

Instruction Manual

Model 1048
Sodium Electrode

Manual d'instruction

Modèle 1048
Electrode à Sodium



ABB

The Company

We are an established world force in the design and manufacture of instrumentation for industrial process control, flow measurement, gas and liquid analysis and environmental applications.

As a part of ABB, a world leader in process automation technology, we offer customers application expertise, service and support worldwide.

We are committed to teamwork, high quality manufacturing, advanced technology and unrivalled service and support.

The quality, accuracy and performance of the Company's products result from over 100 years experience, combined with a continuous program of innovative design and development to incorporate the latest technology.

The NAMAS Calibration Laboratory (No. 0255) is just one of ten flow calibration plants operated by the Company, and is indicative of our dedication to quality and accuracy.

EN ISO 9001:2000



Cert. No. Q5907

EN 29001 (ISO 9001)



Lenno, Italy – Cert. No. 9/90A

Health and Safety

To ensure that our products are safe and without risk to health, the following points must be noted:

1. The relevant sections of these instructions must be read carefully before proceeding.
2. Warning labels on containers and packages must be observed.
3. Installation, operation, maintenance and servicing must only be carried out by suitably trained personnel and in accordance with the information given.
4. Normal safety precautions must be taken to avoid the possibility of an accident occurring when operating in conditions of high pressure and/or temperature.
5. Chemicals must be stored away from heat, protected from temperature extremes and powders kept dry. Normal safe handling procedures must be used.
6. When disposing of chemicals ensure that no two chemicals are mixed.

Safety advice concerning the use of the equipment described in this manual or any relevant hazard data sheets (where applicable) may be obtained from the Company address on the back cover, together with servicing and spares information.

CONTENTS

Section	Page
1 INSTALLATION	2
1.1 Sodium Electrode Model 1048	2
2 GENERAL INFORMATION	3
2.1 Requirements	3
2.2 Storage	3
2.3 Reactive and Reconditioning	3
2.4 Sample pH	4
3 GENERAL PROCEDURE	4
3.1 Calibration	4
3.1.1 Concentration measurements	4
3.1.2 Activity measurements	5
3.1.3 Measurements	5
4 ELECTRODE MALFUNCTION	6
4.1 Common Faults and Cures	6
5 THEORY	7
6 LOW-LEVEL SODIUM DETERMINATION	8
7 SPECIFICATION	8
7.1 Response range	8
7.2 Response time	8
7.3 Selectivity (from reference 1)	8
7.4 General	9
REFERENCES	9

SOMMAIRE

Section	Page
1 INSTALLATION	10
1.1 Electrode au sodium de modèle 1048	10
2 INFORMATIONS GENERALES ...	11
2.1 Besoins en équipements	11
2.2 Conservation	11
2.3 Réactif et reconditionnement	11
2.4 pH des échantillons	12
3 PROCEDURE GENERALE	12
3.1 Etalonnage	12
3.1.1 Mesures de la concentration	12
3.1.2 Mesures de l'activité	13
3.1.3 Mesures	13
4 MAUVAIS FONCTIONNEMENT DE L'ELECTRODE	14
4.1 Défauts les plus fréquents et actions correctrices	14
5 THEORIE	15
6 DETERMINATION DE FAIBLES TAUX DE SODIUM	16
7 SPECIFICATION	16
7.1 Plage de réponse	16
7.2 Temps de réponse	16
7.3 Sélectivité (de la référence 1)	16
7.4 Généralités	17
REFERENCES	17

1 INSTALLATION

1.1 Sodium Electrode Model 1048

The sodium electrode Model 1048-2 is a screened glass electrode having a membrane sensitive to sodium ion activity. The electrode develops a potential proportional to the activity of the sodium ions in solution and has a Nernstian response from $5 \times 10^{-5} \text{M}$ ($1 \text{mg Na}^+ \text{l}^{-1}$) to 1MNa^+ ($23000 \text{mg Na}^+ \text{l}^{-1}$) for general laboratory beaker measurements.

A specially treated sodium electrode Model 1048-4 is available for low level sodium measurements. For measurements from $5 \times 10^{-5} \text{M}$ to $5 \times 10^{-9} \text{M}$ ($0.1 \mu\text{g l}^{-1} \text{Na}^+$) and below a flow cell should be used.

These electrodes are available in three styles:

- White Cap
- Red Cap
- Red Cap detachable cable.

The sodium electrode should be used with a calomel reference electrode Part No. 1431-210 or 1370-210 in conjunction with an expanded scale pH/mV meter such as model 7046. For maximum convenience the concentration scale of these meters can be used, employing the monovalent cation setting. The electrode is also used in automatic monitors Models 8023, 8035 and 8036.

The electrode is used for a wide range of applications, including determinations in natural waters, high purity boiler water, pulping liquors, soils, and biological fluids, e.g. blood and urine. The electrode has also been used for the analysis of foods and beverages, e.g. cured meat and beer.



A – White Cap Type



B – Red Cap Type
(Fixed or detachable cable)

Fig. 1.1 Model 1048 Sodium Electrode

2 GENERAL INFORMATION

2.1 Requirements

The following equipment will be required in addition to the sodium electrode for laboratory measurements:

- Calomel reference electrode (Part No. 1431 - 210 or 1370 - 210).
- Expanded scale pH meter, e.g. Model 7046.
- Alkaline buffer solution such as a triethanolamine buffer or a dilute ammonia buffer.
- Standard solutions.

2.2 Storage

The Model 1048-2 electrode should be stored between use in a dilute sodium solution (10^{-2} to $10^{-1}MNa^+$). It is advisable not to allow the surface of the membrane to dry out as this will impair the performance of the electrode until it is fully reconditioned.

The Model 1048-4 electrode should be stored in a $1mg\text{ l}^{-1}$ sodium chloride solution with approximately 10ml 0.88 s.g. ammonia solution/litre added.

