois l'électrode vigoureusement, en direction de sa tête, en lui imprimant du bras un mouvement centrifuge (comme pour faire redescendre la colonne d'un thermomètre médical) afin d'expulser les bulles d'air hors de la partie supérieure de l'électrode.
- 2) Retourner l'électrode sur sa tête et dé-

visser l'ancien module à membrane du corps de l'électrode.

- 3) Remplir à nouveau le corps de l'électrode au moyen de la solution interne, sans aucune bulle et jusqu'à ras bord.
- 4) Remplir également le nouveau module à membrane au moyen de solution interne jusqu'au joint d'étanchéité.
- 5) Visser à fond le nouveau module à membrane.
- 6) Rincer soigneusement toute l'électrode et la laisser ensuite tremper pendant 5 à 10 minutes dans une solution d'ammonium diluée (env. 0.01 mol/l NH_4^+).

Après ce rinçage, l'électrode est à nouveau prête à l'emploi.

3.3 Remplacement du corps de l'électrode

Les corps des électrodes défectueuses présentent souvent des affichages instables et doivent être remplacés.

Lors du remplacement du corps de l'électrode par un corps neuf, on procédera comme suit⁵⁾ :

- 1) Dévisser le module à membrane de l'ancien corps de l'électrode.
- 2) Remplir partiellement le nouveau corps de l'électrode avec de la solution interne.

- 3) Introduire le tuyau à air dans le corps de l'électrode puis le remplir complètement, jusqu'à ras bord et sans bulle, de solution interne. Si nécessaire, ôter l'excédent de cette dernière en l'essuyant.
- 4) Essuyer également le pas de vis du module à membrane. Si nécessaire, remplir à nouveau le module de solution interne (cf. § 3.2, point 4).

Continuer selon § 3.2 dès point 5.

4. Dépannage

Panne:

Origine possible:	Mesure à prendre:
Valeur à l'extérieur du domaine de mesurage	
Appareil de mesure défectueux	Contrôle avec entrée court-circuitée
Mauvais contact à la fiche de l'électrode	Enficher et retirer la fiche plusieurs fois de suite.
Electrode de référence vide	La remplir et contrôler le rodage.
Diaphragme à rodage desséché	Laisser s'écouler quelques gouttes d'électrolyte en soulevant le cône extérieur.
Affichage instable	
Appareil de mesure défectueux	Contrôle avec entrée court-circuitée.
Préparation de l'échantillon omise	Ajouter de l'ISA.
Mise à terre défectueuse	Mettre à terre l'appareil de mesure et l'agitateur magnétique.
Charges électrostatiques	Traiter avec produit antistatique ou mouillant toutes les parties plastiques de l'appareil de mesure.
Diaphragme à rodage bouché	Le nettoyer.
Bulles d'air trop importantes dans l'électrode (après remplacement du module à membrane)	Balancer vigoureusement du bras l'électrode vers son module à membrane (comme un thermomètre médical); la monter à nouveau (cf. 3.2) lors d'un montage prévu tête en bas.
Corps de l'électrode défectueux	Remplacer le corps de l'électrode (3.3).
Affichage dérive	
La température n'est pas constante	Thermostatiser ou attendre que toutes les solutions soient à température ambiante.
Préparation de l'échantillon omise	Ajouter de l'ISA.
Membrane contaminée ou abîmée	Nettoyer, respectivement remplacer le module à membrane (3.2).
Pente incorrecte	
Solution(s) étalon(s) contaminée(s) ou diluée(s) de manière incorrecte	Préparer à nouveau une (ou des) solution(s) d'étalonnage (2.2).
Préparation de l'échantillon omise	Ajouter de l'ISA.
Module à membrane insuffisamment vissé	Visser à fond le module à membrane.
Module à membrane endommagé	Remplacer le module à membrane (3.2).
Résultats erronés malgré des valeurs d'étalonnage correctes	
Courbe d'étalonnage erronée	Reporter les mV sur l'échelle linéaire; contrôler l'orientation des valeurs de concentration sur l'échelle logarithmique.
Signe algébrique erroné	Contrôler le signe en lisant la valeur (mV).
Solutions d'étalonnage incorrectes	Répéter les dilutions, év. refaire de nouvelles solutions d'étalonnage.
Ajouts d'ISA incorrects	Ajouter de l'ISA aux solutions étalons et échantillons en même proportion.
Utilisation de la fausse unité	$10^{-3} \text{ mol/l} = 18.04 \text{ mg/l de } NH_4^+$ $= 14.01 \text{ mg/l de N.}$

