

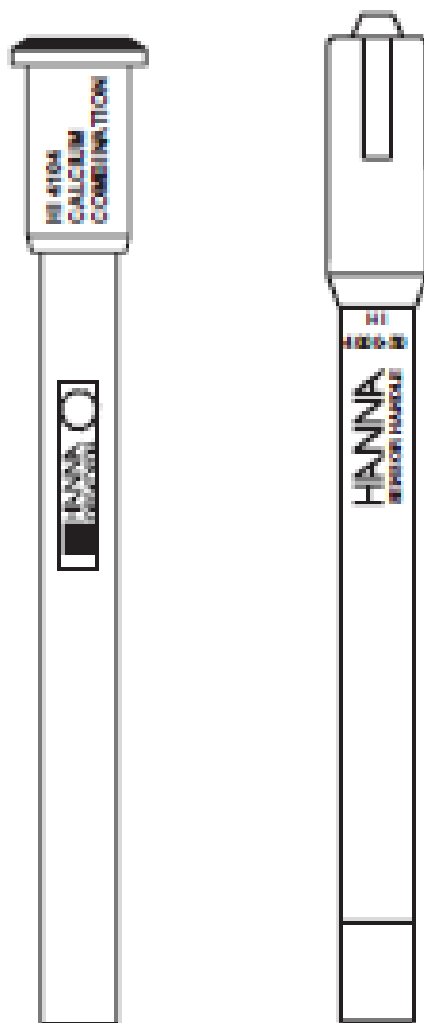
HI 4014 – HI 4114

Electrodes sélectives pour
Ions potassium

NOTICE D'UTILISATION

HI 4014 : Electrode de mesure simple pour ions potassium

HI 4114 : Electrode combinée pour ions potassium



INTRODUCTION

Les électrodes HI 4014 et HI 4114 sont des électrodes sélectives conçues pour la mesure des ions potassium dans des solutions aqueuses.

HI 4004 est une électrode simple qui nécessite une électrode de référence. HI 4104 est une électrode combinée.

Ils utilisent un capteur interchangeable qui contient un polymère organique sensible au potassium.

SPECIFICATIONS :

Type	Electrode à membrane PVC avec un échangeur ion organique
Ions mesurés	Calcium ²⁺
Gamme de mesure	Potassium (K ⁺) 1M à 1 X 10 ⁻⁶ M De 39100 à 0,39 ppm
Interférences	Solvants organiques et cationiques doivent être absents Le rapport entre les ions interférents avec le K ⁺ ne doit pas être inférieur à 10 pour l'ion ammonium NH ₄ ⁺ 300 pour Li ⁺ 2000 pour Na ⁺ 2000 pour CA ²⁺
Température d'utilisation	0 à 40 °C
pH optionnel	1,5 à 12 pH
Dimensions	12 mm x 120 mm
Connexion	BNC

PRINCIPE DE LA MESURE

Les électrodes sélectives calcium HI 4014 et HI 4114 sont deux éléments potentiométriques utilisés pour la détermination rapide du potassium libre dans l'eau douce, le vin et le sol.