2.3 Reactive and Reconditioning

After some months in use the response of a Model 1048-4 electrode eventually becomes more sluggish and the sensitivity drops. To recondition the electrode, prepare the following solutions:

- a) Solution 1:
1M Sodium chloride solution + approximately 10ml 0.88 s.g. ammonia solution/litre.
- b) Solution II:
1mg/litre sodium chloride solution + approximately 10ml 0.88 s.g. ammonia solution/litre

Immerse the Model 1048-4 electrode bulb in Solution I for up to 3 days (12 hours minimum), then transfer to Solution II for 25 days, renewing this solution every 3 days. Store the electrode in Solution II until required; at no time should the electrode bulb be allowed to dry out. Whilst the electrode is soaking in Solution II, the solution should be covered to prevent contamination. This procedure is applicable for use with both ammonia and amine-buffered systems.

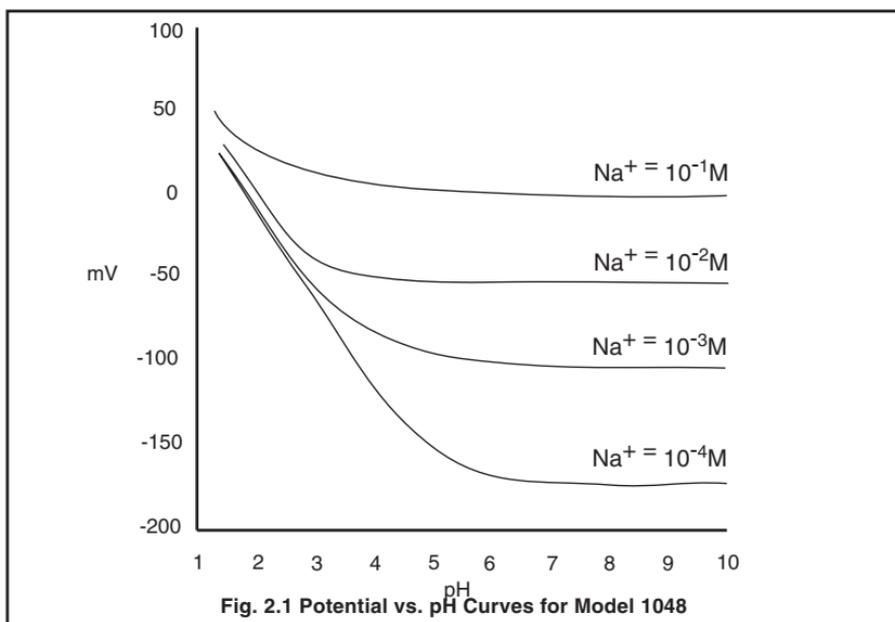


Fig. 2.1 Potential vs. pH Curves for Model 1048

This same procedure omitting the soaking in Solution II, may also be used for reactivating a sluggish Model 1048-2 or one which has been allowed to dry out.

2.4 Sample pH

As previously mentioned, in order to avoid interference from hydrogen ions, the pH of samples must be adjusted so that [pH] is greater than [pNa + 3]. Such adjustment must, of course, be made with a sodium-free buffer. For treating samples containing more than 10^{-4} M sodium ($2\text{mg Na}^{+}\text{I}^{-1}$) a 0.1M triethanolamine buffer at pH7 has been found suitable, but for samples containing less than 10^{-4} M sodium dilute ammonia buffer is more suitable. Treatment of samples containing less than 10^{-5} M sodium ($0.2\text{mg Na}^{+}\text{I}^{-1}$) is discussed in a following section.

3.1 Calibration

3.1.1 Concentration measurements

Before use in samples, the sodium electrode should first be calibrated in standard sodium solutions. The concentrations of these standard solutions should be chosen so that they bracket the expected range of concentration of sodium in the samples. The solutions may be prepared by serial dilution of a stock standard solution of a part, neutral sodium salt, such as sodium chloride. Solutions more dilute than 10^{-4} M should be prepared immediately before use.

After preparation of the standards, a measured volume of each is transferred to a beaker and buffer added (see previous section) to control the pH and fix the ionic strength. The ratio of sample volume to buffer volume should be constant for all standards and samples. Starting with the most dilute sodium standards, the treated solution is stirred using a magnetic stirrer and the potential of the sodium electrode with respect to the reference electrode measured, after it has been allowed to reach equilibrium with an expanded scale pH meter. The meter should be used either on the expanded mV ranges or on a direct reading concentration range set for monovalent cation measurements.

Between readings the electrodes should be rinsed with distilled water or, preferably, rinsed in a portion of the subsequent standard. From the readings in the standards either a calibration graph may be constructed or the pH meter scale may be re calibrated in concentration units as detailed in the pH meter instruction manual.

The calibration should be repeated daily and a calibration check with a single standard is advisable every two or three hours.

3.1.2 Activity measurements

The electrode pair may also be calibrated in activity standards but it is then not possible to use pretreatment reagents to fix the pH as these alter the ionic strength and hence the activity coefficient, of the sodium ions. The calibration should again be carried out in stirred standards in order of increasing activity and the meter readings may either be used to construct a calibration graph or calibrate a meter scale directly.

Information on the sodium ion activity of various solutions and a discussion of relevant theory is given in reference 7.

3.1.3 Measurements

The samples for measurement should be treated as similarly as possible to the standards. A measured volume of the sample is transferred to a beaker and pretreated with a measured volume of the buffer. The mixture is stirred and the electrodes are immersed in it. After the electrode reading has stabilised, the sodium concentration in the sample may be read directly from the calibration graph or from the meter scale.

To minimise errors, the temperatures of the samples and standards should be as similar as possible, preferably within 1°C . Both electrodes will drift unless at thermal equilibrium.

