

Point de référence : Environ 0 ± 25 mV à 25 °C dans une solution de KBr 10^{-2} M dans 0,1 M KNO_3 en utilisant une électrode de référence REF251 remplie de KNO_3 0,1 M

Partie active : Élément sensible cristallin

Résistance chimique : L'électrode ISE25Br a une bonne résistance aux agents chimiques et aux solvants, ex. : 25 % HNO_3 , CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ et CH_3COCH_3 . Les solvants polaires de type CHCl_3 , DMF et CH_2Cl_2 doivent être évités.

Dimensions : Diamètre : 12 mm
Longueur : 103 mm

Interférence : I^- , S^{2-} , CN^-

Les cations n'interfèrent pas exceptés ceux qui précipitent ou complexent les ions bromure.

Effet Redox: Les agents fortement réducteurs doivent être absents. Aucune sensibilité redox à un niveau redox modéré.

ISE25Br

Ion-selective Electrode for Bromide

Introduction

The ISE25Br electrode is a solid-state membrane electrode for direct measurement of bromide ions in aqueous solutions. It is characterised by near theoretical sensitivity, fast response, a high degree of selectivity for bromide ions against a background of other ions, low redox sensitivity, low maintenance level, and sturdy structural properties. The electrode will withstand almost all forms of chemical attack.

Applications

The electrode is primarily intended for measurement of the activity of bromide ions, either by direct measurement or as an indicator electrode for bromide titrations.

In dilute solutions the concentration of free bromide ions equals activity and can be measured directly at a suitable ionic strength, and after proper calibration. The discrepancy between activity and concentration is considerable only in solutions of rather high concentration, where the conversion factor, and the activity coefficient, are not known accurately. Thus, as regards concentrated bromide solutions, for example, 1 M Br^- , it is advisable to dilute the samples, for example 100 times, before measurement. The result is then corrected by multiplying by the dilution factor.

Another problem arises if the sample contains a fairly high background concentration of ions other than Br^- and its accompa-

nying cation. It is recommended that so much of an indifferent salt is added, e.g. KNO_3 , to both standards and samples so that the total ionic strength is almost entirely governed by the KNO_3 addition. When this method does not suffice, and when the sample contains bromide ion complexing agents, calibration curves are useless and other methods must be applied, e.g. the so-called standard addition or standard subtraction methods.

Measuring Hints

For precise measurements, all samples and standards should have the same temperature, preferably ambient temperature. The electrode should not be used above 60°C .

Always rinse the electrode with distilled water between measurements. Careful rinsing is important when the ISE25Br has been exposed to a rather concentrated solution and afterwards has to be used in a very dilute solution. Effective rinsing is achieved by flushing the electrode for about 15 secs. in two lots of distilled water. Dry with a clean, soft tissue to prevent cross contamination.

Measuring Procedure

If the ISE25Br is exposed to strong light, a marked effect on the electrode potential will only be noticeable at concentrations lower than 10^{-3} M Br^- . The light effect is diminished by stirring. Hence, the preferred way of measuring both standard solutions and unknown samples is to pour the solution into a black beaker (part no. 904-515), lower the ISE25Br into the solution, start stirring, and then wait until the meter reading becomes stable. Depending on the concentration and the sample matrix, it will take approximately 60 secs. for the reading to stabilise.

If an ion meter is used, the concentration can be read directly. If a mV reading is obtained, the concentration can be found from the calibration curve.

Accessoires

L'électrode ISE25Br réf no. E41M001 est livrée complète avec capuchon de protection, bandes abrasives et mode d'emploi réf no. D31M035.

Electrodes de Référence Disponibles

Electrode de référence Ag/AgCl à double pont électrolytique, type REF251	945-465
Electrode de référence au sulfate mercurieux Hg/Hg ₂ SO ₄ avec solution électrolytique de K ₂ SO ₄ saturée, type REF601	945-470
Electrode de référence au sulfate mercurieux Hg/Hg ₂ SO ₄ avec solution électrolytique de K ₂ SO ₄ saturée, type XR200	B20B200
Câble d'électrode de 1 m avec fiche type 7	A94L116
Câble d'électrode de 1 m avec fiche BNC	A94L114
Bandes Abrasives	914-565

Spécifications

Gamme de concentration :	10^{-6} à 10^{-1} M Br
Limite de détection :	$1,5 \times 10^{-6}$
Gamme de pH :	2 à 14
Reproductibilité typique :	$\pm 0,5$ mV
Temps de réponse :	Typiquement 60 s
Sensibilité (pente) :	> 96 %
Gamme de température :	0 à 60°C

Relation entre Activité et Concentration

L'activité de l'ion bromure, a_{Br^-} est liée à la concentration c_{Br^-} par l'équation suivante :

$$a_{Br^-} = f_{Br^-} \cdot c_{Br^-}$$

f_{Br^-} étant le coefficient d'activité. Dans des solutions très diluées, f_{Br^-} , par définition, est égal à 1. De ce fait, $a_{Br^-} = c_{Br^-}$.