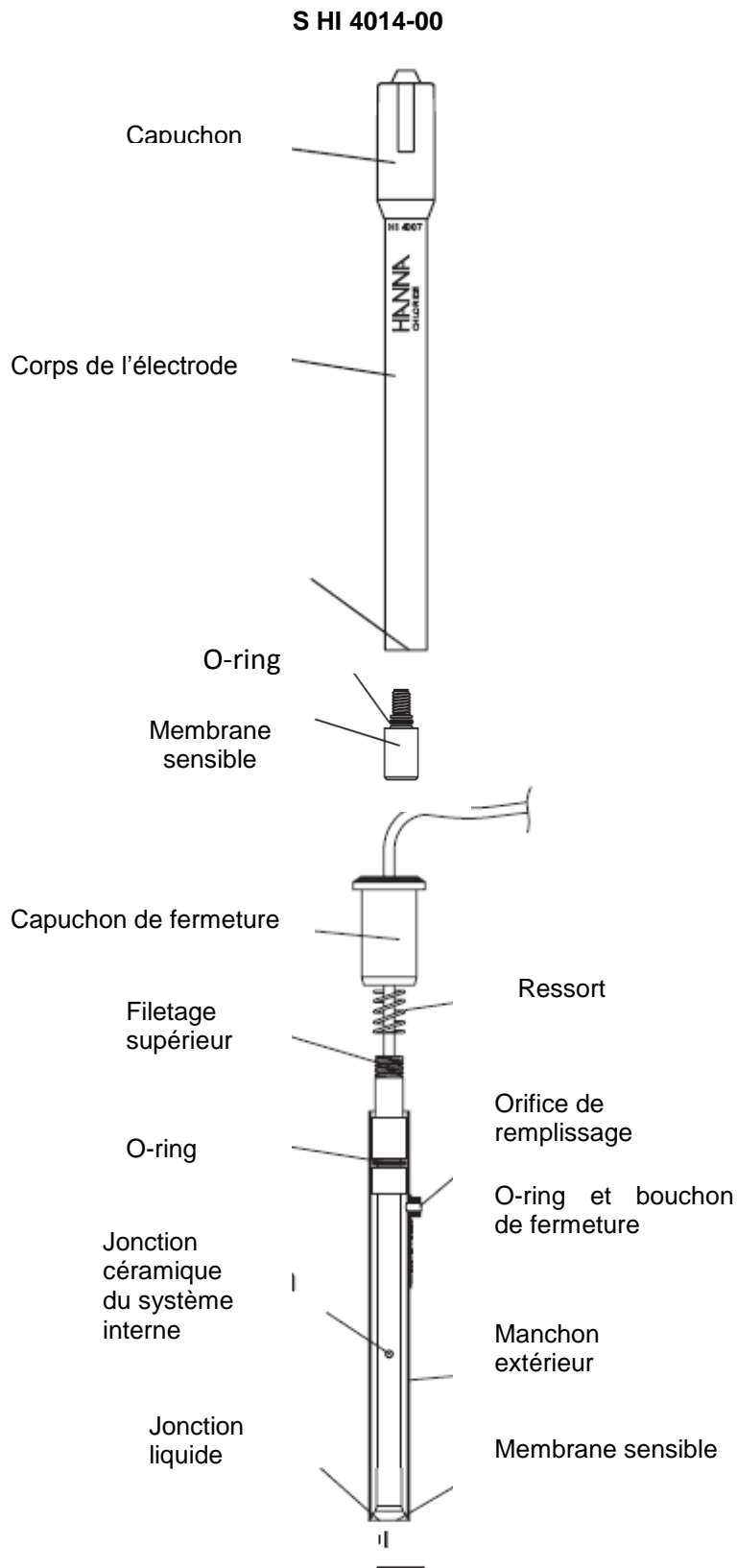
Les électrodes fonctionnent comme un capteur ionique. HI 4014 nécessite l'utilisation d'une électrode de référence séparée pour compléter le circuit électrolytique.

HI 4114 est une électrode combinée qui incorpore l'électrode de référence Ag/AgCl avec un électrolyte gel CL⁻ stabilisé. Elle produit une différence de potentiel qui varie en fonction de l'activité des ions présents. La membrane PVC est imprégnée d'un échangeur d'ions organiques. Celui-ci emprisonne les ions comme dans une cage. La partie extérieure de la molécule ionophore reste inchangée et peut librement diffuser un travers la couche lipidique de la membrane produisant ainsi un déséquilibre entre la solution de test et la face interne du capteur. Ce déséquilibre provoque une différence de potentiel qui varie en fonction de l'activité des ions.