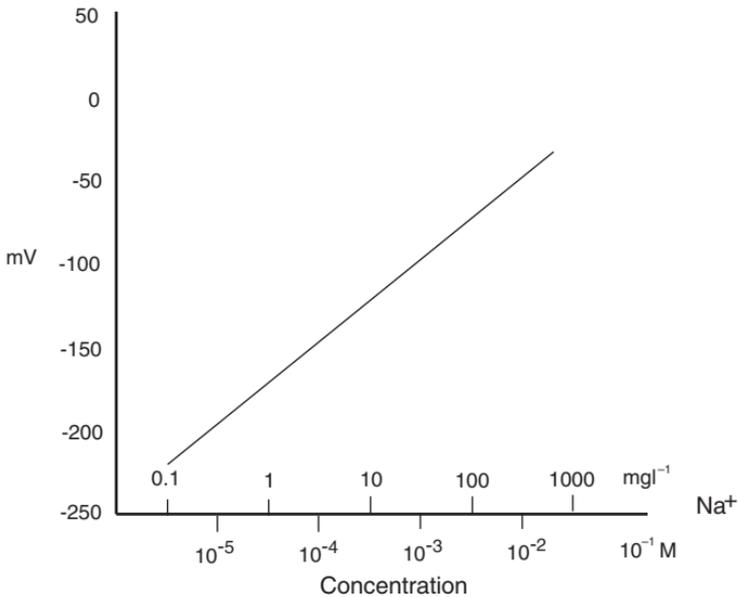


Fig. 3.1 Typical Calibration Graph

4 ELECTRODE MALFUNCTION

4.1 Common Faults and Cures

The following table may assist in correcting some of the most commonly occurring faults.

Symptom	Fault
Sluggish response or drift.	Grease on bulb – clean with isopropanol. Sodium ions leached from glass surface – reactivate. Liquid junction of reference electrode partially blocked – clean junction in solvent for probable contaminant. Insufficient stirring of samples – stir samples faster.
No response (no movement of meter indicator).	Broken bulb. pH meter not working – check mains connections etc. (consult manual).
Erratic response meter indicator shows wildly varying readings.	Poor connection in sodium electrode plug – refit and check plug. Liquid junction of reference electrode completely blocked – clean junction in solvent for probable contaminant. Plug on either electrode making poor connection to meter – check connections.
Inaccurate stable readings.	Standards inaccurate – remake standards. Samples contain substantially different ionic strength to standards – make standards up in model samples. Sodium contamination in the buffer (readings high) – check sodium concentration in pure buffer with the electrode. Remake buffer.

Table 4.1 Common Faults and Cures

5 THEORY

The sodium electrode and reference electrode, together with the sample, make up an electrochemical cell. The potential of this cell is dependent upon the activity of sodium ions in the sample and has a value given by the Nernst equation:

$$E = E^\circ + \frac{2.3RT}{F} \log_{10} a_{\text{Na}^+} \quad (1)$$

where E is the measure potential,
 E° the standard potential of the cell,
 T the temperature in Kelvin,
 R and F are constants.

The activity of the sodium ions may be related to their concentration c_{Na^+} , by the expression:

$$a_{\text{Na}^+} = \gamma_{\text{Na}^+} \cdot c_{\text{Na}^+} \quad (2)$$

where γ_{Na^+} is the activity coefficient of the sodium ions.

The value of this activity coefficient depends primarily on the ionic strength of the sample. If the activity coefficient is constant in both samples and standards, then the cell responds according to the equation:

$$E = E^\circ + \frac{2.3RT}{F} \log_{10} c_{\text{Na}^+} \quad (3)$$

The sodium electrode does not respond only to sodium ions but also to some other monovalent cations, particularly hydrogen ions and silver ions. In the presence of an interfering ion X^+ the cell potential may be written:

$$E = E^\circ + \frac{2.3RT}{F} \log_{10} [a_{\text{Na}^+} k_{\text{Na},X}^{\text{pot}}] \quad (4)$$

Where: $k_{\text{Na},X}^{\text{pot}}$ is the selectivity coefficient.

Values of the selectivity coefficient for different ions X^+ are given in the Specification. These values are not constants but are somewhat dependent upon the composition of samples; thus it is unwise to use the quoted values as more than a general guide to the amount of interference that can be tolerated without significant deviation from the ideal sodium ion response of the electrode (equation 1).

6 LOW-LEVEL SODIUM DETERMINATION

Concentrations of sodium below 0.1 micrograms per litre ($5 \times 10^{-9}\text{M}$) may be measured if the electrode is used in a flow cell. To avoid interference from hydrogen ions the pH should be kept between 10.5 and 11 by mixing a stream of ammonia vapour or vapour from another volatile amine with the sample stream. In these conditions it has been shown that variations in the flow rate of the solutions in the monitor or in the concentration of ammonia vapour have negligible effects (reference 2).

When working with these levels of sodium all apparatus must be scrupulously clean and free from sodium (glass apparatus cannot be used). De-ionised water, even after recirculation several times, can contain between 2 and 20 micrograms per litre sodium ions. This method of analysis has been shown to compare satisfactorily with flame photometry (reference 3).

It is recommended that at these very low sodium concentrations, solutions should always be passed for at least 30 minutes to allow equilibrium to be reached as the response times of the electrode are much longer at these levels. Typically the electrode takes about 5 minutes for 90% of the final potential change to occur after a concentration change and 20 minutes for the total change at sodium concentrations in the range 2 to 12 micrograms per litre ($1 - 5 \times 10^{-7}\text{M}$).

Octadecylamine in samples gives rise to a high response, presumably by coating the glass membrane in the electrode. The effect increases with time.

7 SPECIFICATION

7.1 Response range

Both electrodes (1048-2 and 1048-4) respond according to the Nernst equation down to $5 \times 10^{-5}\text{M}$ ($1\text{mg Na}^+\text{l}^{-1}$) for normal laboratory measurements in beakers. In a flow system, with scrupulous care to avoid contamination of samples, Nernstian response is obtained down to less than $5 \times 10^{-9}\text{M}$ (0.1 micrograms Na^+l^{-1}): the observed detection limit is governed by the purity of the available water and the pH requirements.