Pour des concentrations allant jusqu'à 0,2 M, f_{Br^-} peut être déterminé de façon relativement précise à l'aide de l'équation de Debye-Hückel :

$$-\log f_{Br^-} = A \cdot z^2 \cdot \sqrt{I} / (1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I})$$

I étant la force ionique totale de la solution (voir ci-après), et A et B étant les constantes, respectivement de 0,5115 et 0,3291 à 25°C. a est un paramètre de taille de l'ion qui est de l'ordre de 3 environ pour le Br^- .

En introduisant les constantes et $z = -1$ (la valence de l'ion bromure), l'équation peut être simplifiée à :

$$-\log f_{Br^-} = 0.5 \cdot \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})$$

Ainsi, il est démontré que la force ionique est un paramètre important lors des mesures effectuées avec des électrodes sélectives. La force ionique exprime la concentration de tous les ions présents dans la solution, à la fois en terme de molarité et de charge. La force ionique se calcule ainsi :

$$I = 1/2 \cdot \sum c_i z_i^2$$

Toutes les espèces d'ions présentes étant comprises dans la somme servant à évaluer I , f_{Br^-} restera presque constant pour les solutions à forte concentration d'ions. Cela signifie que dans la plupart des cas, la divergence entre l'activité et la concentration peut être maîtrisée par ajout d'un électrolyte qui, sans interférer, donne une force ionique élevée et constante à l'échantillon comme aux solutions d'étalonnage. Dans le paragraphe "Préparation de l'Echantillon", vous trouverez des informations sur la manière de préparer les solutions par ajout d'un électrolyte support.

Guidelines for Sample Preparation

High ($> 10^{-1}$) and variable ionic strength of sample	
Bromide conc. level	Action
High or mean ($> 10^{-3}$)	Dilute standards and samples 100 times with 0.1 M KNO_3 solution.
Low ($\leq 10^{-3}$)	Reliable direct results not obtainable because ionic strength of standard cannot be properly adjusted. Other methods, e.g. standard addition or subtraction, must be employed.

High ($> 10^{-1}$) and constant ionic strength of sample	
Bromide conc. level	Action
High or mean ($> 10^{-3}$)	Dilute to approx. a 10^{-3} ionic strength level.
Low ($\leq 10^{-3}$)	Add KNO_3 to the standards to obtain same ionic strength as in sample.

Mean (10^{-1} - 10^{-3}) ionic strength of sample	
Bromide conc. level	Action
Mean or low ($\leq 10^{-2}$)	Add KNO_3 to both standards and samples to obtain a high ionic strength level compared with the sample's ionic strength. Ionic strength $> 10^{-2}$.

Low ($<10^{-3}$) ionic strength of sample	
Bromide conc.	Action
Low ($\leq 10^{-3}$)	Standards and samples are measured directly

Ionic strength of sample governed by Br^- and accompanying cation only	
Bromide conc.	Action
High ($> 10^{-2}$)	Dilute sample e.g. 100 times, and multiply direct reading by the same factor.
Mean or low ($\sim 10^{-2}$)	Standards and samples are measured directly.

Hystérésis

L'effet hystérésis est provoqué par un mauvais rinçage entre les mesures. Il est dû à une adsorption d'ions à la surface de l'électrode ou à un volume de rétention. Pour l'électrode ISE25Br, cet effet d'hystérésis est très limité et peut être éliminé en rinçant soigneusement l'électrode à l'eau déminéralisée entre chaque mesure.

Remarque : l'électrode ISE25Br est en fait conçue de façon à ne présenter aucun volume de rétention.

Limites de détection

La limite de détection dépend du produit de solubilité de AgBr. Ainsi, les concentrations des ions bromure inférieures à 10^{-6} M ne peuvent pas être déterminées avec l'électrode ISE25Br. Lorsque l'électrode ISE25Br est plongée dans une solution sans ions bromure, un potentiel correspondant à une solution d'AgBr saturée est obtenu.