Lorsque l'activité ionique de l'échantillon est fixe, la différence de potentiel est proportionnelle à la concentration des ions potassium. Le capteur suit l'équation de NERNST :

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

DESCRIPTION DE L'ELECTRODE



o

EQUIPEMENT NECESSAIRE

- HI 5014 nécessite l'utilisation d'une électrode de référence double jonction HI 5315 avec un électrolyte HI 7076.
- Instrument de paillasse HI 4222 ou autre pH-mètre équipé d'une fonction ISE.
Note : Un papier semi-logarithmique est nécessaire si l'instrument ne comporte pas de fonction ISE.
- Agitateur magnétique HI 180 avec barreau magnétique.
Note : Veillez à isoler le récipient de l'agitateur de telle sorte que l'échauffement n'influence pas la mesure. Ceci peut être réalisé avec un sous-verre en liège.
- Support d'électrode HI 76404 ou équivalent.
- Récipient plastique HI 740036 P ou équivalent

➤ SOLUTIONS NECESSAIRES POUR LA MESURE DU POTASSIUM

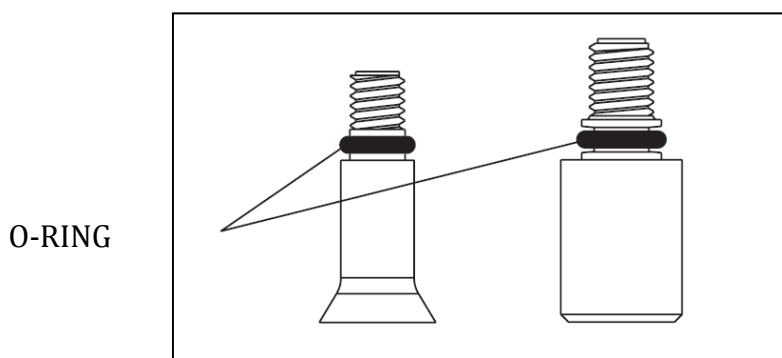
- solution standard 0,1 M potassium 500 ml HI 4014-01
- ajusteur de force ionique : 500 ml HI 4014-00

➤ CONSEILS PRATIQUES

- Conservez les solutions standards dans des récipients en plastique
- Les solutions standards ayant une concentration inférieure à 10^{-3} M doivent être préparées quotidiennement.
- 2 ml de solution ISA (HI 4014-00) doivent être rajoutés à 100 ml d'échantillon ou de solution standard.

➤ INFORMATIONS GENERALES

- Vérifiez que le joint O-RING est bien en place sur le module.



- Selon le temps de stockage, une bulle d'air a pu se former au niveau du module. Secouez le capteur délicatement comme un thermomètre médical pour l'évacuer.
- Plongez l'électrode de potassium dans une solution standard 10^{-2} M pendant au moins ½ heure avant l'étalonnage.
- Les solutions étalons et l'échantillon à mesurer doivent avoir la même puissance ionique. Des solutions ISA doivent être additionnées aussi bien à l'échantillon qu'à la solution standard dans le même rapport.
- *Ne pas laisser les électrodes dans les échantillons contenant déjà la solution ISA.*
- Solutions d'étalonnage et échantillons à mesurer doivent être à la même température.

- Protéger thermiquement les récipients pour éviter l'échauffement dû à l'agitateur (insérer un disque en liège).
- Solutions standard et échantillons à mesurer doivent être agités avec un barreau magnétique de même taille et à la même vitesse.
- Les électrodes doivent toujours être rincées à l'eau distillée entre chaque échantillon et asséchées délicatement par tamponnements. Ne jamais frotter les membranes.
- Vérifiez qu'il n'y a pas eu de développement de bulles de base aux alentours de la surface sensible dû à des écarts de température. Evacuez par tapotements délicats.
- Evitez les chocs thermiques qui pourraient entraîner la destruction de la partie sensible..