7.2 Response time

The response time of the electrode is very dependent upon temperature. When an electrode is removed from a 10^{-4}M sodium solution and immersed in a 10^{-3}M solution, 95% of the potential change occurs in about 10 seconds at 25°C , but takes 84 seconds at 10°C (Reference 1). The response to changes of concentration when the electrodes are not removed from the sample solution (e.g. in flowing samples) is much more rapid.

7.3 Selectivity (from reference 1)

Selectivity coefficients measured at 25°C :

$k_{\text{Na,K}}^{\text{pot}}$	10^{-3}	(in 0.1M KCl)
$k_{\text{Na,NH}_4}^{\text{pot}}$	5×10^{-5}	(in 1M NH_4Cl)
$k_{\text{Na,Ag}}^{\text{pot}}$	250	(in 10^{-6} M AgNO_3)
$k_{\text{Na,H}}^{\text{pot}}$	5 to 10	(at pH 4.6)
	20 to 25	(at pH 5.2)

In general it is advisable to ensure that [pH] is greater than [pNa+3] to prevent interference by hydrogen ions with the response of the electrode to sodium ions ($\text{pNa}^+ = -\log\text{Na}^+$).

7.4 General

Resistance: 50 to 150M ohms at 25°C

Temperature Range: 0 to 80°C

Dimensions (mm):

	<u>White Cap</u>	<u>Red Cap</u>
Overall length	138.5	165
Stem length	105	120
Stem diameter ¹²	12	
Cap diameter	16.2	16
Lead length:		
(1048-2)	1000	1000
(1048-4)	400	

- 1 An valuation of Some Sodium Ion-Selective Glass Electrodes in Aqueous Solution, Parts I and II by M. F. Wilson, E. Haikala and P. Kivalo, *Analytica Chimica Acta*, 74 (1975), 395, 411.
- 2 The Continuous Determination of Sodium in High Purity Water by Using a Sodium Monitor Incorporating a Sodium-Responsive Glass Electrode by A. A. Diggins, K. Parker and H. M. Webber, *Analyst*, 97, (1972) 198.
- 3 The Determination of Sodium in High Purity Water with Sodium-Responsive Glass Electrodes by H. M. Webber and A. L. Wilson, *Analyst*, 94, (1969), 209.
- 4 The Determination of Salt in Bacon by Using a Sodium-Ion Responsive Glass Electrode by J. H. Halliday and F. W. Wood, *Analyst*, 91 (1966) 802.
- 5 Some Characteristics of Several Commercially Available Cation-Responsive Glass Electrodes by Sonny Phang and B. J. Steel, *Analytical Chemistry*, 44 (1972) 2230.
- 6 Experiences in the Application of Ion-Selective Electrodes for the Automatic Control of Sodium Ion Concentrations in Thermal Power-Generator Feedwaters by L. G. Denisova, *Teploenergetika*, (1973) 37.
- 7 R. A. Robinson and R. H. Stokes: 'Electrolyte Solutions', Butterworths, London, 2nd Ed. (Revised) 1968.

1 INSTALLATION

1.1 Electrode au sodium de modèle 1048

L'électrode au sodium de modèle 1048-2 est une électrode en verre blindé dotée d'une membrane sensible à l'activité des ions de sodium. L'électrode développe un potentiel proportionnel à l'activité des ions de sodium présents dans la solution et fait preuve d'une réponse nernstienne allant de $5 \times 10^{-5} \text{M}$ (1 mg Na^{+1}) à 1 MNa^{+} ($23 \text{ 000 mg de Na}^{+1}$) lors des mesures générales effectuées avec des béchers en laboratoire.

Une électrode au sodium de modèle 1048-4 spécialement traitée est disponible pour les mesures de faibles taux de sodium. Pour les mesures allant de $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ à $5 \times 10^{-9} \text{ M}$ ($0,1 \mu\text{g l}^{-1} \text{ Na}^{+}$) et en-dessous, on devra utiliser une cuve à flux continu.

Ces électrodes sont disponibles en trois styles:

- Avec un capuchon blanc
- Avec un capuchon rouge
- Avec un capuchon rouge et un câble détachable.

L'électrode au sodium devra être utilisée avec une électrode de référence au calomel 1431-210 ou 1370-210 en association avec un indicateur de pH/mV à échelle élargie tel que le modèle 7046. Pour une commodité optimale, on pourra utiliser l'échelle de concentration de l'indicateur en plaçant son commutateur de sélection sur l'option cations monovalents. L'électrode est également utilisée sur les moniteurs automatiques de modèles 8023, 8035 et 8036.

L'électrode est utilisée dans une vaste gamme d'applications, y compris pour les déterminations effectuées dans les eaux naturelles, les eaux de chaudière de haute pureté, les liquides de dépulpage, les sols et les liquides biologiques, par ex. le sang et l'urine. L'électrode a également été utilisée pour l'analyse d'aliments et de boissons, par ex. la viande traitée et la bière.



A - Electrode du type à capuchon blanc



B - Electrode du type à capuchon rouge (Câble fixe ou détachable)

Fig. 1.1 Electrode au sodium de modèle 1048

2 INFORMATIONS GENERALES

2.1 Besoins en équipements

En plus de l'électrode au sodium, les équipements suivants seront nécessaires pour les mesures en laboratoire:

- Une électrode de référence au calomel (Référence 1431 - 210 ou 1370 - 210).
- Un indicateur de pH à échelle élargie, par ex. le modèle 7046.
- Une solution tampon alcaline tel qu'un tampon de triéthanolamine ou un tampon d'ammoniaque dilué.
- Des solutions étalons.