Théorie

L'électrode ISE25Br est une électrode à élément sensible cristallin. Lorsque la surface active est en contact avec une solution contenant des ions bromure, un potentiel d'électrode se développe à travers la membrane. Ce potentiel d'électrode est mesuré par rapport à un potentiel de référence constant, au moyen d'un ionomètre. L'activité des ions bromure, correspondant au potentiel mesuré, E, peut être exprimée par l'équation de Nernst :

$$E = E^\circ + RT/zF \cdot \ln a_{\text{Br}^-}$$

soit :

- E° = potentiel standard électrode (V)
- R = constante des gaz ($8,3143 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
- T = température (K)
- z = valence (-1)
- F = constante de Faraday ($96487 \text{ C} \cdot \text{equiv.}^{-1}$)
- a_{Br^-} = activité de l'ion bromure

Effet de la lumière

Lorsque l'électrode ISE25Br est exposée à une forte lumière, on remarque un effet notable sur le potentiel de l'électrode à des concentrations de bromure inférieures à 10^{-3} M. Il faudra donc utiliser des bechers noirs (réf no. 904-515) pour les mesures.

L'agitation diminue l'effet de la lumière sur les électrodes spécifiques bromure, mais celui-ci subsistera toujours à des concentrations faibles de bromure.

Effets de la température

L'électrode a un potentiel qui, compte tenu de l'équation de Nernst, varie en fonction de la température. Il est nécessaire d'effectuer l'ensemble des mesures (solutions étalons et échantillons) à la même température.

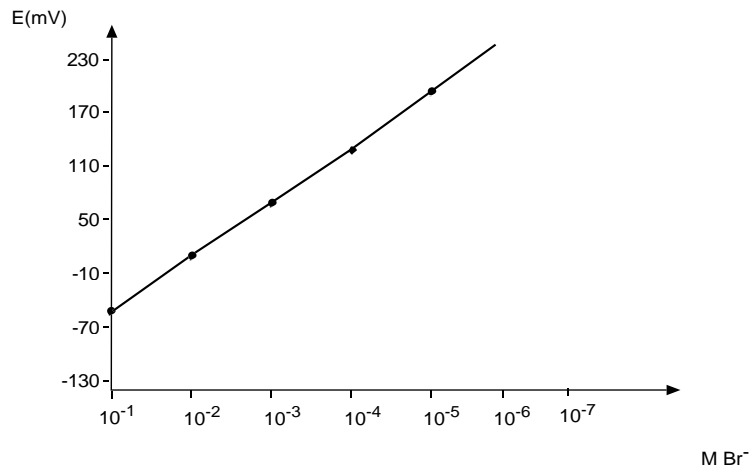
A part cet effet inévitable, l'électrode ISE25Br ne montre aucune hystérésis après avoir été exposée à des variations de température situées entre 0 à 60°C.

Effets d'agitation

Le potentiel de l'électrode sélective comme le potentiel de jonction de l'électrode de référence dépendent légèrement de l'agitation. Il est donc recommandé d'agiter efficacement et de manière régulière les solutions étalons et les échantillons à mesurer (ceci permet, en outre d'obtenir des temps de réponse minimales). Si l'agitation est effectuée simplement en remuant le becher de mesure, et si la concentration en bromure et la force ionique sont faibles, il est recommandé, par précaution, d'interrompre l'agitation avant d'attendre la stabilisation des résultats. A noter qu'il faut toujours appliquer la même méthodologie pendant la standardisation comme pendant les mesures d'échantillons.

Calibration

If an ion meter is used e.g. PHM250 Ion Analyzer, the electrode can be calibrated to display the bromide ion concentration directly. The PHM250 can perform a calibration on up to 9 calibration points. In other cases, calibration can be based upon mV readings and on a manually drawn calibration curve.



Shown above is an example of a calibration curve obtained with ISE25Br. The measured potentials are drawn on semi-logarithmic paper against the bromide ion concentration of the calibration standards used. To obtain the highest accuracy, the concentration values of the standards used during a calibration should lie on either side of the concentration values of the samples to be measured. Furthermore, the same temperature should be used during calibration and sample measurement.

There is very little need for recalibration owing to the great stability of the ISE25Br. Just how often a calibration should be checked, or a recalibration should be performed depends entirely on the desired accuracy. Due to the fact that the electrode sensitivity (slope) remains unchanged with time, it is normally only necessary to check one point on the calibration curve e.g. by immersing the electrode in a standard solution and comparing the measured potential with a previous measurement.

Special Applications

The ISE25Br is ideal for titration purposes. In fact, the most reliable determinations (± 0.1 % accuracy) of bromide are achieved by potentiometric or coulometric titration, using silver ions as titrant and the ISE25Br as the indicator electrode. Please note that the ISE25Br can be used both in titrations of bromide and in titrations where bromide is the titrant, e.g. in silver determinations.

The ISE25Br has extremely low drift and can, accordingly, be used to advantage for monitoring bromide or for maintaining a constant bromide level in a sample or on-stream, using a technique similar to the well-known pH-stat technique.

