

**Operating Instruction
for Cl^- Ion-Selective Electrode**

**Manuel d'Instruction
pour l'Electrode Sélective au Cl^-
Chlorure**

**Anleitung
zur ionenselektiven Elektrode Cl^-**

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 15 213 3000 Chloride Electrode

Contents

Pages 3-8

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 chloride concentrations
 - 2.4 Particular requirements for determining chloride in ground waters, tap water and effluents
 - 2.5 Particular requirements for determining chloride in the presence of sulphide
 - 2.6 Particular requirements for determining chloride in solutions with high ionic strengths
 - 2.7 Standard addition method for chloride determination
3. Care and maintenance of the chloride 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 20

Instructions pour l'Electrode Sélective au Chlorure (Cl⁻) Type 15 213 3000

Sommaire

Pages 3 et 9-14

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 du dosage de faibles teneurs en chlorure
 - 2.4 Particularités lors du dosage du chlorure dans des eaux de surface, des eaux potables ou des eaux usées
 - 2.5 Particularités lors du dosage du chlorure en présence du sulfure
 - 2.6 Particularités lors du dosage du chlorure dans des solutions à force ionique élevée
 - 2.7 Méthode d'addition pour le dosage du chlorure
3. Maintenance de l'électrode à chlorure
 - 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 20

Anleitung zur Chlorid-Elektrode Typ 15 213 3000

Inhalt

Seiten 3 und 15-19

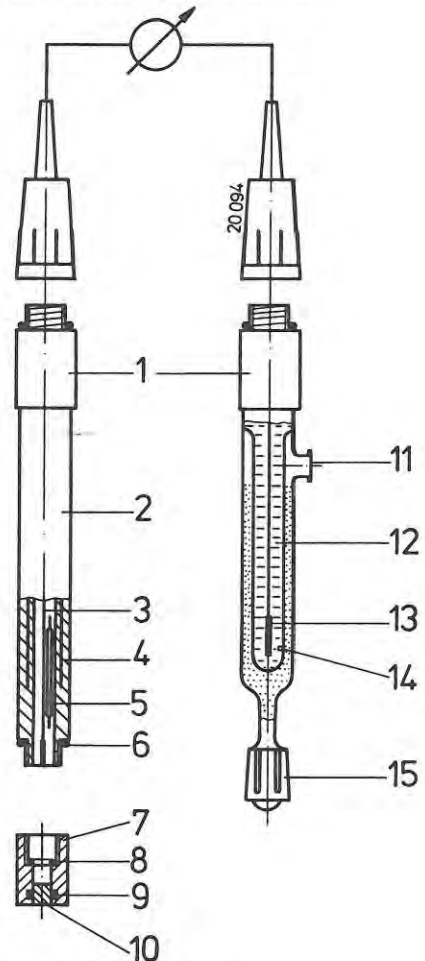
1. Allgemeine Informationen
 - 1.1 Spezifikationen
 - 1.2 Lieferumfang
 - 1.3 Geräte und Hilfsmittel
 - 1.4 Erforderliche Lösungen
2. Gebrauch der Elektrode
 - 2.1 Inbetriebnahme
 - 2.2 Eichen und Messen
 - 2.3 Besonderheiten bei der Bestimmung niedriger Chlorid-Gehalte
 - 2.4 Besonderheiten bei der Bestimmung von Chlorid in Oberflächen-, Trink- und Abwasser
 - 2.5 Besonderheiten bei der Bestimmung von Chlorid in Gegenwart von Sulfid
 - 2.6 Besonderheiten bei der Bestimmung von Chlorid in Lösungen mit hoher ionaler Stärke
 - 2.7 Aufstockverfahren zur Chlorid-Bestimmung
3. Wartung und Unterhalt der Chlorid-Elektrode
 - 3.1 Lagerung
 - 3.2 Wechsel des Membranmoduls
 - 3.3 Wechsel eines Elektrodenkörpers
4. Fehlersuche
5. Umrechnungstabellen
6. Literatur
7. Bestellinformationen

Seite 20

Figure 1: Structural arrangement of a chloride-selective electrode assembly.

Figure 1: Construction d'une chaîne de mesure sélective au chlorure.

Abbildung 1: Aufbau einer Chlorid-selektiven Messkette.



Structural arrangement of Type 15 213 3000 chloride 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, 9 | silicone sealing washers |
| 7 | plastic membrane module body (POM copolymer) |
| 10 | ion-selective membrane (compacted AgCl/Ag ₂ S) |

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 chlorure type 15 213 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, 9 | Joint d'étanchéité en silicone |
| 7 | Corps modulaire en matière synthétique (copolymère POM) |
| 10 | Membrane de AgCl/Ag ₂ S pressé, sélective au Cl ⁻ |

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 | Elément de référence Ag/AgCl |
| 14 | Diaphragme intérieur (céramique) |
| 15 | Diaphragme à rodage |

Aufbau der Chlorid-Elektrode Typ 15 213 3000

- | | |
|---------|--|
| 1 | S7-Steckkopf |
| 2 | Kunststoffkörper (POM Copolymer) |
| 3 | Ag/AgCl-Innenableitung |
| 4 | Elektrische Abschirmung |
| 5 | Luftschlauch |
| 6, 8, 9 | Silikon-Dichtungsringe |
| 7 | Kunststoff-Modulkörper (POM Copolymer) |
| 10 | Ionenselektive Pressling-Membran |

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

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

1. General information

The Type 15 213 3000 Chloride Electrode is intended for measuring the chloride ion concentrations in aqueous, partially aqueous and non-aqueous solutions. Its preferred applications are to be found in

the fields of ground-water, drinking water and effluent analysis, as well as that of highly purified water, food products, soil samples and biological fluids (such as urine and perspiration, etc.).

1.1 Technical data

Type of ion-selective membrane:	compacted AgCl/Ag ₂ S
Membrane impedance:	<100 k Ω
Primary measured value:	potential in mV, proportional to $\log a_{Cl^-}$
Measuring range:	<5 · 10 ⁻⁶ mol/l to >1 mol/l Cl ⁻
Operating temperature range:	0 to 80 °C
Sample media:	aqueous, partially aqueous or non-aqueous.
Sample volume:	preferably greater than 5 ml, although smaller samples may be determined in special measuring vessels.
Optimum pH range:	2 to 11
Interfering ions ¹⁾ :	S ²⁻ must be absent; the molar proportions of the following ions to the chloride ion must lie below the following levels (ratios): CN ⁻ /Cl ⁻ <2 · 10 ⁻⁷ , I ⁻ <5 · 10 ⁻⁷ , Br ⁻ <3 · 10 ⁻³ , S ₂ O ₃ ²⁻ <0.01, NH ₃ <0.12, OH ⁻ <80.
Precision:	in the absence of interfering substances a precision of better than ±0.5 mV corresponding to ±2% of the measured Cl ⁻ concentration is obtainable.
Response time:	when passing from lower to higher concentrations, below 10 ⁻³ mol/l Cl ⁻ , several minutes, and above 10 ⁻³ mol/l Cl ⁻ , less than 1 minute; when passing from higher to lower concentrations, several minutes.
Electrode dimensions:	Length from lower edge of screw cap: 120 mm; diameter: 12 mm
Materials:	electrode body and membrane module body in chemically resistant plastic (POM copolymer); silicone sealing washers.
Working life:	the working life depends on the operating conditions, but is generally longer than 1 year.
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