5. Tables de conversion

Pour la conversion en d'autres unités, on peut utiliser les facteurs suivants:

Donnée:	Facteur de multiplication:	On obtient:
mol/l NH_4^+	$18.04 \cdot 10^3$	mg/l NH_4^+
mol/l NH_4^+	$14.01 \cdot 10^3$	mg/l N
Donnée:	Facteur de division:	On obtient:
mg/l NH_4^+	$18.04 \cdot 10^3$	mol/l NH_4^+
mg/l N	$14.01 \cdot 10^3$	mol/l NH_4^+

Relations entre unités de concentration

mol/l NH_4^+	mg/l NH_4^+	mg/l N
10^{-1}	1804	1401
10^{-2}	180.4	140.1
10^{-3}	18.04	14.01
10^{-4}	1.804	1.401
10^{-5}	0.1804	0.1401
10^{-6}	0.01804	0.01401

6. Littérature

K. Camann, «Working with Ion-Selective Electrodes», Springer-Verlag, 1979.
D. Midgley, K. Torrance, «Potentiometric Water Analysis», John Wiley and Sons, 1978.

J. Veseley, D. Weiss, K. Stulik, «Analysis with Ion-Selective Electrodes», Ellis Horwood Ltd./John Wiley and Sons, 1978.

D'autres références sont disponibles sur demande pour des applications spéciales.

⁵⁾ Un fonctionnement correct de l'électrode, également dans un montage tête en bas, est garanti lorsque le remplissage de l'électrode est exempt de bulle. Les variations de pression sont absorbées par le tuyau à air situé dans l'électrode.

1. Allgemeine Informationen

Die Ammonium-Elektrode, Typ 15 223 3000 eignet sich zur Messung von Ammonium-Gehalten in wässrigen Systemen. Sie findet bevorzugt Anwen-

dung z. B. in der Analytik von Lebensmitteln, Böden, Düngemitteln und biologischen Flüssigkeiten.

1.1 Spezifikationen

Art der Ionen-selektiven Membran:	Polymermatrix-Membran (PVC)
Widerstand der Membran:	<10 M Ω
Primäre Messgrösse:	mV-Spannung, proportional zu $\log a\text{NH}_4^+$
Messbereich:	<10 ⁻⁶ mol/l bis 1 mol/l NH_4^+
Mess-Temperaturbereich:	0 bis 50 °C
Messmedium:	wässrig
Probevolumen:	vorteilhaft mehr als 5 ml, kleinere Mengen mit speziellen Messgefässen möglich.
Optimaler pH-Bereich:	4 bis 7
Interferenzen ¹⁾ :	Kationische Tenside (Detergentien) müssen abwesend sein; das Verhältnis (mol/l) K^+/NH_4^+ muss <0.05 sein; entsprechende Verhältnisse für: Na^+ , Li^+ <5; H^+ <0.3; Rb^+ <0.2, Cs^+ <2, Mg^{++} <1000, Ca^{++} , Ba^{++} <350, Sr^{++} <100.
Präzision:	Ohne interferierende Substanzen ist eine Präzision von besser als ± 0.5 mV entsprechend $\pm 2\%$ der gemessenen NH_4^+ -Konzentration erreichbar.
Ansprechzeiten:	Beim Wechsel von niedrigeren zu höheren Konzentrationen bis zu einigen Sekunden.
Elektroden-Abmessungen:	Länge ab Unterkante Steckkopf: 120 mm. Durchmesser: 12 mm
Materialien:	Elektrodenkörper aus chemisch resistantem Kunststoff (POM Copolymer), Membrankörper aus PVC, Dichtringe aus Silikon.
Lebensdauer:	Die Lebensdauer eines Membran-Moduls ist abhängig von den Einsatzbedingungen, in der Regel aber länger als 4 Monate.
Kabel-Anschluss:	AS7-Verbindungskabel mit Geräte-Stecker entsprechend den Angaben des pH/mV- bzw. Ionenmeter-Herstellers (siehe Prospekt).