Indirect Methods

The **standard addition technique** with one addition is very suitable for analysing samples in which the ionic strength and interferences are moderate to high and variable, or when the sample contains bromide ion complexing agents. With the standard addition technique the electrodes are immersed in the sample and the potential (E) is measured. An aliquot of standard solution containing bromide ions is added to the sample and the potential (E_1) is measured. Although standard addition does not require calibration, the sensitivity of the electrode in the actual measuring range should be known in advance. As a general rule, the addition of standard should double the concentration. For Br^- determination, a potential change between 10 and 30 mV will normally be sufficient.

Upon completion of the measurement, the concentration of Br^- in the sample is calculated as follows:

$$C_{\text{smp}} = \pm \frac{C_{\text{std}} \cdot V_{\text{std}}}{(V_{\text{smp}} + V_{\text{std}}) \cdot 10^{[E_1 - E/S] - V_{\text{smp}}}}$$

Where:

C_{smp} = concentration of Br^- in sample

C_{std} = concentration of Br^- in standard

Entretien

L'électrode ISE25Br nécessite peu d'entretien hormis un rinçage entre les mesures. Toutefois, si l'électrode a été exposée à une forte lumière pendant une longue période, ou a été plongée dans des solutions contenant des ions interférents, la surface active devra être repolie. La procédure est la suivante :

1. Polir la membrane par petites pressions sur le papier abrasif accompagnées de mouvements rotatifs pendant quelques secondes.
2. Le polissage est terminé quand la membrane retrouve sa couleur originale.

Limites d'Utilisation

Interférences

Les ions interférents sont donnés page 28, "Spécifications". Des agents fortement réducteurs ne doivent pas être présents.

Agents complexants

Si des agents complexants de l'ion bromure sont présents, une technique de mesure spéciale doit être adoptée, comme mentionné précédemment, mais de tels agents ne doivent normalement pas influencer sur le comportement de l'électrode.

Poisons

Un polissage de la membrane suffit généralement à rétablir le fonctionnement de l'électrode si elle a été empoisonnée par une substance interférente.

Remarque : la membrane ne doit jamais entrer en contact avec des surfaces humides ou sèches de métaux moins nobles que l'argent.

Electrodes de Référence

Types conseillés :

Il est recommandé d'utiliser l'électrode ISE25Br avec l'électrode de référence REF251 à double pont électrolytique. Le deuxième pont doit être rempli d'une solution électrolytique de KNO_3 0,1 M.

L'électrode de référence au sulfate mercurieux $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ remplie d'une solution saturée de K_2SO_4 peut être également utilisée.

Solution électrolytique et jonction liquide :

Les solutions électrolytiques ci-dessus ne sont pas toujours utilisables. Ce qu'on attend de telles solutions, c'est qu'elles puissent créer un potentiel de jonction stable le plus proche possible de zéro. Pour cela, elles doivent être composées d'une solution saline concentrée dont les anions et cations ont approximativement la même mobilité. Une solution moins concentrée comme KNO_3 0,1 M est utile, si cette solution est utilisée comme électrolyte support. De plus, les ions bromure, argent et les ions très interférents doivent être absents de la solution électrolytique. Des précipités modérément solubles ne doivent pas être créés dans la jonction électrode-solution. Ce problème survient avec beaucoup de solvants organiques. Dans de tels cas, on peut utiliser l'électrode REF251 remplie, par exemple avec une solution de LiCH_3COO alcoolique.

Stockage

Entre les mesures et jusqu'à une semaine. Rincer l'électrode à l'eau distillée puis placer l'électrode dans de l'eau distillée.

Une semaine et plus. Rincer à l'eau distillée. Ranger l'électrode à sec dans sa boîte et la stocker à température ambiante.

Remarque : l'électrode ISE25Br peut être utilisée directement après un stockage à sec sans conditionnement.

V_{smp}	=	sample volume (ml)
V_{std}	=	total volume of standard added (ml)
E	=	potential measured before first addition/ subtraction (mV)
E_1	=	potential measured after addition/ subtraction (mV)
S	=	electrode sensitivity (mV/pC), nominal value = - 59 mV at 25 °C

In addition, the **standard subtraction technique** can be performed. This involves the addition of known amounts of reagents which react with the Br^- in the sample. The same formula (with negative sign) is used for result calculation.

Analate addition techniques can be applied too. During an analate addition measurement, the sample is added to the standard instead of vice versa.

The analate technique is primarily used when the concentration of the ion in the sample is relatively high, thus necessitating a dilution to bring the concentration into the linear area of electrode response. It is also useful in cases where the ionic strength of the sample is very high and the sample volume is very small.