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

- Ôtez la protection se trouvant sur la jonction céramique de la partie interne de l'électrode avant assemblage.
- Préparez l'électrode de référence en remplissant l'électrode d'électrolyte HI 7076 jusqu'à l'orifice de remplissage quotidiennement. Pendant les mesures, cet orifice doit toujours être ouvert.
- En condition normale d'utilisation, la solution de remplissage s'écoule doucement par la partie conique de la jonction. Un écoulement excessif (supérieur à 4 cm par 24 heures n'est pas normal). Si ceci survient, vérifiez l'absence de débris coincé entre la partie commune de l'électrode et le corps.
- Ajoutez quotidiennement la solution de remplissage pour maintenir une bonne presse. Pour une réponse optimale, le niveau ne doit jamais être en-dessous de 2 cm de l'orifice de remplissage.
- N'utilisez pas d'électrode qui a cristallisée. Dans ce cas, videz entièrement l'électrolyte Rincez soigneusement à l'eau distillée et réassemblez en remettant le niveau avec des solutions fraîches.
- En cas de mesures erronées, vérifiez si aucune matière étrangère ne s'est accumulée près de la partie conique de l'électrode.
- Rincez en appuyant légèrement sur le manchon en haut de l'électrode.
- Placez l'électrode de mesure et l'électrode de référence dans le support d'électrode et raccordez celles-ci à l'instrument de mesure

PREPARATION D'UNE ELECTRODE :

HI 4014

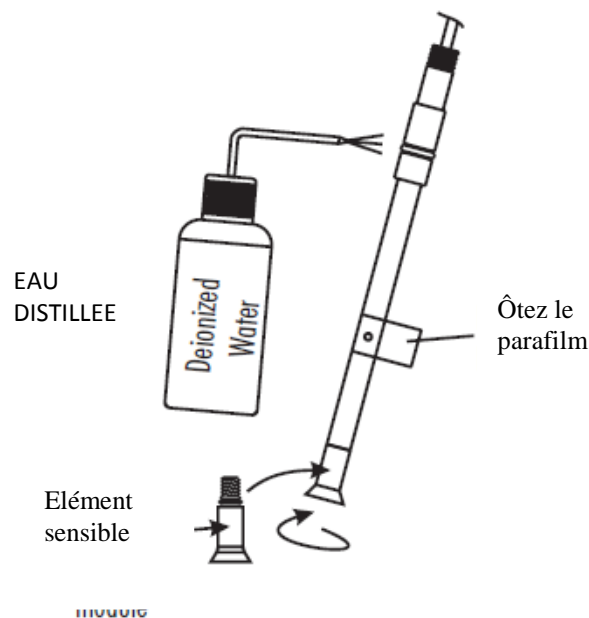
HI 4014 est composée de 2 pièces qui sont le corps d'électrode HI 4050 et le module sensible HI 4014-51

- Déballiez la partie sensible en évitant de toucher la membrane avec l'orifice en forme de H.
- Vissez le module sensible sur le corps de l'électrode sans forcer.
- En tenant l'électrode au niveau du câble, secouez celle-ci comme un thermomètre médical pour garantir un bon contact entre la solution interne et la partie interne de la membrane.

- Faites le plein de l'électrode avec la solution HI 7076 .
- Placez l'électrode de mesure et l'électrode de référence dans le support adéquat et connectez le câble à l'instrument de mesure.
- L'électrode de potassium doit être plongées dans une solution contenant une certaine quantité de potassium pendant au moins 1 heure avant l'étalonnage.

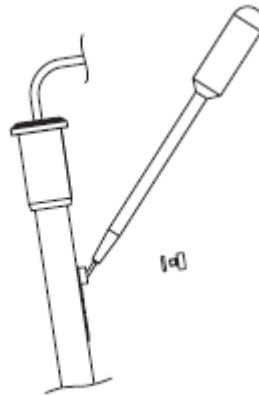
HI 4114

- L'électrode HI 4114 est livrée démontée.
- Ôtez la protection parafilm qui recouvre la jonction céramique. Cette protection est utilisée pendant le transport ou pour des stockages de très longue durée.
- Ouvrez la boîte contenant le capteur sensible potassium HI 4114-51 en veillant à ne pas toucher la partie creuse qui ressemble à H.