1.2 Lieferumfang

Die Elektrode wird mit montiertem Membranmodul und gefüllt mit Innenlösung geliefert. Sie ist ohne Vorbehandlung sofort betriebsbereit.

1.3 Geräte und Hilfsmittel

- Referenz-Elektrode Typ 373-90-WTE-ISE-S7 mit Ag/AgCl-Referenzsystem und Brückenelektrolyt-Kammer (andere Referenz Elektroden-Typen für besondere Anwendungen auf Anfrage)
- Ionenmeter oder pH/mV-Meter
- Magnetrührwerk und Magnetrührstäbchen
- Elektrodenhalter
- Messgefässe
- diverse Pipetten, vorteilhaft Mikroliter-Pipetten
- Weitere nützliche Hilfsmittel (erforderlich, wenn kein Ionen-Meter verwendet wird):
- halb-logarithmisches Papier und/oder Taschenrechner mit wiss.-techn. Funktionen.

1.4 Erforderliche Lösungen

- Ionenfreies Wasser zur Herstellung der Lösungen, bei der Bestimmung sehr niedriger Ammonium-Konzentrationen (etwa <10⁻⁴ mol/l) vorzugsweise bidestilliertes Wasser.
- Brücken-Elektrolyt für die Referenz-Elektrode und ISA-Lösung zur Konditionierung der Eich- und Mess-Lösungen (ISA = Ionen-Stärke Adjustier-Lösung), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.9 mol/l; 600 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ (reinst) in etwa 800 ml Ionenfreiem Wasser unter Erwärmen lösen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur in einem Messkol-
- ben auf 1 l auffüllen.
- Ammonium-Standardlösung 0.1 mol/l NH_4^+ oder 1 g/l NH_4^+ : Ammoniumchlorid p. a. 2 Stunden bei 120 °C trocknen. 5.349 g NH_4Cl (für eine 0.1 mol/l NH_4^+ -Lösung) bzw. 2.965 g NH_4Cl (für eine 1.0 g/l NH_4^+ -Lösung). 3.819 g NH_4Cl (für eine 1.0 g/l N-Lösung) in einem 1000-ml-Messkolben in Ionenfreiem Wasser lösen. Bis zur Marke auffüllen. Diese Lösungen sind mehrere Monate haltbar.

Deutsch

2. Gebrauch der Ammonium-Elektrode

2.1 Inbetriebnahme

Zur Inbetriebnahme wird die Elektrode aus dem Schutzhohr genommen. Die ionenselektive Membran soll nicht berührt werden. Die Elektrode wird mit dem Verbindungskabel an die Anschlussbuchse des Ionen- oder pH/mV-Meters angeschlossen.

sen, die für ionenselektive oder pH-Elektroden vorgesehen ist (hochohmiger Eingang!). Die Referenz-Elektrode ist an den Referenz-Elektroden-Eingang anzuschliessen (Bananenstecker 4 mm bzw. US-Pin 2 mm).

2.2 Eichen und Messen

Bitte beachten!

- Eich- und Messlösungen sollen immer die gleiche Temperatur aufweisen (Messgefässe gegen Erwärmung durch Magnetrührwerke isolieren! In der Regel genügt eine Scheibe Karton oder Schaumstoff).
- Alle Messungen sollen bei gleichen Rührbedingungen durchgeführt werden, d. h.: gleiche Rührgeschwindigkeit, gleichartiges Magnet-Rührstäbchen, gleicher Abstand der Elektroden zum Rührstäbchen usw.
- Beschädigungen und Ablagerungen auf der Oberfläche der ionenselektiven Membran beeinträchtigen das Ansprechverhalten. (Abhilfe siehe 3.)
- Zur Gesamt-Ammonium-Bestimmung soll in allen Eich- und Mess-Lösungen die ionale Stärke gleich sein. Der pH-Wert soll zwischen 4 und 7 liegen. Dies wird in der Regel durch die ISA-Zugabe (s. o.) garantiert. (Besonderheiten siehe 2.3 bis 2.5).