Reference Electrodes

Preferred types:

It is recommended that the ISE25Br is used in combination with the REF251 double junction electrode with 0.1 M KNO_3 in the second salt bridge.

The REF601 Mercury/Mercurous Sulfate Electrode with a salt-bridge solution of saturated K_2SO_4 may also be used.

Salt-bridge solution and liquid-junction:

The above-mentioned salt-bridge solutions are not always recommendable. One requirement of such solutions is that they be able to create a stable liquid-junction potential as near to zero as possible. To achieve this, they must consist of a concentrated salt solution whose anions and cations have approximately the same mobilities. Less concentrated solutions, e.g. 0.1 M KNO_3 can be used, if such a solution is used as supporting electrolyte. Further, bromide, silver and strongly interfering ions must be absent from the salt-bridge, and sparingly soluble precipitates must not be created at the phase boundary. The last problem arises in many organic solvents. In such cases, the REF251 Electrode can be used with a filling of, e.g. LiCH_3COO in alcohol.

Storage

Between measurements and up to one week. Rinse the electrode with distilled water and place it in distilled water.

One week or longer. Rinse with distilled water. Place the electrode in its box and store at room temperature.

Conditioning

When the ISE25Br is taken from dry storage or from storage in distilled water, it is ready for use without any conditioning.

Maintenance

Except for the previously recommended rinsing procedure between measurements, the ISE25Br requires very little maintenance. Only in the event that the electrode has been exposed to strong light for extended periods, or has been lowered into solutions containing strongly interfering ions, will it be necessary to renew the membrane surface by polishing. The polishing procedure is as follows:

1. Polish the membrane by gently pressing it against the emery strip while rotating it for a **few** seconds.
2. The polishing is finished when the membrane obtains its original colour (glaze).

soit :

C_{smp} = concentration de Br^- dans l'échantillon

C_{std} = concentration de l'ajout

V_{smp} = volume d'échantillon (mL)

V_{std} = volume de l'ajout (mL)

E = potentiel mesuré avant le premier ajout (mV)

E_1 = potentiel mesuré après l'ajout (mV)

S = pente d'électrode (mV/pC),
valeur nominale : -59 mV à 25°C

On peut aussi utiliser la **méthode d'ajout direct négatif**. Cela implique d'ajouter une quantité connue de réactif qui réagira avec les ions Br^- de l'échantillon. La même formule (de signe négatif) est utilisée pour le calcul des résultats.

La méthode des ajouts inverses peut aussi être utilisée. La méthode consiste à ajouter une quantité connue de l'échantillon à l'étalon.

La technique des ajouts inverses s'utilise surtout quand la concentration des ions dans l'échantillon est relativement élevée, ce qui nécessite une dilution pour amener la concentration dans la zone linéaire de réponse d'électrode. Cette technique est aussi très utilisée dans le cas où la force ionique de l'échantillon est très élevée et le volume de l'échantillon très faible.

Titrages

L'électrode ISE25Br peut être utilisée pour déterminer le point équivalent des titrages des ions bromure. En fait, les déterminations de bromure les plus précises (précision $\pm 0.1\%$) sont obtenues par titrage potentiométrique ou coulométrique, au moyen du titrant Ag^+ et l'électrode ISE25Br comme électrode indicatrice. A noter que l'électrode ISE25Br peut être utilisée pour les titrages de bromure comme pour les titrages où le bromure est le titrant, ex. : titrages d'ions argent.

Autres Applications

L'électrode ISE25Br a une dérive extrêmement faible et peut, de ce fait, être utilisée pour contrôler les bromures ou pour maintenir un niveau de bromure constant dans un échantillon en utilisant une technique similaire à la technique bien connue du pH-stat.

Mesure Utilisant la Technique des Ajouts Doses

La technique d'ajouts directs positifs convient très bien pour analyser des échantillons dont la force ionique est élevée ou des échantillons contenant des complexants de l'ion bromure. Avec la méthode d'ajouts directs positifs, les électrodes sont immergées dans l'échantillon et le potentiel (E) est mesuré. Une quantité connue de solution contenant des ions de bromure est ajouté à l'échantillon et le potentiel (E_1) est mesuré. En général, l'addition de solution étalon doit doubler la concentration. Pour une détermination de Br^- , une variation du potentiel comprise entre 10 et 30 mV doit normalement suffire.

A la fin de la mesure, la concentration de Br^- dans l'échantillon est calculée (le PHM250 calcule la concentration dans l'échantillon automatiquement comme suit) :

$$C_{\text{smp}} = \pm \frac{C_{\text{std}} \cdot V_{\text{std}}}{(V_{\text{smp}} + V_{\text{std}}) \cdot 10^{[E_1 - E/S]} - V_{\text{smp}}}$$

Limitations

Interferences

The ions that will interfere in bromide determinations with the ISE25Br are listed in Specifications, page 14.