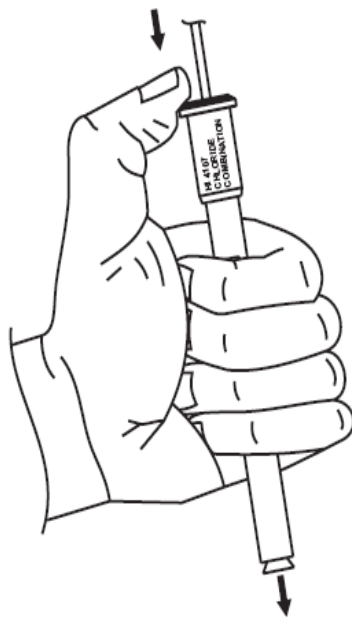


- Vérifiez la présence du joint O-Ring sur ce module avant de la visser sur l'électrode.
- Rincez l'intérieur de l'électrode à l'eau déminéralisée
- Assemblez l'électrode en faisant glisser délicatement les 2 ports l'un dans l'autre, vissez ensemble en exerçant une légère pression sur le ressort.
Ôtez le bouchon de remplissage de l'électrode et à l'aide de la pipette livrée, versez quelques gouttes de solution HI 7076.
- Rincez l'intérieur de l'électrode avec cette solution en secouant délicatement puis vider à nouveau en appuyant sur ?? de l'électrode
- En relâchant, la partie conique doit délicatement se remettre en place au bout de l'électrode. Si ceci n'est pas le cas, recommencez en effectuant une légère rotation.
- Remplissez l'électrode de la solution HI 7076 jusqu'à l'orifice de remplissage.
- Assemblez l'électrode en faisant glisser délicatement les 2 parties les unes dans les autres puis visser le capuchon supérieur.

- Ôtez le bouchon qui se trouve sur l'orifice de remplissage. A l'aide d'une pipette ajoutez quelques gouttes de solutions HI 7076 pour rincer l'intérieur et humidifier le joint.



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



- Relâchez délicatement la pression et vérifiez que la partie conique se soit bien remise en place.
- Refaite le plein d'électrolyte jusqu'au niveau de l'orifice de remplissage.
- Positionnez l'électrode dans un support HI 76404 ou équivalent et raccordez à l'instrument de mesure.

VERIFICATION RAPIDE DE LA PENTE

- Raccordez l'électrode à l'instrument avec fonction pH/mV/ISE
- Réglez l'instrument de mesure en mode mV.
- Versez 100 ml d'eau distillée dans un récipient propre
- Ajoutez le barreau magnétique

- Placez électrode de référence et électrode de mesure (ou l'électrode combinée) dans cette solution.
- Ajoutez 1 ml de solution standard (0,1 M ou 1000 ppm) et relevez la valeur mV correspondante après stabilisation.
- Ajoutez une 2^{ème} quantité de 10 ml de solution standard et relevez la 2^{ème} valeur mV après stabilisation.
- Cette 2^{ème} valeur enregistrée doit absolument être supérieure à la 1^{ère}.
- Calculez la différence entre les 2 valeurs notées. Une pente acceptable se trouve dans une fourchette de + 26 mV \pm 4 mV (20 – 25 °C)

ACTION CORRECTIVE

- Vérifiez que le capuchon de protection a été ôté.
- Vérifiez que le film plastique de la jonction interne a bien été ôté (HI 4114 ou HI 5315)
- Vérifiez que les électrodes ont été correctement raccordées à l'instrument et que celui-ci fonctionne correctement.
- Vérifiez que les solutions standards diluées ont été préparées récemment. Dans le cas contraire, préparez de nouvelles solutions.
- Utilisez des récipients en plastique.
- Si la pente de l'électrode se trouve légèrement en dehors de la fourchette acceptable, plongez l'électrode dans une solution standard diluée (sans ISA) pendant quelques minutes.
- Si les mesures sont instables, secouez comme un thermomètre médical.
- Si la membrane est endommagée, le temps de réponse deviendra de plus en plus long ou la pente ne répond plus aux caractéristiques demandées. Dans ce cas, il sera important de la remplacer.

REMPACEMENT D'UN MODULE POUR HI 4014

- Videz complètement l'électrode
- Dévissez les deux parties et remplacez la partie défectueuse HI 4014-51
- Plongez l'ensemble dans une solution de potassium pour un reconditionnement (minimum 1 heure)

REMPACEMENT D'UN MODULE POUR HI 4114

- Videz la solution de remplissage en appuyant sur le somme de l'électrode
- Rincez l'ensemble à l'eau déminéralisée puis videz à nouveau
- Dévissez le manchon au niveau du câble et dégagez la partie interne de l'électrode puis asséchez à l'aide d'un chiffon doux.
- Dévissez le module sensible et remplacez par un module neuf HI 4114-51.
- Assemblez l'électrode comme décrit dans le chapitre précédent.
- Conditionnez l'électrode dans une solution de potassium avant l'étalonnage.