Herstellen von Eichlösungen

- 1) Lösungen mit verschiedenen Ammonium-Konzentrationen durch Verdünnen von Ammonium-Standardlösung mit Ionenfreiem Wasser herstellen.
- 2) Jeweils 100 Teile dieser Lösungen mit 2 Teilen ISA-Lösung (siehe 1.4) versetzen²⁾.

In jedem Falle zwei, für genaue Messun-

gen mindestens fünf Eichlösungen herstellen. Lösungen mit Ammonium-Konzentrationen unterhalb 10⁻⁴ mol/l bzw. 2 mg/l sollten jeweils frisch vor jeder Eichung hergestellt werden. Andere Lösungen sind etwa einen Monat lang haltbar.

Herstellen von Probe-Messlösungen

Jeweils 100 Teile der Probelösung mit unbekanntem Ammonium-Gehalt mit 2

Teilen ISA-Lösung versetzen²⁾.

Allgemeine Anleitung zur Bestimmung von Gesamt-Ammonium-Gehalten durch Direktmessung

a) Vorbereitungen

- 1) Eichlösungen mit verschiedenen Ammonium-Konzentrationen bereitstellen. Mehrere Messgefässe mit den verschiedenen Lösungen beschriften. Bei Verwendung nur eines Messgefässes dieses beim Wechsel der Lösungen gründlich spülen.
- 2) NH_4^+ -Elektrode abspülen, Elektrodenkörper mit einem sauberen Papiertuch abwischen, ionenselektive Membran nur vorsichtig abtupfen!
- 3) Referenz-Elektrode:

- Brücken-Elektrolyt einfüllen bis zum Rand der Einfüllöffnung⁴⁾.
- Schliff etwas öffnen (vorsichtig drehen) und etwas Elektrolyt ausfliessen lassen. Schliff wieder zudrehen (nicht zu fest). Brücken-Elektrolyt nachfüllen.
- Referenz-Elektrode abspülen und mit Papiertuch abwischen.
- 4) Elektroden im Halter befestigen und mit dem Messgerät verbinden.

b) Eichen

- Nacheinander mit NH_4^+ -Lösungen verschiedener Konzentration eichen (vorteilhaft in Richtung zunehmender Konzentration).
- Vor'm Eintauchen der Elektroden in die nächste Lösung die Elektroden jeweils gründlich spülen und abwischen (s. o.)
- 1) Zum Eichen jeweils Ammonium- und Referenz-Elektrode in die Eichlösung eintauchen, (Magnetrührer in Betrieb setzen), Messwerteneinstellung abwarten und konstanten Endwert notieren.
- 2) Millivolt-Messwerte in einem Eich-

Diagramm (s. Abb. 2.) gegen den Logarithmus der jeweiligen Ammonium-Konzentration der zugehörigen Eichlösung auftragen (halb-logarithmisches Papier verwenden: NH_4^+ -Konzentration $\rightarrow$ logarithmische Achse, mV-Werte $\rightarrow$ lineare (mm) Achse)³⁾.

(Art und Häufigkeit von Nacheichungen richten sich nach den Messbedingungen und insbesondere nach der gewünschten Genauigkeit).

c) Messen

Zum Messen wie bei der Eichung verfahren und konstante Endwerte notieren. Mit Hilfe des Eich-Diagramms (s. o.) aus den mV-Messwerten die gesuchten Am-

monium-Konzentrationen der Probelösungen ermitteln bzw. mit Hilfe eines Taschenrechners berechnen³⁾.

²⁾ Durch die Zugabe an ISA wird eine ionale Stärke von etwa 0.1 mol/l erzeugt.

³⁾ Insbesondere bei mehr als zwei Eichpunkten kann für die Auswertung der Eich-Diagramme vorteilhaft ein wissenschaftlich-technischer Taschenrechner ($\rightarrow$ lineare Regression) eingesetzt werden. (Siehe z. B.: S. Ebel, E. Glaser, A. Seuring, Fres. Z. Anal. Chem. 1978, 291, 108-112).

