

PHILIPS

MODE D'EMPLOI

pH - MÈTRE
PR 9400

66 440 12.1-32

15/1056



SOMMAIRE

	Page
DONNEES TECHNIQUES	4
COMMANDE DE L'APPAREIL	6
MESURES	9
Mesure du pH	9
Titrage	10
Mesure du potentiel rédox	10
Mesures à effectuer dans de bains de solutions liquides	11
Utilisation de l'appareil en tant que mV-mètre à tension continu	11
Connexion d'un second appareil de mesure	12
CORRECTION DU POINT ZERO	12
Point zéro de l'appareil de mesure	12
Point zéro de 7 pH	13
ELECTRODES	14
Electrode de verre PR 9410/00	14
Electrode au calomel PR 9420/00	15

Dans votre correspondance, veuillez toujours indiquer le numéro de type et le numéro de fabrication de l'appareil, numéros qui figurent sur la plaquette indicatrice fixée à la paroi arrière.



Le pH-mètre Philips PR 9400 est destiné aux recherches de laboratoire. Il peut être utilisé pour les mesures du pH et les titrages ainsi que pour les mesures du potentiel rédox et en tant que millivoltmètre à tension continue.

L'appareil est un voltmètre qui détermine la f.e.m. d'une chaîne d'électrodes dans une solution à mesurer. La lecture des valeurs mesurées se fait directement en pH et en mV.

Le pH-mètre est destiné aux électrodes dont le point d'intersection des isothermes est de 7 pH, son point zéro électrique se trouvant à pH 7.

L'appareil est alimenté par des secteur à courant alternatif. Le modèle standard convient pour une fréquence de secteur de 50 c/s. Comme accessoires standard nous pouvons livrer sur commande une électrode au calomel Philips ainsi qu'un porte-électrodes (numéro de type de l'ensemble: PR 9440).

DONNÉES TECHNIQUES

	Utilisé en tant que	
	pH-mètre	mV-mètre
Gamme de mesure	0 à 6 pH 3 à 9 pH 8 à 14 pH	0 à +1200 mV 0 à -1200 mV
Sensibilité	0,01 pH	2 mV
Précision de mesure maximum	0,01 pH (page 9)	Position verticale: 0,8% Position inclinée: 1%
Reproductibilité et précision de lecture	0,01 pH	2 mV
Étalonnage	1%*	—
Déréglage de l'appareil toutes les 24 heures	0,02 pH	1,2 mV
Potentiel d'asymétrie	Réglable entre -100 et +100 mV, y compris la correction du point zéro.	—
Correction de la température	0 à 100 °C	—
Tension et fréquence du secteur, consommation	Tension alternative, réglable sur 110, 125, 145, 200, 220 et 245 V. Version standard (***) pour 50 c/s. Consommation: 25 W environ.	
Surcharge	Une surcharge éventuelle ne peut détériorer l'appareil, la consommation en courant étant limitée.	
Écart maximum de l'indication pour une variation de 10% de la tension secteur	0,5%	0,2%
Résistance d'entrée	supérieure à 5.10 ¹¹ Ω	
Appareil de mesure incorporé dans le pH-mètre	Classe 0,5; résistance interne: 1700 Ω environ; consommation: 200 μA pour une déviation totale	
Appareil de mesure à raccorder (Bu ₃ -Bu ₄)	Résistance interne maximum admissible: 2500 Ω. Diminution de l'indication 1000 Ω. 0,02 pH 1 mV	

Dimensions et poids	Hauteur: 33 cm, largeur: 26 cm, profondeur: 15 cm, poids: 10 kg environ.
Accessoires	1 câble secteur 1 fiche pour fiche banane (4 mm) 1 câble de court-circuitage avec 2 fiches.
Accessoires standard PR 9440, sur commande	1 électrode de verre Philips PR 9410/00 1 électrode au calomel Philips PR 9420/00 1 porte-électrodes

*) Les gammes pH sont étalonnées en pratique en mV selon la formule (tirée de la théorie de Nernst) $E_{pH} = -379,0 + pH(54,14 + 0,2t) - 1,4t$ avec une précision de 1%. C'est la f.e.m. théorique d'une chaîne d'électrodes constituée par une électrode de verre et une électrode au calomel saturée, avec point d'intersection des isothermes de 7 pH. Le vieillissement des tubes peut entraîner un écart de 1% au maximum de cet étalonnage.

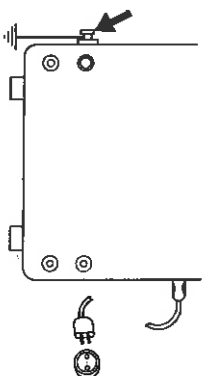
**) Sur demande, l'appareil peut être prévu pour 40 ou 60 c/s.