MESURE ET ETALONNAGE PAR LA METHODE DIRECTE

Cette méthode est une procédure simple pour mesurer de nombreux échantillons. Un instrument de mesure tel que HI 4222 permet la détermination directe de la concentration d'un échantillon à partir du moment où l'étalonnage a été correctement réalisé.

Un ajusteur d'activité ionique est ajouté aussi bien à l'échantillon qu'au standard

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

2 ml de solution HI 4004 doivent être ajoutés à chaque 100 ml d'échantillon ou de standard.

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

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

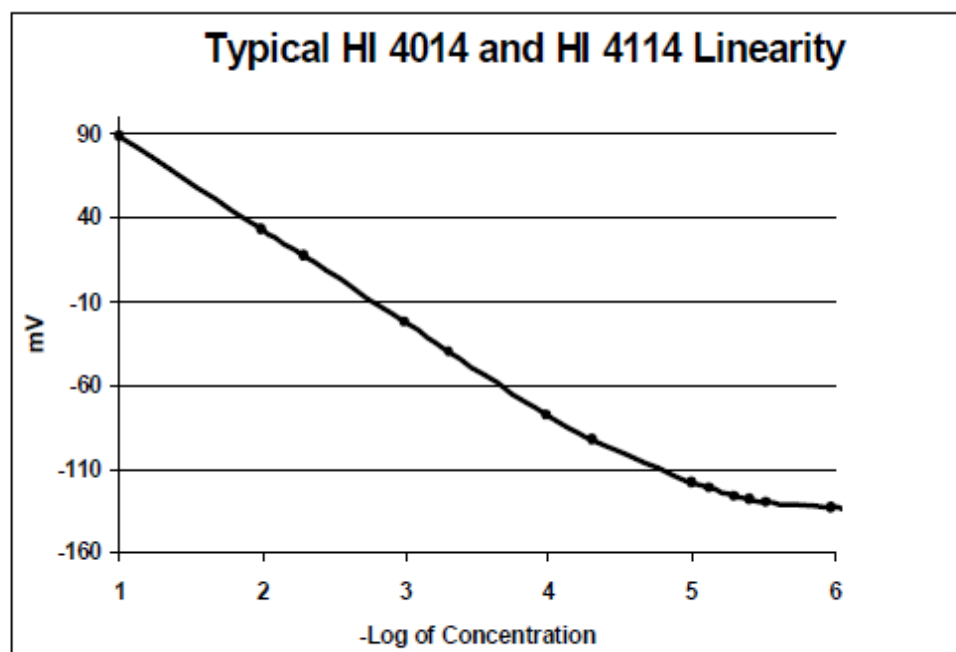
Un pH-mètre avec une simple fonction mV peut également être utilisé. Dans ce cas, il faut relever les points sur un papier semi-logarithmique.

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

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

Procédures :

- 1) Préparez les électrodes comme décrit dans les § précédents.
- 2) Préparez les solutions standards ainsi que les échantillons comme décrit dans les § précédents. Les standards doivent être proches des résultats attendus et à la même température que les échantillons mesurés.
Ajoutez 2 ml de solution HI 4014-00 à 100 ml de solution standard et 100 ml d'échantillon.
Ajoutez un barreau magnétique et mélangez avant de procéder aux mesures.
- 3) Respectez les instructions du paragraphe 7 pour optimiser les tests
- 4) Pendant l'étalonnage, il est préférable de démarrer avec la concentration d'échantillon la plus basse. Attendez que la mesure soit parfaitement stable avant de l'enregistrement. L'attente est de l'ordre de 3 à 4 mn.
- 5) Pour éviter les contaminations par croisement, rincez à l'eau distillée entre chaque étape. Asséchez à l'aide d'un tissu non pelucheux.