Strongly reducing agents must not be present.

Complexing agents

If bromide ion complexing agents are present, a special measuring technique must be adopted, as previously mentioned, but such agents will not normally influence the electrode's behaviour.

Poisons

The ISE25Br Electrode cannot normally be so badly poisoned by, for example, interfering substances that it cannot be cured by careful polishing of the membrane.

Note: the membrane must never contact wet or dry surfaces of metals less noble than silver.

Light effect

If the ISE25Br is exposed to strong light, a marked effect on the electrode potential will be noticeable only at concentrations lower than 10^{-3} M Br^- . Thus, black beakers (part no. 904-515) must be used for sample measurements.

Stirring diminishes the light effect upon the bromide electrode, although this still exists at low bromide concentrations.

Temperature effect

According to the Nernst equation, the temperature will influence the electrode potential. Except for this unavoidable effect, the ISE25Br is seen to have no hysteresis after its exposure to varying temperatures within the specified range of 0 to 60°C.

Stirring effect

Both the potential of the ISE25Br and the liquid-junction potential of the reference electrode are to a small extent influenced by stirring. To obtain lowest possible light sensitivity and fast hysteresis-free response with almost theoretical sensitivity, it is generally recommended to ensure well-defined stirring conditions during sample measurements. Yet, if stirring is performed by simply shaking the measuring beaker, and if dealing with low bromide content and ionic strength, it is recommended as a precaution to stop stirring before taking the meter reading as soon as it has stabilised. Note that the same methodology must always be used during both standardisation and sample measurements.

Hysteresis

Hysteresis as a result of the "carry over" from one sample to another, because of absorption of ions in the electrode materials or of "dead volumes" in the electrode, is very limited. The previously described rinsing procedure will completely eliminate this problem.

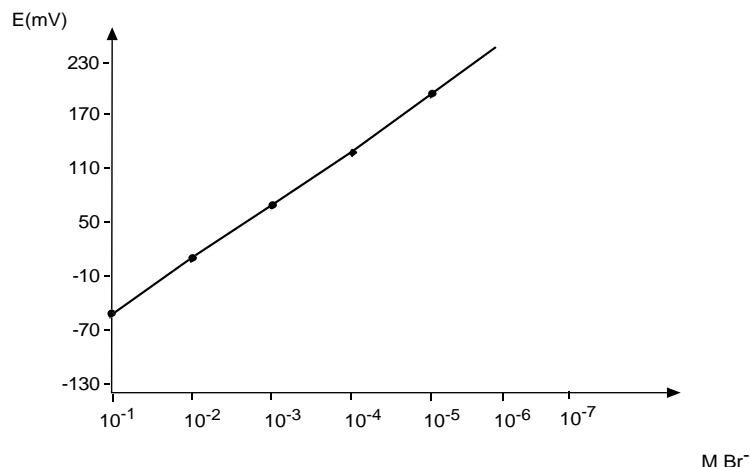
Note: the ISE25Br is in fact constructed so that no "dead volumes" exist.

Detection limit

The detection limit is dependent on the solubility product of AgBr. Accordingly, bromide concentrations lower than 10^{-6} M Br⁻ cannot be determined with the ISE25Br. In fact, if the ISE25Br is lowered into a totally bromide-free solution, it will attain a potential corresponding to a saturated AgBr solution.

Etalonnage

Si un ionomètre est utilisé, ex.: le PHM250, l'électrode peut être étalonnée de façon à ce que l'appareil affiche directement la concentration d'ions bromure. Le PHM250 est capable d'effectuer un étalonnage sur 9 points. Si l'appareil de mesure ne permet que des mesures de potentiel (mV), il sera nécessaire de tracer manuellement une courbe d'étalonnage.



Français

La figure ci-dessus est un exemple de courbe d'étalonnage obtenue avec l'électrode ISE25Br. La valeur du potentiel mesuré est tracée sur papier semi-logarithmique, en fonction de la concentration (ou de l'activité) en ions bromure, et ceci pour chacun des étalons utilisés. Pour obtenir une précision optimale de la mesure, il est nécessaire de choisir la concentration des étalons de manière à encadrer la valeur supposée des échantillons à mesurer. Toujours pour des raisons de précision, les étalons ainsi que les échantillons devront être à la même température.

Remarque : compte tenu du fait que la réponse de l'électrode ne varie que très peu en fonction du temps, un moyen de contrôle rapide consiste à plonger périodiquement l'électrode dans une solution étalon d'ions bromure, et de reporter la valeur du potentiel mesuré sur la courbe d'étalonnage.