⁴⁾ Die Lebensdauer der Referenz-Elektrode wird verkürzt, wenn der Brückenelektrolyt-Raum beständig bis über das innere Diaphragma gefüllt bleibt (KCl-Auslaugung!)

¹⁾ Die Interferenz ist bei den genannten Verhältnissen <1%.

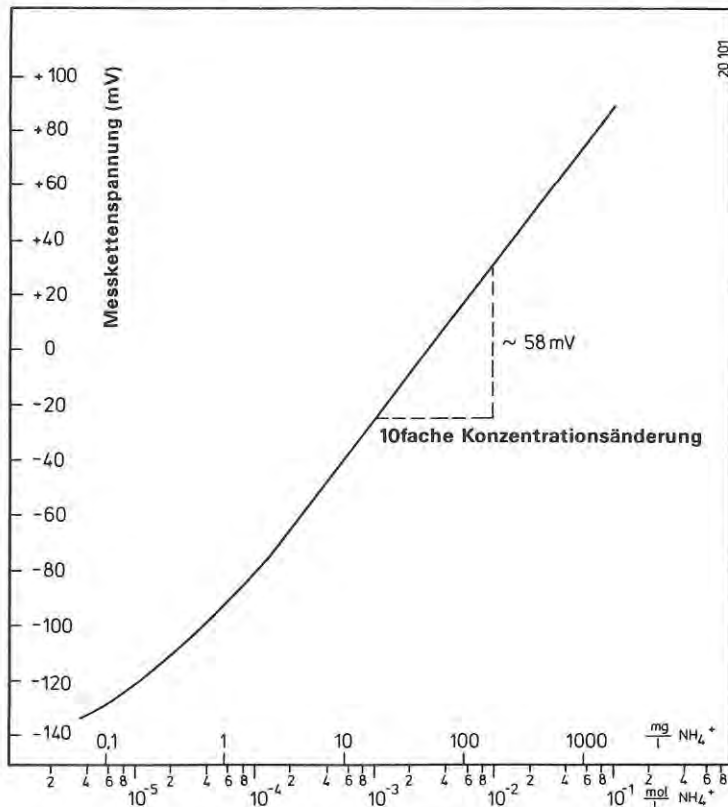
d) Nach Abschluss der Messungen

- 1) Ammonium-Elektrode abspülen. Trocken aufbewahren, am besten im Schutzrohr.
- 2) Elektrolyt aus der Referenz-Elektrode

ablassen⁴⁾. Zur Aufbewahrung Einfüllöffnung mit der Gummikappe verschliessen.

Abbildung 2.

Typische Eichkurve einer Ammonium-selektiven Messkette in ISA-Lösung (100 Teile ionenfreies Wasser + 2 Teile ISA) bei 20 °C.



2.3 Besonderheiten bei der Bestimmung niedriger Ammonium-Gehalte

Die Nachweisgrenze der Ammonium-Elektrode wird durch die geringe Wasser-Löslichkeit der in der Membran enthaltenen Ammonium-selektiven Komponenten bestimmt. Sie äussert sich in einer Verflachung der Elektrodenfunktion im Bereich der Nachweisgrenze (siehe Abb. 2).

Für Messungen im gekrümmten Bereich der Eichkurve (unterhalb etwa $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l NH_4^+ bzw. 2 mg/l) sollte eine Eichkurve mit mindestens 5 Eichpunkten auf-

genommen oder aber ein Aufstockverfahren mit mehrfacher Standard-Zugabe oder ein Aufstock-/Verdünnungsverfahren (siehe Lit.) eingesetzt werden.

Die Aufnahme der Eichkurve erfolgt zweckmässigerweise durch stufenweise Zugabe eines verdünnten Standards zu einer ammoniumfreien, verdünnten ISA-Lösung (Standard-Addition). Es empfiehlt sich der Einsatz eines Linienschreibers.