2.2 Conservation

L'électrode de modèle 1048-2 doit être conservée dans une solution de sodium dilué (10^{-2} à 10^{-1} M Na^+) entre les utilisations. Il est conseillé de ne pas laisser la surface de la membrane se dessécher car ceci dégradera les performances de l'électrode jusqu'à ce qu'elle soit complètement reconditionnée.

L'électrode de modèle 1048-4 doit être conservée dans une solution de chlorure de sodium de 1 mg l^{-1} avec approximativement 10 ml d'ammoniaque, d'une gravité spécifique de 0,88 par litre ajouté.

2.3 Réactif et reconditionnement

Après quelques mois d'utilisation, la réponse d'une électrode de modèle 1048-4 devient finalement plus lente et la sensibilité diminue. Pour reconditionner l'électrode, préparer les solutions suivantes:

- Solution 1 :
Solution de chlorure de sodium 1 M + environ 10 ml de solution d'ammoniaque d'une gravité spécifique de 0,88 par litre.
- Solution II :
1 mg/litre de solution de chlorure de sodium + environ 10 ml de solution d'ammoniac d'une gravité spécifique de 0,88 par litre.

Immerger le ballonnet de l'électrode de modèle 1048-4 dans la solution I pendant une durée maximale de 3 jours (12 heures au minimum), le transférer ensuite dans la solution II pendant 25 jours en renouvelant cette solution tous les 3 jours. Maintenir l'électrode dans la solution II jusqu'à ce qu'elle soit requise; à aucun moment ne devra-t-on laisser le ballonnet de l'électrode se dessécher. Tandis que l'électrode trempe dans la Solution II, celle-ci devra être couverte pour éviter qu'elle ne se contamine. Cette procédure est applicable à un usage en association avec à la fois l'ammoniaque et les systèmes tamponnés à l'amine.

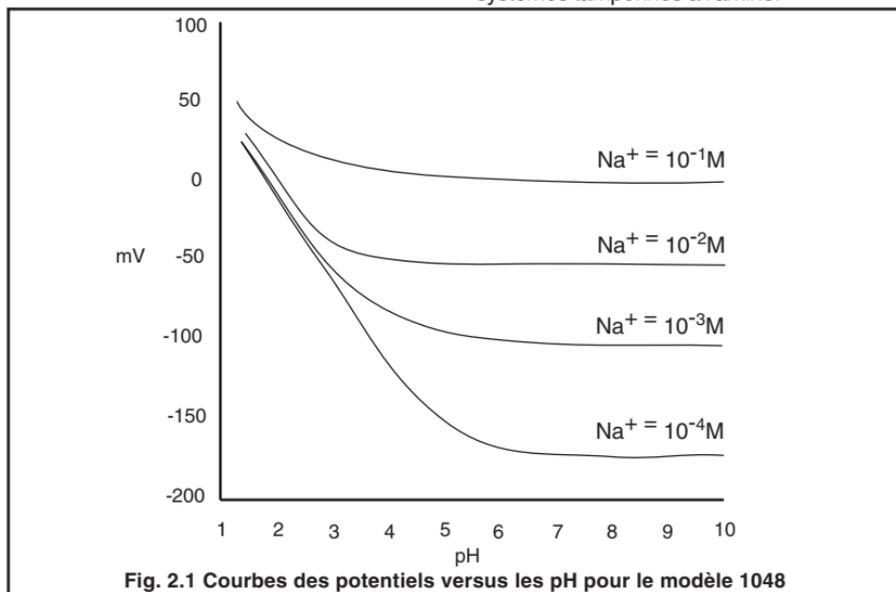


Fig. 2.1 Courbes des potentiels versus les pH pour le modèle 1048

Une procédure similaire omettant le trempage de la Solution II peut également être utilisée pour la réactivation d'un modèle 1048-2 lent ou d'une électrode qu'on a laissé se dessécher.

2.4 pH des échantillons

Comme mentionné précédemment, pour éviter toutes interférences de la part des ions d'hydrogène, le pH des échantillons doit être ajusté de manière à ce qu'il soit supérieur à $[\text{pNa} + 3]$. Un tel ajustement doit, bien entendu, être effectué avec une solution tampon exempte de sodium. Pour traiter des échantillons contenant plus de 10^{-4} M de sodium (2 mg Na^{+1}), un tampon de triéthanolamine $0,1 \text{ M}$ à un pH de 7 s'est avéré adéquat, mais pour les échantillons contenant moins de 10^{-4} M, une solution tampon d'ammoniaque dilué est plus adéquate. Le traitement d'échantillons contenant moins de 10^{-5} M de sodium ($0,2 \text{ mg Na}^{+1}$) est discuté dans la section suivante.

3.1 Etalonnage

3.1.1 Mesures de la concentration

Avant d'être utilisée dans les échantillons, l'électrode au sodium devra d'abord être étalonnée dans des solutions étalons de sodium. Les concentrations de ces solutions étalons devront être choisies de manière à ce qu'elles couvrent la plage de concentrations de sodium attendues dans les échantillons. Les solutions peuvent être préparées par dilution en série d'une solution étalon contrôlée d'une fraction de sel de sodium neutre tel que le chlorure de sodium. Les solutions plus diluées que 10^{-4} M doivent être préparés immédiatement avant l'utilisation.

Une fois les étalons préparés, un volume mesuré de chaque solution est transféré à un bécher et une solution tampon lui est ajoutée (voir la section précédente) pour contrôler le pH et fixer la force ionique. Le rapport volume d'échantillons/volume de solution tampon devra être constant pour tous les étalons et les échantillons. En commençant par les étalons de sodium les plus dilués, la solution traitée est mélangée à l'aide d'un mélangeur-agitateur magnétique et le potentiel de l'électrode au sodium est mesuré avec un indicateur de pH à échelle élargie en le comparant à celui de l'électrode de référence après qu'elle ait atteint l'équilibre. L'indicateur devra être utilisé soit sur l'échelle étendue mV soit sur l'échelle de concentration à lecture directe pour la mesure de cations monovalents.