AUTRES TECHNIQUES DE MESURE :

Addition connue

Une concentration inconnue peut également être déterminée par la méthode de l'addition connue. Dans cette méthode un standard K^+ de volume et de concentration connus est ajouté à l'échantillon. La valeur mV est notée avant et après adjonction du standard. Une pente idéale peut être optimisée dans ce type d'équation mais il est préférable de déterminer la pente actuelle de l'électrode à la température de travail pour des résultats plus précis. Celle-ci est préprogrammée dans l'instrument HI 4222 de HANNA INSTRUMENTS

Exemple : Détermination de l'ion potassium par addition connue

1) Versez 50 ml de l'échantillon à mesurer (V_{Sample}) dans un récipient plastique soigneusement nettoyé.. Plongez l'électrode sélective. Ajoutez 1 ml de solution HI 4014-00 (ISA)
Mélangez soigneusement puis relevez la valeur mV (mV_1).

2) Ajoutez 5 ml (V_{std}) de solution standard 10^{-1} M (C_{std}) à l'échantillon. La valeur mV augmente.

Note : pour d'autres concentrations, ajoutez à une solution standard de concentration et de volume connue pour avoir un écart d'environ 30 mV d'une mesure à l'autre.

3) La concentration en ion potassium peut être déterminée à l'aide de la formule suivante :

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

Sample = échantillon

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

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

pH

Les électrodes HI 4014 et HI 4114 peuvent être utilisées sur une large gamme de pH comprise entre 1,5 et 12. Les échantillons et les solutions standards doivent être ajustés pour se trouver dans cette gamme de pH

STOCKAGE DU CAPTEUR HI 4014 ET DE L'ELECTRODE

Le capteur+ HI 4014 peut être conservé dans une solution standard diluée, pour une courte période. Ne doivent être démontés et stockés sèches pour des périodes plus longue

Note : lorsque le standard ajouté a une concentration différente, ajoutez un volume connu de telle sorte que les mV soient d'environ 30 mV.

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

INTERFERENCES ET pH

Les électrodes peuvent être utilisées dans une fourchette de pH de 4 à 10. L'électrode réagit uniquement aux ions calcium libres. Des précipités avec oxalate, carbonate, phosphate ainsi que hydroxyde, sulfate et bicarbonate réduisent le calcium mesurable. En utilisant la technique par addition et en ajustant le pH, le calcium total peut être mesuré.

CONDITIONNEMENT DE L'ELECTRODE HI 4004 ou HI 4104

Le capteur HI 4004 peut être stocké dans une solution HI 4004-45 pour une courte période. Pour des stockages plus longs, l'électrode doit être entièrement démontée et rincée à l'eau distillée.

Il ne faut pas exposer les différents capteurs à des températures trop élevées.
La conservation à une température basse prolonge la durée de vie des capteurs.

Hi 4114 peut être stockée dans une solution standard diluée de concentration proche des échantillons à mesurer. Si l'électrode doit être utilisée fréquemment, elle doit être prête à l'emploi. Il faut prendre des mesures pour éviter l'évaporation de la solution de remplissage. Stocker l'électrode verticalement. Avant utilisation purgez la jonction et refaites le plein d'électrolyte.

Pour des stockages plus long, démontez complètement l'électrode et rincez les parties à l'eau distillée. Protégez la jonction céramique à l'aide d'un morceau de parafilm. Stockez l'ensemble des pièces à sec.

N'exposez pas les électrodes à des températures trop importante. Une conservation à basse température peut prolonger la durée de vie de l'électrode.

TABLE DE CONVERSION

Pour potassium κ^+	Multipliez par
Moles/l (M) κ^+ vers ppm (mg/l) ppm (mg/l) vers κ^+ (Moles/l)	39100 $2,56 \times 10^{-5}$

GARANTIE

Les électrodes sélectives sont garanties pour une période de 6 mois à compter de la date de vente.

Si l'électrode a été au contact de solutions à fortes concentrations, un nettoyage dans une solution de calcium pur, sans ISA peut réactiver le capteur.