Force ionique de l'échantillon faible ($<10^{-3}$)	
Conc. de bromure	Action
Faible ($\leq 10^{-3}$)	Les étalons et les échantillons sont mesurés directement.

Force ionique de l'échantillon provenant seulement de l'anion Br^- et du cation correspondant	
Conc. de bromure	Action
Elevée ou moyenne ($>10^{-2}$)	Diluer l'échantillon, par exemple 100 fois, et multiplier le résultat par ce facteur.
Moyen ou faible ($\leq 10^{-2}$)	Les étalons et les échantillons sont mesurés directement.

Theory

The ISE25Br is a solid-state membrane electrode. When the membrane is in contact with a solution containing bromide ions, an electrode potential develops across the membrane. This electrode potential is measured against a constant reference potential, using an ion meter. The level of bromide ions, corresponding to the measured potential, E , is described by the Nernst equation:

$$E = E^\circ + RT/zF \cdot \ln a_{\text{Br}^-}$$

where

- E° = standard electrode potential (V)
- R = gas constant ($8.3143 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
- T = temperature (K)
- z = valence (-1)
- F = Faraday constant ($96487 \text{ C} \cdot \text{equiv}^{-1}$)
- a_{Br^-} = activity of the bromide ion

Activity Versus Concentration

As seen from the Nernst equation, it is the bromide ion activity which is measured. The bromide ion activity, a_{Br^-} is related to concentration c_{Br^-} by the following equation :

$$a_{\text{Br}^-} = f_{\text{Br}^-} \cdot c_{\text{Br}^-}$$

Where f_{Br^-} denotes the activity coefficient in very dilute solutions, f_{Br^-} is by definition 1 and concentration equals activity.

For concentrations up to 0.2 M, f_{Br^-} can be determined fairly accurately by means of the Debye-Hückel equation:

$$-\log f_{\text{Br}^-} = A \cdot z^2 \cdot \sqrt{I} / (1 + B \cdot \dot{a} \cdot \sqrt{I})$$

Where I is the total ionic strength of the solution (see the following), and A and B are constants which at 25°C can be set to 0.5115 and 0.3291, respectively. \dot{a} is an ion size parameter which is approximately 3 for Br^- .

By inserting the constants and $z = -1$ (the valency of the bromide ion), the equation can be simplified to:

$$-\log f_{Br^-} = 0.5 \cdot \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})$$

Thus, it can be seen that the ionic strength is an important parameter in measurements with ion-selective electrodes. The ionic strength expresses the concentration of all ions in the solution in terms of both their molarity and their charges. The ionic strength is calculated as follows:

$$I = 1/2 \cdot \sum c_i z_i^2$$

As all ion species present are included in the summation evaluating I , f_{Br^-} will remain almost constant for solutions with a high background concentration of ions. This means that in most cases the divergence between activity and concentration can be overcome by adding an electrolyte which, without interfering, gives a high and constant ionic strength to both the sample and the calibration solutions. In the "Guidelines for Sample Preparation" section, information is provided concerning the addition of electrolyte.

Préparation de l'Echantillon

Force ionique de l'échantillon élevée ($> 10^{-1}$) et variable	
Conc. de bromure	Action
Elevée ou moyenne ($> 10^{-3}$)	Diluer les étalons et les échantillons 100 fois avec une solution de KNO_3 0,1 M.
Faible ($\leq 10^{-3}$)	Impossible d'obtenir des résultats directs fiables car la force ionique de l'étalon ne peut être correctement ajustée. D'autres méthodes, ex. : ajouts directs ou inverses doivent être employées.

Force ionique de l'échantillon élevée ($> 10^{-1}$) et constante	
Conc. de bromure	Action
Elevée ou moyenne ($> 10^{-3}$)	Diluer à un niveau de force ionique d'environ 10^{-3} .
Faible ($\leq 10^{-3}$)	Ajouter KNO_3 aux étalons pour obtenir la même force ionique que dans l'échantillon.

Force ionique de l'échantillon moyenne ($10^{-1} - 10^{-3}$)	
Conc. de bromure	Action
Moyenne ou faible ($\leq 10^{-2}$)	Ajouter KNO_3 aux étalons et aux échantillons pour obtenir un niveau de force ionique élevé par rapport à la force ionique de l'échantillon. Force ionique $> 10^{-2}$.

Quand cette méthode ne suffit pas ou lorsque l'échantillon contient des agents complexants des ions bromure, les courbes d'étalonnage sont inutilisables et il est nécessaire d'appliquer d'autres méthodes telles que les méthodes des ajouts directs ou inverses.