Entre les lectures, les électrodes devront être rincées avec de l'eau distillée ou, de préférence, dans une portion de l'étalon suivant. A partir des lectures effectuées dans les étalons, un graphique d'étalonnage peut être construit ou l'échelle de l'indicateur de pH peut être étalonnée une fois de plus en unités de concentration, comme indiqué dans le manuel d'instructions de l'indicateur de pH.

L'étalonnage devra être recommencé tous les jours et il est conseillé de vérifier l'étalonnage avec un étalon unique toutes les deux ou trois heures.

3.1.2 Mesures de l'activité

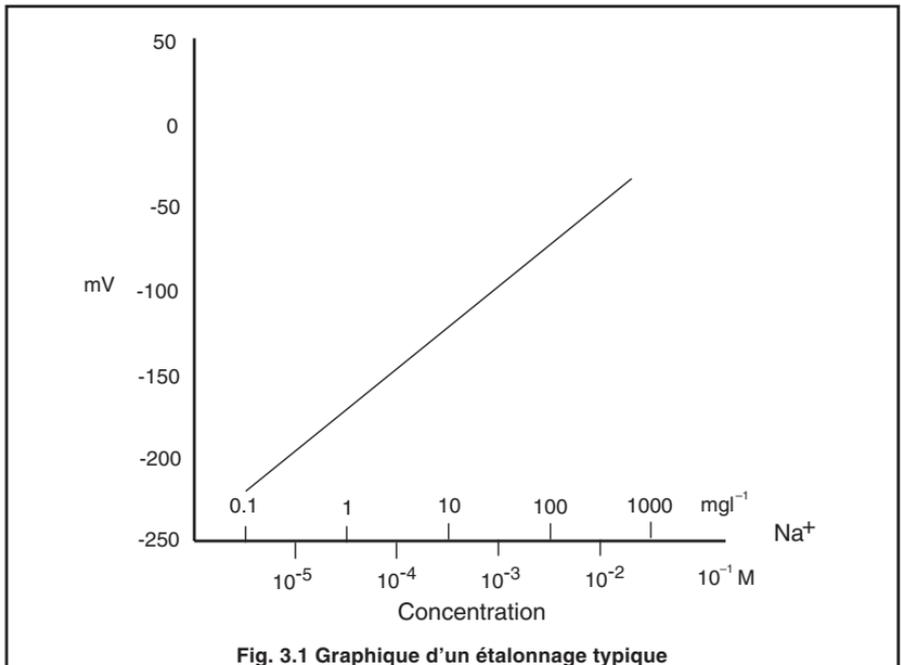
La paire d'électrodes peut également être étalonnée dans des étalons d'activité mais il n'est alors pas possible d'utiliser des réactifs de pré-traitement pour fixer le pH étant donné que ces derniers modifient la force ionique et de là, le coefficient d'activité des ions de sodium. L'étalonnage devra à nouveau être effectué dans des étalons mélangés par ordre d'activité croissante et les lectures de l'indicateur pourront être utilisées pour construire un graphique d'étalonnage ou pour étalonner directement l'échelle de l'indicateur.

Les informations se rapportant à l'activité des ions de sodium de diverses solutions et une discussion de la théorie pertinente sont données dans la référence 7.

3.1.3 Mesures

Les échantillons à mesurer doivent être traités comme s'ils étaient aussi similaires que possible aux étalons. Un volume mesuré de l'échantillon est transféré dans un bécher et pré-traité avec un volume mesuré de la solution tampon. Le mélange est agité et les électrodes y sont immergées. Une fois que la lecture des électrodes s'est stabilisée, la concentration du sodium de l'échantillon peut être lue directement sur le graphique d'étalonnage ou sur l'échelle de l'indicateur.

Pour minimiser les erreurs, les températures des échantillons et des étalons devront être aussi similaires que possibles, la différence ne dépassant pas, de préférence, 1°C. Les deux électrodes feront l'objet d'une dérivation si elles ne sont pas en état d'équilibre thermique.



4 MAUVAIS FONCTIONNEMENT DE L'ELECTRODE

4.1 Défauts les plus fréquents et actions correctrices

Le tableau suivant pourra vous aider à corriger quelques uns des défauts les plus fréquemment rencontrés.

Symptôme	Défaut
Réponse lente ou dérive.	<p>Présence de graisse sur le ballonnet - nettoyer avec de l'isopropanol.</p> <p>Ions de sodium lixiviés à partir de la surface de verre - réactiver.</p> <p>Jonction liquide de l'électrode de référence partiellement bloquée - nettoyer la jonction avec du solvant pour éliminer la présence probable d'un contaminant.</p> <p>Mélange insuffisant des échantillons - mélanger les échantillons plus vite.</p>
Aucune réponse (aucun mouvement sur l'indicateur de pH).	<p>Ballonnet cassé.</p> <p>L'indicateur de pH ne fonctionne pas - vérifier les connexions au secteur, etc. (consulter le manuel).</p>
Réponse erratique. L'indicateur de pH affiche des lectures qui varient énormément.	<p>Mauvaise connexion de la fiche de l'électrode au sodium - rebrancher et vérifier la fiche.</p> <p>La jonction liquide de l'électrode de référence est complètement bloquée - nettoyer la jonction avec du solvant pour éliminer la présence probable d'un contaminant.</p> <p>Mauvaise connexion de la fiche ou de l'électrode à l'indicateur de pH - vérifier les connexions.</p>
Lectures stables inexactes.	<p>Étalons inexacts - refaire les étalons.</p> <p>Les échantillons contiennent une force ionique considérablement différente de celle des étalons - préparer les étalons en échantillons modèles.</p> <p>Contamination de la solution tampon par le sodium (lectures élevées) - vérifier la concentration du sodium d'une solution tampon pure à l'aide de l'électrode. Refaire la solution tampon.</p>

Tableau 4.1. Défauts les plus fréquents et actions correctrices

5 THEORIE

L'électrode au sodium et l'électrode de référence, constituent, avec l'échantillon, une cellule électrochimique. Le potentiel de cette cellule dépend de l'activité des ions de sodium de l'échantillon dont la valeur est donnée par l'équation de Nernst suivante :

$$E = E^{\circ} + \frac{2,3 RT}{F} \log_{10} a_{\text{Na}^+} \quad (1)$$

où E est le potentiel de la mesure,
E^o est le potentiel standard de la cellule,
T est la température en Kelvin,
R et F sont des constantes.