2.4 Besonderheiten bei der Bestimmung von Ammonium in Lösungen mit hoher ionaler Stärke

Probe-Lösungen mit einer ionalen Stärke wesentlich höher als 0.01 mol/l müssen in einem höheren Verhältnis mit Konditionier-Lösung versetzt werden, um eine Angleichung der NH_4^+ -Aktivitätskoeffi-

zienten in Eich- und Mess-Lösungen zu erreichen. Bei sehr hohen Salzgehalten sollte in der Regel ein Aufstockverfahren (s. u.) angewendet werden.

2.5 Aufstockverfahren zur Ammonium-Bestimmung

Die unbekannte Ammonium-Konzentration einer Probe-Lösung kann bestimmt werden durch Zugabe einer bekannten Ammonium-Menge zu dieser Lösung. Dabei ist prinzipiell folgendermassen vorzugehen (unter Beachtung der allgemeinen Hinweise in 2.2.):

- 1) Messung der Elektroden-Spannung E_P in der (ggf. vorher konditionierten) Probe-Messlösung.

- 2) Zugabe einer definierten Menge an Ammonium, resp. einer Ammonium-Standardlösung (aufstocken). (Die Zugabe soll eine Spannungsänderung von etwa 10 bis 30 mV bewirken).

- 3) Messung der Elektroden-Spannung E_{PS} in der aufgestockten Lösung.

Die unbekannte Ammonium-Konzentration in der Probe-Messlösung kann dann berechnet werden nach der folgenden Formel:

$$C_P = \frac{C_S \cdot \left(\frac{V_S}{V_P + V_S} \right)}{10^{\frac{E_{PS} - E_P}{S}} - \left(\frac{V_P + V_S}{V_P} \right)}$$

Muss die durch die Standard-Zugabe verursachte Verdünnung nicht berücksichtig werden (wenn $V_S < 1/100 V_P$), vereinfacht sich Formel (1) zu:

$$C_P = \frac{C_S \cdot \frac{V_S}{V_P}}{10^{\frac{E_{PS} - E_P}{S}} - 1}$$

Die Bezeichnungen haben darin folgende Bedeutung:

- C_P = NH_4^+ -Konzentration in der Probe-Messlösung
 C_S = NH_4^+ -Konzentration der Standard-Lösung

V_P = Volumen der Probe-Messlösung (ml)

V_S = zugesetztes Volumen an Standard-Lösung (ml)

E_P = Elektroden-Spannung in der Probe-Messlösung (mV)

E_{PS} = Elektroden-Spannung in der aufgestockten Lösung (mV)

Die Steilheit S der Ammonium-selektiven Messkette hängt vor allem von der Mess-Temperatur ab. Tabelle 1 gibt die Beträge der theoretischen Steilheiten für verschiedene Temperaturen an.

Tabelle 1.

NERNST-Faktoren S_{th} bei verschiedenen Temperaturen in mV pro 10fache Konzentrationsänderung.

In der Literatur (siehe 6.) sind zahlreiche Varianten des Aufstockverfahrens beschrieben, welche insbesondere die genaue Steilheit der Messkette im Bereich der gemessenen NH_4^+ -Konzentration berücksichtigen.

T (°C)	S_{th}	T (°C)	S_{th}	T (°C)	S_{th}
0	54.20	25	59.16	50	64.12
5	55.19	30	60.15	55	65.11
10	56.18	35	61.14	60	66.10
15	57.17	40	62.13	65	67.09
20	58.17	45	63.13	70	68.09

3. Wartung und Unterhalt der Ammonium-Elektrode

Ablagerungen auf der Oberfläche des Membran-Moduls können entfernt werden, indem die NH_4^+ -Elektrode einige Minuten in ionenfreies Wasser gestellt

wird. Nach Abspülen wird die Elektrode einige Minuten in etwa 0.01 mol/l NH_4^+ -Standardlösung rekonditioniert.

3.1 Lagerung

Die Ammonium-Elektrode wird an der Luft aufbewahrt. Dazu wird die Elektrode

vorteilhaft in dem mitgelieferten Schutzrohr untergebracht.