- Deionized water for preparing solutions; when determining very low chloride concentrations (i.e. <10⁻⁴ mol/l), preferably double-distilled water.
- Intermediate electrolyte (1 mol/l KNO₃) for the reference electrode (Ordering No. 20 9813 250).
- ISA (Ionic Strength Adjuster) solution (5 mol/l NaNO₃) for conditioning sample solutions:
Prepare as follows:
Weigh out 42.5 g AR grade sodium nitrate, dissolve in deionized water and make up to 100 ml.
- Standard chloride solution (0.1 mol/l Cl⁻ or 1 g/l Cl⁻):
Dry AR grade sodium chloride for 2 hours at 120 °C.
Weigh out the following quantities:
5.844 g NaCl for a 0.1 mol/l Cl⁻ solution, or:
1.648 g NaCl for a 1.0 g/l Cl⁻ solution.
Dissolve in deionized 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 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.
- All measurements should be carried out under the same conditions of illumination, preferably in light protected vessels.
- Damage (scratches, etc.) and deposits on the surface of the

ion-selective membrane will impair the response characteristics (for remedies, see § 3 below).

- The Cl⁻ electrode should not be left immersed in concentrated chloride solutions for long periods, since the membrane surface will be attacked (leaching out of AgCl by complexing of silver).

- For total chloride determinations the ionic strength should be the same in all calibration and sample solutions. The pH value should lie between 2 and 11. 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 chloride concentrations by diluting the standard stock solution with deionized water as appropriate.
- 2) To 100 parts of each of these solutions add two parts of ISA solution (see § 1.4 above)²⁾.

In each case, prepare two, and for high-

accuracy measurements at least five different calibration solutions.

Solutions with chloride concentrations below 10⁻⁴ mol/l or 3.5 mg/l should always be freshly prepared before each calibration. Other solutions can be stored for about a month.

Preparation of sample solutions

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

an unknown chloride content²⁾.

General instructions for determining total chloride content by direct measurement

a) Preparatory operations

- 1) Prepare calibration solutions with different chloride 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 Cl⁻ 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 lower edge 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 1 mol/l KNO₃ 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 Cl⁻ 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 chloride 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 chloride concentration of the corresponding solution (use log/linear graph paper):
Cl⁻ 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 chloride concen-

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

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 a 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).

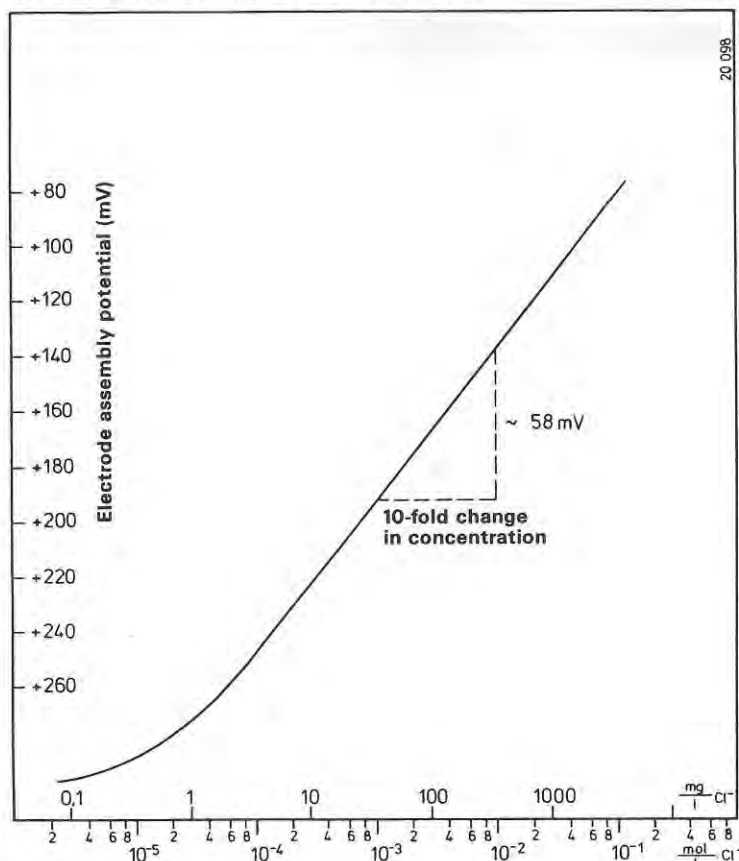
¹⁾ At the ratios mentioned, the interference is <1%.

d) After measurement

- 1) Rinse chloride electrode. Store dry and in the dark (not immersed in chloride solution), preferably in the protective tube.
- 2) Drain electrolyte out of the reference electrode⁴⁾. Replace cap over filling port for storage.

Figure 2:

Typical calibration curve for a chloride-selective electrode assembly in ISA solution (100 parts of deionized water + 2 parts ISA) at 20°C.



2.3 Particular requirements for determining low chloride concentrations

The detection limit of the chloride electrode is determined by the low solubility of the silver chloride contained in the membrane. This manifests itself in a flattening off of the slope of the curve in the region of the detection limit (see Figure 2 above).

For measurements in the curved region of the calibration graph (i. e. below about $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l Cl^- or 10 mg/l Cl^-), a cali-

bration curve with at least 5 points should be plotted, or an enrichment method with several standard additions, or again an addition/dilution method (see literature) should be used.

To plot the calibration curve it is best to add several increments of a standard solution to a dilute, chloride-free solution of ISA (standard addition).

Lowering the detection limit:

The solubility of AgCl and hence the detection limit may be lowered by adding, for example, AR grade isopropanol in a proportion of 1:1. At the same time, the straight portion of the calibration curve is extended. The same effects may be ob-

tained by cooling all calibration and sample solutions to below room temperature. A combination of both methods enables the range of measurement to be extended down to Cl^- concentrations of below 10^{-6} mol/l.

2.4 Particular requirements for determining chloride in ground-waters, tap water and effluents

Interference is particularly likely to be caused with such waters, which contain alkaline-earth ions, owing to deposits of hydroxides and carbonates on the surface of the compacted chloride selective membrane. Such interference may be

prevented by using a slightly acid citrate buffer as sample conditioning solution instead of the usual ISA solution.