L'activité des ions de sodium peut être mise en corrélation avec leur concentration C_{Na+} par l'expression:

$$a_{\text{Na}^+} = Y_{\text{Na}^+} \cdot C_{\text{Na}^+} \quad (2)$$

où Y_{Na+} est le coefficient d'activité des ions de sodium.

La valeur de ce coefficient d'activité dépend principalement de la force ionique de l'échantillon. Si le coefficient d'activité est constant à la fois dans les échantillons et dans les étalons, la cellule réagira selon l'équation suivante:

$$E = E^{\circ} + \frac{2,3 RT}{F} \log_{10} C_{\text{Na}^+} \quad (3)$$

L'électrode au sodium ne répond pas seulement à d'autres cations monovalents, en particulier aux ions d'hydrogène et aux ions d'argent. En présence d'un ion X⁺ interférant, le potentiel de la cellule peut être exprimé par l'équation suivante:

$$E = E^{\circ} + \frac{2,3 RT}{F} \log_{10} [a_{\text{Na}^+} \cdot K^{\text{pot}}_{\text{Na},X}] \quad (4)$$

Où : K^{pot}_{Na,X} est le coefficient de sélectivité.

Les valeurs du coefficient de sélectivité de différents ions X⁺ sont données dans la spécification. Ces valeurs ne sont pas des constantes mais elles sont dans une certaine mesure dépendantes de la composition des échantillons; elles devront donc être utilisées à titre indicatif, au plus, pour la quantité d'interférence pouvant être tolérée avant qu'il ne se produise un écart significatif de la réponse des ions de sodium de l'électrode (équation 1).

6 DETERMINATION DE FAIBLES TAUX DE SODIUM

Des concentrations de sodium inférieures à 0,1 microgrammes par litre ($5 \times 10^{-9}\text{M}$) peuvent être mesurées si l'électrode est utilisée dans une cuve à flux continu. Pour éviter l'interférence des ions d'hydrogène, le pH devra être maintenu à une valeur comprise entre 10,5 et 11 en mélangeant un jet de vapeur d'ammoniacque ou la vapeur provenant d'un autre amine volatile au jet de l'échantillon. Dans ces conditions, il a été prouvé que les variations de débit des solutions présentes dans le moniteur ou la concentration de la vapeur d'ammoniacque avaient des effets négligeables (référence 2).

Lors de tout travail effectué avec ces taux de sodium, tous les appareils doivent être scrupuleusement propres et exempts de sodium (un appareil en verre ne peut pas être utilisé). De l'eau désionisée, même après qu'on l'a fait recirculer plusieurs fois, peut contenir entre 2 et 20 microgrammes par litre d'ions de sodium. Il a été prouvé que cette méthode d'analyse se comparait favorablement avec la photométrie de flamme (référence 3).

Il est recommandé qu'à ces concentrations très basses, les solutions soient toujours passées pendant au moins 30 minutes pour qu'elles atteignent un état d'équilibre car les temps de réponse de l'électrode sont plus longs à ces taux. Typiquement, l'électrode prend environ 5 minutes pour que 90 % du changement potentiel final ait lieu après un changement de concentration et 20 minutes pour un changement total à des concentrations de sodium se situant dans la plage de 2 à 12 microgrammes par litre (1 à $5 \times 10^{-7}\text{M}$).

La présence d'octadécylamine dans les échantillons produit une réponse plus élevée présumée redevable au revêtement de la membrane en verre de l'électrode. L'effet augmente avec le temps.

7 SPECIFICATION

7.1 Plage de réponse

Les deux électrodes (1048-2 et 1048-4) répondent conformément à l'équation de Nernst jusqu'à $5 \times 10^{-5}\text{M}$ (1 mg Na^{+1}) pour les mesures de laboratoire normales effectuées en béchers. Dans un système de circulation, pour autant que des précautions scrupuleuses soient prises pour éviter la contamination des échantillons, une réponse nernstienne est obtenue à moins de $5 \times 10^{-9}\text{M}$ ($0,1$ microgrammes de Na^{+1}): la limite de détection observée est régie par la pureté de l'eau disponible et les besoins en pH.

7.2 Temps de réponse

Le temps de réponse de l'électrode dépend beaucoup de la température. Lorsqu'une électrode est retirée d'une solution de sodium 10^{-4}M et immergée dans une solution 10^{-3}M , 95 % du changement potentiel se produit en l'espace de 10 secondes à 25°C mais il prend 84 secondes à 10°C (Référence 1). La réponse aux changements de concentration lorsque les électrodes ne sont pas retirées de la solution échantillon (par ex. dans des échantillons fluides) est bien plus rapide.

7.3 Sélectivité (de la référence 1)

Coefficients de sélectivité mesurés à 25°C :

$K^{\text{pot}}_{\text{Na,K}}$	10^{-3}	(dans KCl 0,1 M)
$K^{\text{pot}}_{\text{Na,NH}_4}$	5×10^{-5}	(dans NH_4Cl 1 M)
$k^{\text{pot}}_{\text{Na,Ag}}$	250	(dans AgNO_3 10^{-6}M)
$k^{\text{pot}}_{\text{Na,H}}$	5 à 10	(à un pH de 4,6)
	20 à 25	(à un pH de 5,2)

En règle générale, il est conseillé de s'assurer que le [pH] est supérieur à [pNa+3] pour empêcher que les ions d'hydrogène n'interfèrent avec la réponse de l'électrode aux ions de sodium ($\text{pNa}^+ = -\log\text{Na}^+$).