3.2 Wechsel des Membranmoduls

Membranmodule mit beschädigter sensibler Membran, welche zu lange Ansprechzeiten und ggf. instabile Potentiale verursachen und nicht mehr regenerierbar sind (s. o.), müssen ersetzt werden.

Beim Austausch gegen ein neues Membran-Modul wird folgendermassen verfahren⁵⁾:

- 1) Elektrode einmal kräftig zum Elektrodenkopf hin schleudern (wie ein Fieberthermometer), um Luftblasen aus dem Elektrodenoberteil zu entfernen.
- 2) Elektrode auf den Kopf stellen und altes Membran-Modul vom Elektrodenkörper abschrauben.

- 3) Elektrodenkörper mit Innenlösung blasenfrei randvoll wieder auffüllen.
- 4) Das neue Membran-Modul ebenfalls mit Innenlösung bis zum Dichtring auffüllen.
- 5) Das Membran-Modul gut festschrauben.

- 6) Die gesamte Elektrode gründlich spülen und anschliessend während etwa 5 bis 10 min. in einer verdünnten Ammonium-Lösung (etwa 0.01 mol/l NH_4^+) stehenlassen.

Nach Abspülen ist die Elektrode wieder messbereit.

3.3 Wechsel eines Elektrodenkörpers

Defekte Elektrodenkörper verursachen oft eine instabile Anzeige und müssen ersetzt werden.

Beim Austausch gegen einen neuen Elektrodenkörper wird folgendermassen verfahren⁵⁾:

- 1) Membran-Modul vom alten Elektrodenkörper abschrauben.
- 2) Etwas Innenlösung in den neuen Elektrodenkörper füllen.
- 3) Luftschlauch in den Elektrodenkörper einschieben und diesen anschlies-

send randvoll mit Innenlösung füllen (blasenfrei) bzw. überschüssige Innenlösung sorgfältig abwischen.

- 4) Gewindeteil des Membran-Moduls auswaschen. Das Modul ggf. neu mit Innenlösung füllen (siehe 3.2, Punkt 4).

Weiter vorgehen wie ab Punkt 5 in Abschnitt 3.2.

⁵⁾ Die ordnungsgemässe Funktion der Elektrode auch bei über-Kopf-Einbau wird gewährleistet durch die praktisch blasenfreie Füllung der Elektrode. Druckschwankungen werden durch einen luftgefüllten Schlauch im Elektrodenkörper aufgefangen.

4. Fehlersuche

Fehler:

Mögliche Ursache:	Massnahme:
Wert ausserhalb des Messbereichs:	
Messgerät defekt	Kontrolle mit kurzgeschlossenem Eingang.
schlechter Kontakt am Elektrodenstecker	mehrmals Ein- und Ausstecken.
Referenzelektrode leer	auffüllen, Schliff kontrollieren.
Schliffdiaphragma ausgetrocknet	durch Anheben des äusseren Konus' einige Tropfen Elektrolyt austreten lassen.
Instabile Anzeige:	
Messgerät defekt	Kontrolle mit kurzgeschlossenem Eingang.
fehlende Probenvorbereitung	ISA zugeben.
mangelhafte Erdung	Messgerät und Rührwerk erden.
statische Aufladung	Kunststoffteile am Messgerät mit Anti-statik- oder Netzmittel behandeln.
Schliffdiaphragma verstopft	reinigen.
grössere Luftblase in der Elektrode (nach Membranmodul-Wechsel)	Elektrode zum Membranmodul hinschleudern (Fieberthermometer!), bei vorgesehenem über-Kopf-Einbau neu montieren (3.).
Elektrodenkörper defekt	Elektrodenkörper ersetzen (3.3).
Anzeige driftet:	
keine konstante Temperatur	thermostatisieren oder warten, bis alle Lösungen auf Raumtemperatur sind.
fehlende Probenvorbereitung	ISA zugeben.
Membrane verschmutzt oder beschädigt	reinigen bzw. Membranmodul ersetzen (3.2).
Unkorrekte Steilheit:	
Eichlösung(en) verschmutzt oder falsch verdünnt	neue Eichlösung(en) herstellen (2.2).
fehlende Probenvorbereitung	ISA zugeben.
Membranmodul nicht fest genug aufgeschraubt	Membranmodul festschrauben.
Membranmodul beschädigt	Membranmodul ersetzen (3.2).
Falsches Resultat trotz korrekter Eichwerte:	
Eichkurve fehlerhaft	mV auf der linearen Achse auftragen, Auftragsrichtung auf der logarithmischen Achse kontrollieren.
falsches Vorzeichen	bei der mV-Ablesung Vorzeichen beachten.
Eichlösungen falsch	Verdünnungen wiederholen, evtl. neue Eichlösungen herstellen.
fehlerhafte ISA-Zugabe	ISA zu Proben und Eichlösungen im selben Verhältnis zugeben.
Gebrauch der falschen Einheit	$10^{-3} \text{ mol/l} = 18.04 \text{ mg/l als } \text{NH}_4^+$ $= 14.01 \text{ mg/l als N.}$