This solution should be added to calibration and sample solutions in a proportion of 1:1.

X^- conditioning solution:

Weigh out 106 g AR grade (or low-chloride) citric acid, place in a 2 l beaker and dissolve in about 800 ml deionized water, stirring as required, and then carefully add 40 g AR grade (or low-chloride) sodium hydroxide (wear protective

goggles!). After cooling to room temperature, pour into a 1000 ml calibrated flask and make up to the mark with deionized water. The pH value should be about 5.

2.5 Particular requirements for determining chloride in the presence of sulphide

To prevent sulphide from interfering with the chloride determination, it must first be oxidized before immersing the electrodes. This can be achieved by adding the special $\text{X}^-(\text{S}^{2-})$ conditioning solution described below in a proportion of 1:1 to

all calibration and sample solutions instead of the usual ISA solution. Allow the solutions so treated to stand for 10 minutes before measurement so as to ensure complete oxidation of the sulphide.

$\text{X}^-(\text{S}^{2-})$ conditioning solution:

Weigh out 62 g boric acid, place in a 2 l beaker, add about 800 ml deionized water and stir (the boric acid will not completely dissolve). Now add 10% AR grade sodium hydroxide solution, bit by bit, with stirring, until the boric acid is com-

pletely dissolved and a pH value of 8.5 is obtained. Finally add 100 ml of 30% (= 100 volume) hydrogen peroxide, pour into a 1000 ml calibrated flask and make up to the mark with deionized water.

2.6 Particular requirements for determining chloride in solutions with high ionic strengths

Sample solutions with ionic strengths markedly greater than 0.01 mol/l require correspondingly greater additions of the conditioning solution in order to obtain comparable Cl^- activity coefficients in

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

2.7 Standard addition method for chloride determination

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

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

- 1) Measure the electrode potential E_P in the sample solution (preconditioned if necessary).
- 2) Add a definite quantity of chloride, preferably in the form of a standard chloride solution (enrichment). This addition should produce a potential change of 10 to 30 mV.
- 3) Measure the electrode potential E_{PS} in the enriched solution.

The unknown chloride concentration in the original sample solution can then be calculated from the following 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 stan-

dard addition needs not 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 = Cl^- concentration in sample solution

C_S = Cl^- 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 chloride-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 below) 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 Cl^- concentration being measured.

3. Care and maintenance of the chloride electrode

If necessary, the active surface of the membrane module may be rubbed wet with the finest grade of wet-and-dry abrasive paper and then polished with a suitable abrasive paste, in order to remove deposits and damage due to chemical corrosion. After being cleaned in this way, there may be a small shift (a

few mV) in the electrode zero point, which, however, will regain its initial position within a few days. For this reason, during the period immediately after cleaning the Cl^- electrode should be recalibrated at frequent intervals and kept stored immersed in deionized water.

3.1 Storage

The Cl^- electrode may either be stored dry in the air or immersed in deionized water. For that purpose it is best to make use of the protective tube supplied with

the electrode on delivery. Do not store the electrode in solutions containing chloride (see § 2.2 above).

3.2 Replacing membrane module

Modules in which the compacted AgCl/Ag₂S membrane has suffered damage, characterized by sluggish response and/or unstable electrode potential, which are beyond regeneration by the means described above, must be replaced. Scrapped modules should be disposed off in the special dustbin reserved for spent batteries, mercury cells, etc., to avoid pollution of the environment.

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 down-

wards 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 chloride solution (about 0.01 mol/l Cl^-).

After rinsing, the electrode is ready for use again.

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).

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 § 3.2 above).
Faulty electrode body	Replace electrode body (see § 3.3 above).
Indication drifts:	
Temperature not constant	Use a thermostatic jacket, or wait until all solutions are at room temperature.
Sample preconditioning inadequate	Add ISA.
Membrane contaminated or damaged	Clean or replace membrane module (see § 3.2 above).
Slope incorrect:	
Calibration solution(s) contaminated or incorrectly diluted	Prepare new calibration solution(s) (see § 2.2 above).
Sample preconditioning inadequate	Add ISA.
Membrane module not screwed up tight enough	Tighten membrane module.
Membrane module damaged	Replace membrane module (see § 3.2 above).
Incorrect result despite correct calibration values:	
Defective calibration curve	Plot mV on the linear axis and check plotting direction along the logarithmic axis.
Incorrect sign	Note sign when reading off mV.
Incorrect calibration solution	Repeat dilution, and prepare new calibration solution if necessary.
Incorrect ISA addition	Add ISA to calibration and sample solutions in the same proportions.
Incorrect units	10 ⁻³ mol/l = 35.45 mg/l as Cl ⁻ 10 ⁻³ mol/l = 58.44 mg/l as NaCl.

5. Conversion tables

The following conversion factors apply:

Given value:	Multiply by:	To obtain:
mol/l Cl ⁻	35.45 · 10 ³	mg/l Cl ⁻
mol/l Cl ⁻	58.44 · 10 ³	mg/l NaCl
Given value:	Divide by:	To obtain:
mg/l Cl ⁻	35.45 · 10 ³	mol/l Cl ⁻
mg/l NaCl	58.44 · 10 ³	mol/l Cl ⁻

Relationships between concentration values:

mol/l Cl ⁻	mg/l Cl ⁻	mg/l NaCl
10 ⁻¹	3545	5844
10 ⁻²	354.5	584.4
10 ⁻³	35.45	58.44
10 ⁻⁴	3.545	5.844
10 ⁻⁵	0.3545	0.5844
10 ⁻⁶	0.03545	0.05844

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 chlorure de type 15 213 3000 est adéquate pour la détermination des teneurs en chlorure en milieux aqueux, partiellement aqueux ou anhydres. Elle trouve des applications

tout particulièrement à l'analyse des eaux de surface, des eaux potables et usées, des eaux d'une grande pureté, de denrées alimentaires, de sols et de liquides biologiques (urine, sueur etc.).