Conseils de Mesure

Pour des mesures précises, tous les échantillons et les solutions étalons doivent être à la même température, de préférence la température ambiante. L'électrode ne doit pas être utilisée à plus de 60°C.

Rincer toujours l'électrode à l'eau distillée entre les mesures. Un rinçage méticuleux est nécessaire lorsque l'électrode ISE25Br a été en contact avec une solution concentrée et qu'elle doit ensuite être utilisée dans une solution diluée. Une meilleure efficacité est obtenue en rinçant soigneusement l'électrode pendant environ 15 secondes dans deux bains d'eau distillée. Sécher avec un chiffon propre et doux pour éviter la contamination.

Mesures d'Echantillons

Si l'électrode ISE25Br est exposée à une forte lumière, on remarquera un effet notable sur le potentiel de l'électrode à des concentrations de bromure inférieures à 10^{-3} M. L'effet de la lumière diminue avec l'agitation. Par conséquent, la meilleure façon de mesurer des solutions étalons et des échantillons inconnus est de verser la solution dans un becher noir (réf no. 904-515). Plonger l'électrode ISE25Br dans la solution, mettre en marche l'agitation, et attendre la stabilisation du signal sur l'afficheur du ionomètre. Selon la concentration et la composition de l'échantillon, la stabilisation prendra environ 60 secondes.

Lorsqu'un ionomètre est utilisé, ex.: le PHM250, la concentration de bromure peut être lue directement sur l'afficheur du ionomètre. Lorsqu'une mesure de potentiel (mV) est faite, la concentration de bromure correspondant au potentiel peut être déterminée à partir de la courbe d'étalonnage.

Accessories

The ISE25Br Electrode part no. E41M001 is delivered complete with protection cap, abrasive strips and operating instructions part no. D31M035.

Reference Electrodes Available

REF251 Reference Electrode with double salt-bridge	945-465
REF601 Reference Electrode with a salt-bridge solution of sat. K_2SO_4	945-470
1 m electrode cable with type 7 plug	A94L116
1 m electrode cable with BNC plug	A94L114
Abrasive strips	991-565

Specifications

Concentration range:	10^{-6} to 10^{-1} M Br
Typical detection limit:	1.5×10^{-6}
pH range:	2 to 12
Typical reproducibility:	± 0.5 mV
Response time:	Typically 60 secs.
Sensitivity (slope):	> 96 %
Temperature range:	0 to 60°C
Checkpoint:	Approx. 0 ± 25 mV at 25°C in 0.01 M solution of KBr in 0.1 M KNO_3 when the REF251 reference electrode is used with 0.1 M KNO_3 in the second salt-bridge.
Sensor type:	Crystalline
Design:	The ISE25Br electrode will resist most reagents, e.g. 25 % HNO_3 , CH_3OH , CH_3CH_2OH and CH_3COCH_3 . However, the following must be avoided: $CHCl_3$, DMF and CH_2Cl_2 .

Dimensions: Diameter: 12 mm
Length: 103 mm

Interference: I⁻, S²⁻, CN⁻

Cations - except those that are precipitated or form complexes with bromide-do not interfere.

Redox effect: Strongly reducing agents must be absent. No redox sensitivity at moderate redox level.

ISE25Br

Electrode Sélective des Ions Bromure

Introduction

L'électrode sélective des ions bromure (ISE25Br) est une électrode à élément sensible cristallin destinée à mesurer l'activité des ions libres en solution. Cette électrode se caractérise par une pente de réponse proche de la théorie, une réponse rapide, et une très bonne sélectivité vis à vis des autres ions. Elle ne nécessite qu'un entretien minimal.

Français

Applications

Cette électrode est principalement utilisée comme électrode indicatrice pour mesurer l'activité des ions bromure, soit par mesures directes soit par titrages.

Pour les solutions diluées, la concentration d'ions libres de bromure est égale à l'activité et elle peut être mesurée directement à la force ionique de l'échantillon, après étalonnage. L'écart entre l'activité et la concentration est important dans les solutions où la concentration est relativement élevée et où le facteur de conversion et le coefficient d'activité ne sont connus que de façon peu précise. Pour les solutions concentrées en ions bromure, par exemple Br⁻ 1M, l'échantillon doit être dilué, (par exemple 100 fois), avant les mesures. La concentration réelle sera ensuite déterminée en multipliant le résultat par 100.

Si l'échantillon contient une concentration relativement élevée d'ions autres que les ions bromure, il est alors recommandé d'ajouter la même quantité de sel, par exemple KNO₃ aux étalons comme aux échantillons, de façon à ce que la force ionique totale provienne presque entièrement de l'addition de sel.