5. Umrechnungstabellen

Für Umrechnungen gelten folgende Beziehungen:

gegeben:	multiplizieren mit:	ergibt:
mol/l NH_4^+	$18.04 \cdot 10^3$	mg/l NH_4^+
mol/l NH_4^+	$14.01 \cdot 10^3$	mg/l N
gegeben:	dividieren durch:	ergibt:
mg/l NH_4^+	$18.04 \cdot 10^3$	mol/l NH_4^+
mg/l N	$14.01 \cdot 10^3$	mol/l NH_4^+

Beziehungen zwischen Konzentrationseinheiten:

mol/l NH_4^+	mg/l NH_4^+	mg/l N
10^{-1}	1804	1401
10^{-2}	180.4	140.1
10^{-3}	18.04	14.01
10^{-4}	1.804	1.401
10^{-5}	0.1804	0.1401
10^{-6}	0.01804	0.01401

6. Literatur

K. Cammann, Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden. Springer-Verlag, 1977.
D. Midgley, K. Torrance, Potentiometric Water Analysis. John Wiley and Sons, 1978.
J. Vesely, D. Weiss, K. Stulik, Analysis with Ion-Selective Electrodes. Ellis Horwood Ltd./John Wiley and Sons, 1978.
Weitere Literatur zu besonderen Anwendungen auf Anfrage.

7. Ordering information

The following components of the ammonium electrode can be supplied separately:

- Membrane kit (1 replacement NH_4^+ membrane module + 12 ml internal filling solution) Ordering No. **15 223 2000**
- Type 373-90-WTE-ISE-S7 Reference Electrode: Ordering No. **10 373 3064**
- Replacement electrode body: Ordering No. **15 200 1000**

AS7 connecting cables for both ammonium and reference electrodes can be supplied on request to suit the measuring instrument in use.

7. Informations pour commande de matériel

Les parties suivantes de l'électrode à ammonium peuvent être commandées séparément:

- (Membrane-Kit) (1 module à membrane de remplacement pour NH_4^+ et 12 ml de solution interne) No. de cde. **15 223 2000**
- Electrode de référence
Type 373-90-WTE-ISE-S7 No. de cde. **10 373 3064**
- Corps de remplacement de l'électrode No. de cde. **15 200 1000**

Les câbles de raccordement AS7 pour l'électrode à ammonium et pour l'électrode de référence à tête enfichable S7 correspondant à votre appareil de mesure sont livrables sur demande.

7. Bestellinformationen.

Folgende Teile zur Ammonium-Elektrode können separat bestellt werden:

- Membran-Kit (1 Austausch-Membranmodul NH_4^+ sowie 12 ml Innenlösung) Bestell-Nr. **15 223 2000**
- Referenz-Elektrode
Typ 373-90-WTE-ISE-S7: Bestell-Nr. **10 373 3064**
- Austausch-Elektrodenkörper Bestell-Nr. **15 200 1000**

AS7-Verbindungskabel für die Ammonium- und für die Referenz-Elektrode passend zum Messgerät auf Anfrage.

Mettler-Toledo AG, Process
Im Hackacker 15
8902 Urdorf/Switzerland
Phone: ++1 736 22 11
Fax: ++1 736 26 36

20 606 1092
223-O3-CH