1.1 Spécifications

Type de membrane sélective aux ions:	Comprimé de AgCl/Ag ₂ S.
Résistance de la membrane:	< 100 k Ω
Grandeur primaire mesurée:	Tension (mV), proportionnelle au log a _{Cl⁻}
Domaine de mesure:	< 5 · 10 ⁻⁶ mol/l jusqu'à > 1 mol/l Cl ⁻
Domaine de température de mesure:	De 0 à +80 °C
Milieu à mesurer:	Aqueux, partiellement aqueux, anhydre.
Volume de l'échantillon:	De préférence > 5 ml; volumes plus restreints possibles avec récipients spéciaux.
Domaine de pH optimal:	2 à 11
Interférences ¹⁾ :	S ²⁻ doit être absent; le rapport (mol/l) CN ⁻ /Cl ⁻ doit être < 2 · 10 ⁻⁷ ; les rapports correspondants pour I ⁻ < 5 · 10 ⁻⁷ , Br ⁻ < 3 · 10 ⁻³ , S ₂ O ₃ ²⁻ < 0.01, NH ₃ < 0.12 et OH ⁻ < 80.
Précision:	En l'absence d'interférence(s), la répétabilité est meilleure que ± 0.5 mV, ce qui correspond à ± 2% relatif de la concentration en Cl ⁻ mesurée.
Temps de réponse:	Lors du passage d'une concentration faible à une concentration plus forte, mais inférieure à 10 ⁻³ mol/l de Cl ⁻ : plusieurs minutes; si cette dernière est supérieure à 10 ⁻³ mol/l: moins d'une minute. Lors du passage d'une concentration élevée à une concentration plus basse: plusieurs minutes.
Dimensions de l'électrode:	Longueur depuis le rebord inférieur de la tête enfichable: 120 mm Diamètre: 12 mm
Matériaux:	Electrode et corps à membrane en matière synthétique chimiquement résistante (copolymère POM). Joints d'étanchéité en silicone.
Longévité:	La longévité dépend des conditions d'utilisation; en général, supérieure à une année.
Câble de raccordement:	Câble de raccordement AS7 avec fiche correspondant aux normes de l'appareil de mesure (pH-/mV-mètre; 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 (moteur) et barreaux magnétiques

– Support à électrodes
– Récipient de mesurage
– Diverses pipettes, de préférence dans le domaine des µl.
Autres accessoires utiles (nécessaires si l'on ne dispose d'aucun ion-mètre):
– Papier semi-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 chlorure (env. < 10⁻⁴ mol/l), utiliser de préférence de l'eau bidistillée.

– Solution pour pont électrolytique (KNO₃ 1 mol/l) pour l'électrode de référence (no. de commande: 20 9813 250).

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.

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

- Solution d'ISA (5 mol/l NaNO_3) pour le conditionnement des solutions (ISA = Ionen-Stärke Adjustier-Lösung = solution pour ajuster la force ionique), soit: 42,5 g de nitrate de sodium p. a. sont dissous dans de l'eau déionisée et complétés à 100 ml dans un ballon jaugé.

- Solutions standard de chlorure à 0.1 mol/l Cl^- ou 1 g/l Cl^- :

Sécher 2 heures à 120 °C du chlorure de sodium p. a.
Dissoudre 5.844 g de NaCl (pour une solution 0.1 mol/l de Cl^-) ou 1.648 g de NaCl (pour une solution 1.0 g/l de Cl^-) dans un ballon jaugé de 1000 ml au moyen d'eau déionisée, compléter au trait de jauge.
Ces solutions peuvent être conservées plusieurs mois.

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 adé-

quat 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 4 mm ou US-Pin 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.
- Toutes les mesures doivent être effectuées dans les mêmes conditions d'exposition à la lumière, soit, si possible, dans des récipients protégés contre la lumière.
- Des dommages (rayures,

égratignures etc.) ainsi que des dépôts sur la surface de la membrane sélective perturbent la réponse de l'électrode (cf. moyens d'y remédier, § 3).

- L'électrode à chlorure ne doit pas être plongée plus longtemps que nécessaire dans les solutions concentrées de chlorure parce que, sinon, la surface de la membrane est attaquée (dissolution du AgCl par complexation de l'argent).
- Pour un dosage du chlorure total, la force ionique doit être la même dans toutes les solutions (d'étalonnage et échantillons). La valeur du pH doit être comprise entre 2 et 11. Ceci est, en règle générale, garanti par l'adjonction d'ISA (cf. ci-dessous et particularités sous 2.3-2.5).

Préparation des solutions étalons

- 1) Préparer des solutions à diverses concentrations en chlorure par dilutions de la solution standard de chlorure au moyen d'eau déionisée.
 - 2) Ajouter à 100 parties de chaque solution 2 parties d'ISA²⁾ (cf. 1.4).
- Préparer ainsi dans tous les cas 2 solutions étalons, et au moins 5 solutions

étalons pour des mesurages de précision.
Les solutions étalons dont la concentration est inférieure à 10^{-4} mol/l Cl^- , respectivement à 3.5 mg/l Cl^- doivent être fraîchement préparées, avant chaque étalonnage. Dans les autres cas, les solutions peuvent être conservées un mois.

Préparation des solutions échantillons

A 100 parties de solution échantillon, de teneur inconnue en chlorure, ajouter 2

parties de solution d'ISA²⁾.

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

a) Préparation

- 1) Préparer les solutions étalons à diverses concentrations en chlorure. 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.
- 2) Rincer l'électrode à chlorure, essuyer le corps de l'électrode avec une serviette en papier, tamponner seulement la membrane sélective aux ions (sans la frotter!).
- 3) Electrode de référence
 - Remplir le pont électrolytique jus-

qu'au bord de l'orifice de remplissage³⁾.

- 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 le niveau avec de l'électrolyte (KNO_3 1 mol/l).
- Rincer l'électrode de référence et l'essuyer avec une serviette en papier.
- 4) Fixer l'électrode au support et la relier à l'appareil de mesure.

b) Etalonnage

- Etalonner successivement avec les différentes concentrations de chlorure (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).

- 1) Pour l'étalonnage, plonger chaque fois les électrodes à chlorure 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.
- 2) Reporter (en ordonnée) les valeurs ainsi mesurées (en mV) contre le logarithme de la concentration en chlorure de chacune des solutions étalons correspondantes (en abscisse) dans un diagramme d'étalonnage (cf.

fig. 2) établi sur papier semi-logarithmique tel que:
Concentration en Cl^- → échelle logarithmique
Valeur en mV → échelle linéaire⁴⁾ (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