7.4 Généralités

Résistance: 50 à 150 ohms à 25°C.

Plage de température: 0 à 80°C

Dimensions (mm):

	Capuchon	
	blanc	rouge
Longueur globale	138,5	165
Longueur de la tige	105	120
Diamètre de la tige	12	12
Diamètre du capuchon	16,2	16
Longueur du cordon :		
(1048-2)	1000	1000
(1048-4)	400	

- 1 An evaluation of Some Sodium Ion-Selective Glass Electrodes in Aqueous Solution [Une évaluation de certaines électrodes de sélection d'ions en verre dans une solution aqueuse], Parties I et II par M.F. Wilson, E. Haikala et P. Kivalo, *Analytica Chimica Acta*, 74 (1975), 395, 411.
- 2 The Continuous Determination of Sodium in High Purity Water by Using a Sodium Monitor Incorporating a Sodium-Responsive Glass Electrode [Le détermination continue du sodium dans de l'eau très pure à l'aide d'un moniteur incorporant une électrode en verre sensible au sodium] par A.A. Diggens, K. Parker et H.M. Webber, *Analyst*, 97, (1972) 198.
- 3 The Determination of Sodium in High Purity Water with Sodium-Responsive Glass Electrodes [La détermination du sodium dans de l'eau très pure avec des électrodes en verre sensibles au sodium] par H.M. Webber et A.L. Wilson, *Analyst*, 94, (1969), 209.
4. The Determination of Salt in Bacon by Using a Sodium-Ion Responsive Glass Electrode [La détermination du seuil dans le bacon en utilisant une électrode en verre sensible aux ions de sodium] par J.H. Halliday et F.W. Wood, *Analyst*, 91 (1966) 802.
- 5 Some Characteristics of Several Commercially Available Cation-Responsive Glass Electrodes [Quelques caractéristiques de plusieurs électrodes en verre sensibles au cation disponibles dans le commerce] par Sonny Phang et B.J. Steel, *Chimie analytique*, 44 (1972) 2230.

...REFERENCES

- 6 Experience in the Application of Ion-Selective Electrodes for the Automatic Control of Sodium Ion Concentrations in Thermal Power-Generator Feedwaters [Expérience dans le domaine de l'application d'électrodes de sélection d'ions pour le contrôle automatique des concentrations des ions de sodium dans les eaux d'alimentation des générateurs de production d'énergie] par L. G. Denisova, Teploenergetika, (1973) 37.
- 7 R.A. Robinson et R.H. Stokes: 'Electrolyte Solutions' [Solutions d'électrolytes], Butterworths, Londres, 2ème Ed. (Révisée) 1968.

PRODUCTS & CUSTOMER SUPPORT

Products

Automation Systems

- *for the following industries:*
 - Chemical & Pharmaceutical
 - Food & Beverage
 - Manufacturing
 - Metals and Minerals
 - Oil, Gas & Petrochemical
 - Pulp and Paper

Drives and Motors

- *AC and DC Drives, AC and DC Machines, AC motors to 1kV*
- *Drive systems*
- *Force Measurement*
- *Servo Drives*

Controllers & Recorders

- *Single and Multi-loop Controllers*
- *Circular Chart, Strip Chart and Paperless Recorders*
- *Paperless Recorders*
- *Process Indicators*

Flexible Automation

- *Industrial Robots and Robot Systems*

Flow Measurement

- *Electromagnetic Flowmeters*
- *Mass Flow Meters*
- *Turbine Flowmeters*
- *Flow Elements*

Marine Systems & Turbochargers

- *Electrical Systems*
- *Marine Equipment*
- *Offshore Retrofit and Refurbishment*

Process Analytics

- *Process Gas Analysis*
- *Systems Integration*

Transmitters

- *Pressure*
- *Temperature*
- *Level*
- *Interface Modules*

Valves, Actuators and Positioners

- *Control Valves*
- *Actuators*
- *Positioners*

Water, Gas & Industrial Analytics Instrumentation

- *pH, conductivity, and dissolved oxygen transmitters and sensors*
- *ammonia, nitrate, phosphate, silica, sodium, chloride, fluoride, dissolved oxygen and hydrazine analyzers.*
- *Zirconia oxygen analyzers, katharometers, hydrogen purity and purge-gas monitors, thermal conductivity.*

Customer Support

We provide a comprehensive after sales service via our Worldwide Service Organization. Contact one of the following offices for details on your nearest Service and Repair Centre.

United Kingdom

ABB Limited
Tel: +44 (0)1453 826661
Fax: +44 (0)1453 829671

United States of America

ABB Inc.
Tel: +1 775 850 4800
Fax: +1 775 850 4808

Client Warranty

Prior to installation, the equipment referred to in this manual must be stored in a clean, dry environment, in accordance with the Company's published specification. Periodic checks must be made on the equipment's condition.

In the event of a failure under warranty, the following documentation must be provided as substantiation:

1. A listing evidencing process operation and alarm logs at time of failure.
2. Copies of all storage, installation, operating and maintenance records relating to the alleged faulty unit.

ABB has Sales & Customer Support
expertise in over 100 countries worldwide

www.abb.com

The Company's policy is one of continuous product
improvement and the right is reserved to modify the
information contained herein without notice.

Printed in UK (07.04)

© ABB 2004



ABB Limited

Oldends Lane Stonehouse
Gloucestershire
GL10 3TA
UK

Tel: +44 (0)1453-826661

Fax: +44 (0)1453-829671

ABB Inc.

Analytical Instruments
9716 S. Virginia St., Ste. E
Reno, Nevada 89521
USA

Tel: +1 775 850 4800

Fax: +1 775 850 4808