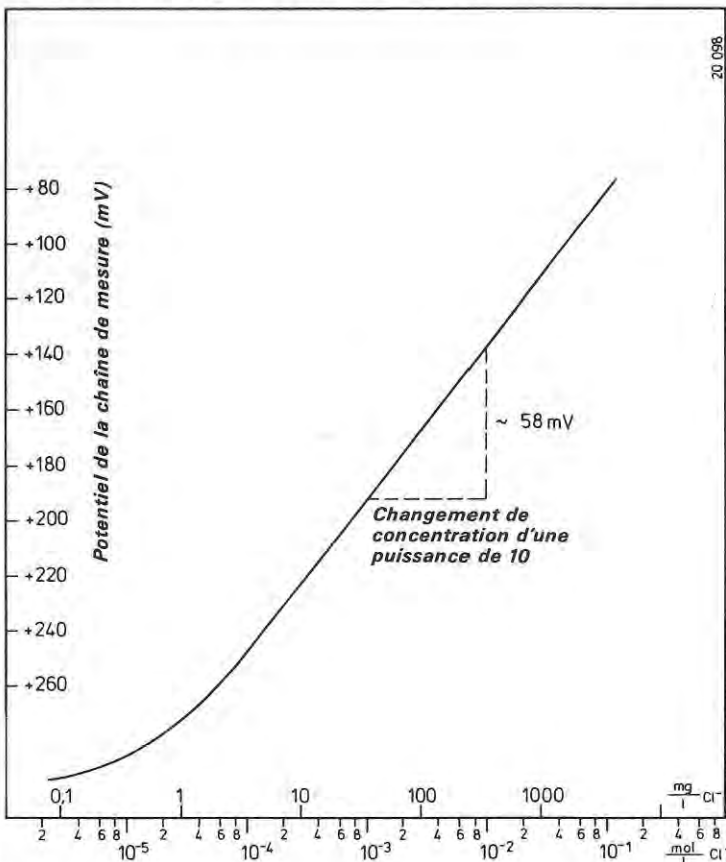
(cf. fig. 2) les concentrations en chlorure recherchées à partir des valeurs lues (en mV) ou les calculer au moyen d'une calculatrice de poche⁴⁾.

d) Après le mesurage

- 1) Rincer l'électrode à chlorure. Conserver l'électrode à l'état sec et à l'abri de la lumière (mais pas dans du chlorure!) de préférence dans son capuchon protecteur.
- 2) Laisser s'écouler l'électrolyte de l'électrode de référence³⁾. Pour la conservation, refermer encore l'orifice de remplissage de l'électrolyte au moyen du bouchon de caoutchouc.

Fig. 2

Courbe d'étalonnage typique d'une chaîne de mesure sélective au chlorure dans une solution d'ISA (100 parties d'eau déionisée et 2 parties d'ISA) à 20 °C.



2.3 Particularités lors du dosage de faibles teneurs en chlorure

La limite de détection de l'électrode à chlorure est déterminée par la faible solubilité du chlorure d'argent contenu dans la membrane. 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. § 2).

Pour des déterminations dans le domaine de non-linéarité (courbure) de la courbe d'étalonnage (environ en dessous de $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l de Cl^- , respectivement de

10 mg/l), il faut soit établir une telle courbe sur la base d'au moins 5 points d'étalonnage, soit procéder par addition avec plusieurs ajouts de solution standard, soit encore procéder par addition/dilution (cf. littérature).

L'établissement de la courbe d'étalonnage est réalisé en ajoutant par étapes et de façon appropriée une solution standard diluée de chlorure à une solution diluée d'ISA, exemple de chlorure (addition standard).

Abaissement de la limite de détection:

Par addition par exemple d'isopropanol p. a. à la solution aqueuse dans le rapport 1:1, on peut diminuer la solubilité du AgCl , donc abaisser la limite de détection.

On peut également obtenir un effet analogue en travaillant à une température inférieure à la température ambiante (en refroidissant aussi bien les solutions éta-

³⁾ La longévité de l'électrode de référence est abrégée si le pont électrolytique reste continuellement rempli d'électrolyte jusqu'au-dessus du diaphragme intérieur (lessivage du KCl).

⁴⁾ 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 2 points d'étalonnage (cf. p. ex. S. Ebel, E. Glaser et A. Seuring: Fres. Z. Anal. Chem 1978, 291, 108-122).

²⁾ Par addition d'ISA, on engendre ainsi une force ionique d'env. 0.1 mol/l.

lors que les solutions échantillons). La combinaison de ces deux systèmes (addition d'isopropanol + refroidissement) permet d'accroître le domaine de mesure

en permettant de déterminer des concentrations même inférieures à 10^{-6} mol/l.

2.4 Particularités lors du dosage du chlorure dans des eaux de surface, des eaux potables ou des eaux usées.

Les ions alcalino-terreux contenus dans de telles eaux peuvent occasionner tout particulièrement des perturbations de la détermination du chlorure par suite du dépôt d'hydroxyde et/ou de carbonate sur la sonde sélective. L'emploi d'un tampon citrate légèrement acide comme so-

lution de conditionnement, au lieu d'une solution ordinaire d'ISA, permet de prévenir de telles interférences.

Les solutions étalons et échantillons sont alors mélangées à cette solution de conditionnement dans la proportion 1:1.

Solution de conditionnement X⁻:

Dissoudre:
106 g d'acide citrique p.a. (ou au moins pauvre en Cl⁻); sous agitation, dans un bêcher de 2 litres au moyen d'environ 800 ml d'eau déionisée, puis prudemment ajouter:
40 g d'hydroxyde de sodium p.a. (ou

pauvre en Cl⁻) (attention: lunette de protection!). Après dissolution complète et refroidissement à température ambiante, compléter au trait de jauge dans un ballon jaugé de 1 litre. Le pH doit se situer autour de 5.

2.5 Particularités lors du dosage du chlorure en présence du sulfure

Pour que le dosage du chlorure ne soit pas gêné par la présence du sulfure, ce dernier doit être oxydé avant de plonger l'électrode de mesure. Une telle opération est effectuée en utilisant dans la proportion 1:1 la solution de conditionne-

ment spéciale X⁻ (S²⁻) au lieu de la solution ordinaire d'ISA. Pour obtenir une oxydation complète du sulfure, il faut laisser réagir la solution au moins 10 min. avant la mesure.

Solution de conditionnement X⁻ (S²⁻):

Brasser:
62 g d'acide borique dans un bêcher de 2 litres avec 800 ml d'eau déionisée (dissolution non complète), ajouter par portions et sous agitation constante de la soude caustique (NaOH p.a.) à 10% jusqu'à la

dissolution complète de l'acide borique et jusqu'à ce qu'on atteigne un pH de 8,5. Alors ajouter:

100 ml d'eau oxygénée à 30%. Compléter au trait de jauge dans un ballon jaugé de 1 l.

2.6 Particularités lors du dosage du chlorure dans des solutions à force ionique élevée.

Les solutions échantillons qui présentent une force ionique supérieure à 0,01 mol/l doivent être mélangées à une quantité plus importante de solution de conditionnement (ISA) afin d'égaliser autant que possible les coefficients d'activité du

chlorure (aCl⁻) dans les solutions échantillons et dans les solutions d'étalonnage. Si la teneur en sel(s) est même très élevée, il est nécessaire de recourir à la méthode dite d'addition (Aufstockverfahren), décrite ci-après.

2.7 Méthode d'addition (Aufstockverfahren) pour le dosage du chlorure

La concentration d'ions Cl⁻ inconnue d'une solution échantillon peut être déterminée par ajout (ou addition) 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):

- 1) Mesurer le potentiel E_P de la chaîne de mesure dans la solution échantillon (si nécessaire préalablement conditionnée).
- 2) Ajouter une quantité définie de chlorure ou d'une solution standard de chlorure (addition). Cet ajout doit produire une modification du 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 de chlorure 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 deux formules sont les suivants:

C_P = concentration (inconnue) de Cl⁻ de la solution échantillon à mesurer

C_S = concentration (connue) de Cl⁻ de la solution standard

V_P = volume (ml) de la solution échantillon à mesurer

V_S = volume (ml) de la solution standard ajouté

E_P = potentiel (mV) de la chaîne de mesure dans la 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

La pente S de la chaîne de mesure sélective aux ions Cl⁻ dépend avant tout de la température. Le tableau 1 indique les 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 (°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

Dans la littérature (cf. 6), on trouve décrites de nombreuses variantes du procédé par ajout (ou addition) qui tiennent compte en particulier 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 chlorure

Si nécessaire, on peut poncer et polir la surface du module à membrane sélective aux ions Cl⁻ au moyen d'un papier de verre extrêmement fin et/ou d'une pâte abrasive afin d'éliminer les dépôts éventuels et les traces de corrosion. Un tel traitement de la surface peut en-

gendrer un petit déplacement (dérive) du point zéro de l'électrode de quelques mV qui disparaît d'ailleurs après quelques jours. Pendant cette période, il faut donc procéder à des réétalonnages plus fréquents de l'électrode et conserver cette dernière dans de l'eau déionisée.

3.1 Conservation

L'électrode à chlorure peut être conservée à l'air, à l'état sec, ou plongée dans de l'eau déionisée. A cette fin, l'électrode sera avantageusement placée dans le capuchon protecteur qui est livré simul-

tanément.

Ne jamais conserver l'électrode dans une solution contenant du chlorure (cf. 2.2).

3.2 Remplacement du module à membrane

Les modules à membrane dont le comprimé est abîmé, qui présentent des temps de réponse trop longs et des potentiels instables et qui ne peuvent être régénérés (cf. procédé décrit ci-avant), doivent être remplacés. (Les modules inutilisables doivent être collectés et acheminés vers une déchèterie à batteries).

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 la tête et dévisser 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 la 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 de chlorure diluée (env. 0,01 mol/l Cl⁻). 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).

L'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.

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.

Panne:

Origine possible:	Mesure à prendre:
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	$10^{-3} \text{ mol/l} = 35.45 \text{ mg/l en } \text{Cl}^-$ $= 58.44 \text{ mg/l en NaCl}$.

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 Cl^-	$35.45 \cdot 10^3$	mg/l Cl^-
mol/l Cl^-	$58.44 \cdot 10^3$	mg/l NaCl
Donnée:	Facteur de division:	On obtient:
mg/l Cl^-	$35.45 \cdot 10^3$	mol/l Cl^-
mg/l NaCl	$58.44 \cdot 10^3$	mol/l Cl^-

Relations entre unités de concentration

mol/l Cl^-	mg/l Cl^-	mg/l NaCl
10^{-1}	3545	5844
10^{-2}	354.5	584.4
10^{-3}	35.45	58.44
10^{-4}	3.545	5.844
10^{-5}	0.3545	0.5844
10^{-6}	0.03545	0.05844

6. Bibliographie

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.

Sur demande, d'autres références peuvent être obtenues pour des applications particulières.

1. Allgemeine Informationen

Die Chlorid-Elektrode, Typ 15 213 3000 eignet sich zur Messung von Chlorid-Gehalten in wässrigen, teil- und nicht-wässrigen Systemen. Sie findet bevorzugt Anwendung z. B. in der Analytik von

Oberflächen-, Trink- und Abwasser, Reinstwasser, Lebensmitteln, Böden und biologischen Flüssigkeiten (Urin, Schweiß usw.).

1.1 Spezifikationen

Art der Ionen-selektiven Membran:	AgCl/Ag ₂ S-Pressling
Widerstand der Membran:	< 100 k Ω
Primäre Messgrösse:	mV-Spannung, proportional zu $\log a_{\text{Cl}^-}$
Messbereich:	< $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ bis > $1 \text{ mol/l } \text{Cl}^-$
Mess-Temperaturbereich:	0 bis 80 °C
Messmedium:	wässrig, teil- oder nicht-wässrig
Probevolumen:	vorteilhaft mehr als 5 ml, kleinere Mengen mit speziellen Messgefäßen möglich.
Optimaler pH-Bereich:	2 bis 11
Interferenzen ¹⁾ :	S ²⁻ -muss abwesend sein; das Verhältnis (mol/l) CN^-/Cl^- muss < $2 \cdot 10^{-7}$ sein; entsprechende Verhältnisse für: J^- < $5 \cdot 10^{-7}$, Br^- < $3 \cdot 10^{-3}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ < 0.01, NH_3 < 0.12, OH^- < 80
Präzision:	Ohne interferierende Substanzen ist eine Präzision von besser als $\pm 0.5 \text{ mV}$ entsprechend $\pm 2\%$ der gemessenen Cl^- -Konzentration erreichbar.
Ansprechzeiten:	Beim Wechsel von niedrigeren zu höheren Konzentrationen unterhalb $10^{-3} \text{ mol/l } \text{Cl}^-$ mehrere Minuten, oberhalb $10^{-3} \text{ mol/l } \text{Cl}^-$ weniger als eine Minute; beim Wechsel von höheren zu tieferen Konzentrationen mehrere Minuten.
Elektroden-Abmessungen:	Länge ab Unterkante Steckkopf: 120 mm. Durchmesser: 12 mm
Materialien:	Elektroden- und Membrankörper aus chemisch resistentem Kunststoff (POM Copolymer), Dichtungsringe aus Silikon.
Lebensdauer:	Die Lebensdauer ist abhängig von den Einsatzbedingungen, in der Regel aber länger als 1 Jahr.
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 Chlorid-Konzentrationen (etwa < 10^{-4} mol/l) vorzugsweise bidestilliertes Wasser.
- Brücken-Elektrolyt (KNO_3 1 mol/l) für die Referenz-Elektrode (Best.-Nr. 20 9813 250).
- ISA-Lösung (5 mol/l NaNO_3) zur Konditionierung der Lösungen (ISA = Ionen-Stärke Adjustier-Lösung): 42.5 g Natriumnitrat p. a. werden in ionenfreiem Wasser gelöst und auf 100 ml aufgefüllt.
- Chlorid-Standardlösung 0.1 mol/l Cl^- oder 1 g/l Cl^- : Natriumchlorid p. a. 2 Stunden bei 120 °C trocknen. 5.844 g NaCl (für eine 0.1 mol/l Cl^- -Lösung) bzw. 1.648 g NaCl (für eine 1.0 g/l Cl^- -Lösung) in einem 1000-ml-Messkolben in ionenfreiem Wasser lösen. Bis zur Marke auffüllen. Diese Lösungen sind mehrere Monate haltbar.

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

2. Gebrauch der Chlorid-Elektrode

2.1 Inbetriebnahme

Zur Inbetriebnahme wird die Elektrode aus dem Schutzrohr 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.
- Alle Messungen sollen bei **gleichen Lichtverhältnissen**, am besten in lichtgeschützten Gefäßen durchgeführt werden.
- **Beschädigungen** (Kratzer usw.) und Ablagerungen auf der

Oberfläche der ionenselektiven Membran beeinträchtigen das Ansprechverhalten. (Abhilfe siehe 3.)

- Die Cl^- -Elektrode soll nicht längere Zeit in konzentrierten Chlorid-Lösungen eingetaucht sein, da die Membranoberfläche angegriffen wird (Auflösung von AgCl durch Silber-Komplexierung).
- Zur Gesamt-Chlorid-Bestimmung soll in allen Eich- und Mess-Lösungen die **ionale Stärke gleich** sein. Der **pH-Wert** soll **zwischen 2 und 11** 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 Chlorid-Konzentrationen durch Verdünnen von Chlorid-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 Chlorid-Konzentrationen unterhalb 10^{-4} mol/l bzw. 3,5 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 Chlorid-Gehalt mit 2 Teilen

ISA-Lösung versetzen²⁾.

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

a) Vorbereitungen

- 1) Eichlösungen mit verschiedenen Chlorid-Konzentrationen bereitstellen. Mehrere Messgefäße mit den verschiedenen Lösungen beschriften. Bei Verwendung nur eines Messgefäßes dieses beim Wechsel der Lösungen gründlich spülen.
- 2) Cl^- -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 (KNO_3 1 mol/l) nachfüllen.
- Referenz-Elektrode abspülen und mit Papiertuch abwischen.
- 4) Elektroden im Halter befestigen und mit dem Messgerät verbinden.

b) Eichen

- Nacheinander mit Cl^- -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 Chlorid- und Referenz-Elektrode in die Eichlösung eintauchen, (Magnetrührer in Betrieb setzen), Messwerteinstellung abwarten und konstanten Endwert notieren.
- 2) Millivolt-Messwerte in einem Eich-

Diagramm (s. Abb. 2) gegen den Logarithmus der jeweiligen Chlorid-Konzentration der zugehörigen Eichlösung auftragen (halb-logarithmisches Papier verwenden):

Cl^- -Konzentration $\rightarrow$ logarithmische Achse,
mV-Werte $\rightarrow$ lineare (mm) Achse³⁾.

(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

Chlorid-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).

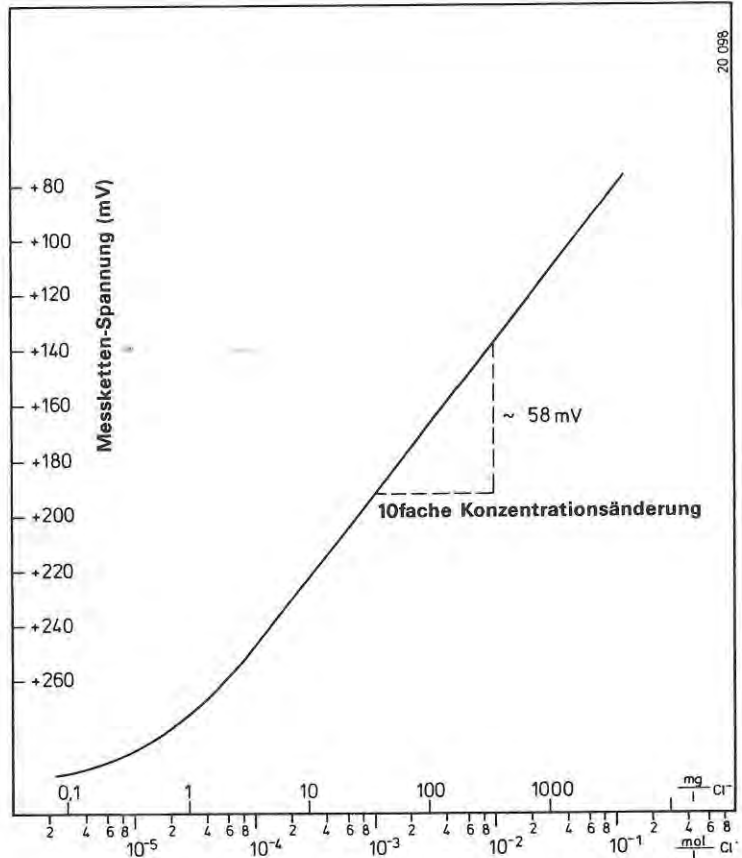
d) Nach Abschluss der Messungen

- 1) Chlorid-Elektrode abspülen. Trocken und lichtgeschützt aufbewahren (nicht in Chlorid-Lösung!), am besten im Schutzrohr.

- 2) Elektrolyt aus der Referenz-Elektrode ablassen⁴⁾. Zur Aufbewahrung Einfüllöffnung mit der Gummikappe verschließen.

Abbildung 2.

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



2.3 Besonderheiten bei der Bestimmung niedriger Chlorid-Gehalte

Die Nachweisgrenze der Chlorid-Elektrode wird durch die geringe Löslichkeit des in der Membran enthaltenen Silberchlorids 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 $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l Cl^- bzw. 10 mg/l) sollte eine Eich-

kurve mit mindestens 5 Eichpunkten aufgenommen 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 chloridfreien, verdünnten ISA-Lösung (Standard-Addition).

Herabsetzen der Nachweisgrenze:

Durch Zumischen von z. B. Isopropanol p. a. im Verhältnis 1:1 kann die AgCl-Löslichkeit und damit die Nachweisgrenze herabgesetzt werden. Gleichzeitig wird dadurch der lineare Messbereich ausgedehnt. Dies kann auch durch Abkühlen

aller Eich- und Messlösungen unter Raumtemperatur erreicht werden. Die Kombination beider Massnahmen erbringt eine Messbereichserweiterung bis zu Cl^- -Konzentrationen $<10^{-6}$ mol/l.

2.4 Besonderheiten bei der Bestimmung von Chlorid in Oberflächen-, Trink- und Abwasser

Besonders die in solchen Wässern enthaltenen Erdalkali-Ionen können durch Ablagerung von Hydroxiden und Carbonaten auf dem chloridselektiven Pressling Störungen verursachen. Die Anwendung eines leicht sauren Citrat-Puffers

als Konditionier-Lösung an Stelle der normalen ISA-Lösung verhindert diese Interferenzen.

Eich- und Probe-Lösungen werden im Verhältnis 1:1 mit dieser Konditionier-Lösung versetzt.

Konditionier-Lösung X²⁾:

- 106 g Citronensäure p. a. (oder Chlorid-arm) in einem 2-l-Becherglas in etwa 800 ml ionenfreiem Wasser unter Rühren auflösen, dann vorsichtig
- 40 g Natriumhydroxid p. a. (Chlorid-

arm) zugeben (Schutzbrille!). Nach Auflösen und Abkühlen auf Raumtemperatur in einem Messkolben auf 1 l auffüllen. Der pH-Wert soll etwa 5 betragen.

2.5 Besonderheiten bei der Bestimmung von Chlorid in Gegenwart von Sulfid

Damit das Sulfid bei der Chlorid-Bestimmung nicht stört, muss dieses vor'm Eintauchen der Mess-Elektroden oxidiert

werden. Dieses wird erreicht, wenn alle Eich- und Mess-Lösungen an Stelle der gewöhnlichen ISA-Lösung im Verhältnis

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

1:1 mit der hier beschriebenen speziellen Konditionier-Lösung $X^-(S^{2-})$ versetzt werden. Zur vollständigen Oxidation des

Konditionier-Lösung $X^-(S^{2-})$:

62 g Borsäure in einem 2-l-Becherglas in etwa 800 ml ionenfreies Wasser einrühren (Auflösung unvollständig), portionsweise unter Rühren 10%ige Natronlauge p. a. zugeben, bis sich die Borsäure vollständig löst und ein pH-Wert

Sulfids lässt man die Lösungen vor der Messung 10 min. stehen.

von 8.5 erreicht wird. Dann werden 100 ml Wasserstoffperoxid 30% zuge-
setzt.
In einem Messkolben wird auf 1 l aufgefüllt.

2.6 Besonderheiten bei der Bestimmung von Chlorid 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 Cl^- -Aktivitätskoeffi-

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

2.7 Aufstockverfahren zur Chlorid-Bestimmung

Die unbekannte Chlorid-Konzentration einer Probe-Lösung kann bestimmt werden durch Zugabe einer bekannten Chlorid-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 Chlorid, resp. einer Chlorid-Standard-Lösung (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 Chlorid-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 berücksich-

sichtigt 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 = Cl^- -Konzentration in der Probe-Messlösung
 C_S = Cl^- -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 Chlorid-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.

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

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

3. Wartung und Unterhalt der Chlorid-Elektrode

Falls erforderlich, kann die Oberfläche des Membran-Moduls mit feinstem Schleifpapier und/oder mit Polierpaste nass abgeschliffen und poliert werden, um Ablagerungen und Korrosionsspuren zu entfernen.
Abschleifen und Polieren kann eine ge-

ringe Verschiebung des Elektroden-Nullpunktes um einige mV hervorrufen, welche innerhalb einiger Tage wieder abklingt. In diesem Zeitraum sollte daher die Cl^- -Elektrode häufiger nachgeeicht und eingetaucht in ionenfreies Wasser aufbewahrt werden.

3.1 Lagerung

Die Chlorid-Elektrode kann an der Luft oder eingetaucht in ionenfreies Wasser aufbewahrt werden. Dazu wird die Elektrode vorteilhaft in dem mitgelieferten

Schutzrohr untergebracht.
Elektrode nicht in Chlorid-haltiger Lösung aufbewahren! (Siehe 2.2).

3.2 Wechsel des Membranmoduls

Membranmodule mit beschädigtem Pressling, welche zu lange Ansprechzeiten und ggf. instabile Potentiale verursachen und nicht mehr regenerierbar sind (s. o.), müssen ersetzt werden. (Die unbrauchbaren Module sollten dem Batteriemüll zugeführt 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 Dichtungsring auffüllen.
- 5) Das Membran-Modul gut festschrauben.
- 6) Die gesamte Elektrode gründlich spülen und anschliessend während etwa 5 bis 10 min. in einer verdünnten Chlorid-Lösung (etwa 0.01 mol/l Cl^-) stehen lassen.
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 anschliessend randvoll mit Innenlösung füllen (blasenfrei) bzw. überschüssige Innenlösung abwischen.

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

Weiter vorgehen wie ab Punkt 5) in Abschnitt 3.2.

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 Antistatik- 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	$10^{-3} \text{ mol/l} = 35.45 \text{ mg/l als } Cl^-$ $= 58.44 \text{ mg/l als NaCl}.$

5. Umrechnungstabellen

Für Umrechnungen gelten folgende Beziehungen:

gegeben:	multiplizieren mit:	ergibt:
mol/l Cl^-	$35.45 \cdot 10^3$	mg/l Cl^-
mol/l Cl^-	$58.44 \cdot 10^3$	mg/l NaCl
gegeben:	dividieren durch:	ergibt:
mg/l Cl^-	$35.45 \cdot 10^3$	mol/l Cl^-
mg/l NaCl	$58.44 \cdot 10^3$	mol/l Cl^-

Beziehungen zwischen Konzentrationseinheiten:

mol/l Cl^-	mg/l Cl^-	mg/l NaCl
10^{-1}	3545	5844
10^{-2}	354.5	584.4
10^{-3}	35.45	58.44
10^{-4}	3.545	5.844
10^{-5}	0.3545	0.5844
10^{-6}	0.03545	0.05844

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.

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.

7. Ordering information

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

- Membrane kit (replacement Cl^- membrane module + 12 ml internal filling solution) Ordering No. **15 213 2000**
- Type 373-90-WTE-ISE-S7 Reference Electrode Ordering No. **10 373 3064**
- 250 ml intermediate electrolyte solution (1 mol/l KNO_3) Ordering No. **20 9813 250**
- Replacement electrode body Ordering No. **15 200 1000**

AS7 connecting cables for both chloride 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 chlorure peuvent être commandées séparément:

- «Membrane-Kit» (1 module à membrane Cl^- et 12 ml de solution interne) No. de cde. **15 213 2000**
- Electrode de référence Type 373-90-WTE-ISE-S7 No. de cde. **10 373 3064**
- 250 ml d'électrolyte pour pont (KNO_3 1 mol/l) No. de cde. **20 9813 250**
- Corps de l'électrode de remplacement No. de cde. **15 200 1000**

Les câbles de raccordement AS7 pour électrode à chlorure et pour électrode de référence à têtes enfichables S7 correspondant à l'appareil de mesure sont livrables sur demande.

7. Bestellinformationen

Folgende Teile zur Chlorid-Elektrode können separat bestellt werden:

- Membran-Kit (Austausch-Membran-Modul Cl^- sowie 12 ml Innenlösung) Bestell-Nr. **15 213 2000**
- Referenz-Elektrode Typ 373-90-WTE-ISE-S7 Bestell-Nr. **10 373 3064**
- 250 ml Brücken-Elektrolyt (KNO_3 1 mol/l) Bestell-Nr. **20 9813 250**
- Austausch-Elektrodenkörper Bestell-Nr. **15 200 1000**

AS7-Verbindungskabel für die ionenselektive 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 1090
213-O2-CH