COMMANDE

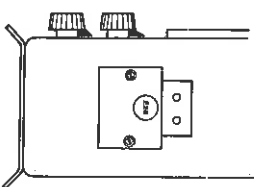
(Voir aussi la fig. 1 sur page 17)

Avant de brancher l'appareil sur le secteur, le mettre convenablement à la terre et...

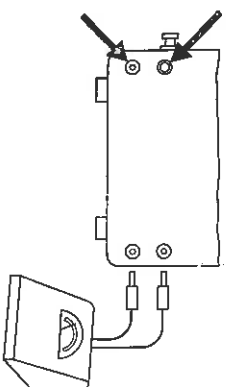
vérifier l'adaptation à la tension secteur locale.



Lorsque la valeur indiquée ne concorde pas avec cette tension, dévisser la plaquette, sortir l'adaptateur de tension et tourner celui-ci de manière qu'on puisse lire de l'extérieur la valeur de tension correspondante. Ensuite enfocer le sélecteur et remettre la plaquette en place.



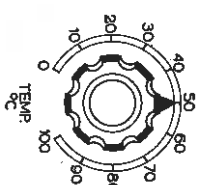
Après l'enclenchement de l'appareil à l'aide du commutateur secteur, environ une demi-minute s'écoule avant que l'appareil ne soit en état de marche.



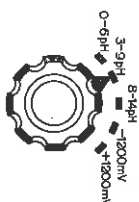
L'électrode de verre doit toujours être connectée (même pour les mesures du potentiel rédox) à la douille supérieure de la paire gauche des douilles, alors que l'électrode au calomel doit toujours être reliée à la douille inférieure de la même paire. Cette paire de douilles est également utilisée pour les mesures mV. La paire droite des douilles sert au branchement d'un second appareil de mesure.

La valeur indiquée par les deux appareils de mesure est alors plus petite. Ceci dépend de la résistance interne du second appareil (voir les „Données techniques page 4).

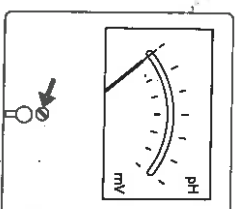
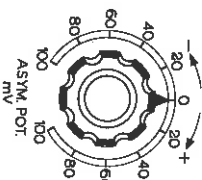
On peut régler l'appareil sur la gamme de mesure désirée avec le commutateur de gammes de mesure.



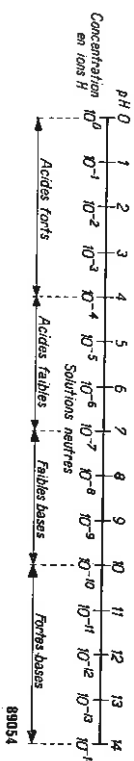
Pour les mesures du pH l'adaptation électrique de l'appareil à la température de la solution tampon et à celle de la solution à mesurer et pour les titrages s'effectue à l'aide du bouton de réglage de la température. Plus le réglage est précis, plus les mesures sont précises elles aussi.



On règle un potentiel d'asymétrie de l'électrode de verre (dans la solution tampon) à l'aide du régulateur de potentiel d'asymétrie, pour **ne plus modifier** ce réglage au cours des mesures.



L'échelle de l'appareil indicateur étant étalonnée directement en pH et en mV, on peut lire les résultats de mesure directement. La vis de réglage montée au milieu de l'appareil sert à la correction du zéro mécanique (l'appareil étant hors service).



MESURES

Mesure du pH

Pour la mesure du pH, le potentiel d'asymétrie de l'électrode de verre est corrigé dans la solution tampon. Lorsqu'on place alors l'électrode de verre et l'électrode au calomel dans la solution à mesurer, l'appareil de mesure indique la valeur cherchée du pH.

Pour effectuer la mesure, procéder comme suit:

A l'aide du commutateur des gammes de mesure, commuter sur la gamme de la solution tampon.

La valeur du pH de la solution tampon et celle de la solution à mesurer doivent se trouver dans le **même** gamme de mesure.

La mesure est d'autant plus précise que la valeur du pH de la solution tampon se rapproche de celle de la solution à mesurer.

S'il faut effectuer plusieurs mesures, on doit **toujours** faire l'une après l'autre celles qui entrent dans la **même** gamme de mesure. Après avoir plongé les électrodes dans la solution tampon, déterminer la **température** de cette dernière à l'aide d'un thermomètre à mercure, température qu'on règle **aussi précisément que possible** avec le bouton du réglage de la température.

Il faut veiller à ce que la solution tampon et la solution à mesurer présentent autant que possible la **même** température. Pour des mesures très précises, la différence de température ne doit pas dépasser **5°C**. (Eventuellement on maintiendra les températures constantes à l'aide d'un thermostat.)

Puis régler l'aiguille de l'appareil de mesure sur le pH de la solution tampon à l'aide du régulateur de potentiel d'asymétrie.

Ne plus modifier ce réglage pendant les mesures.

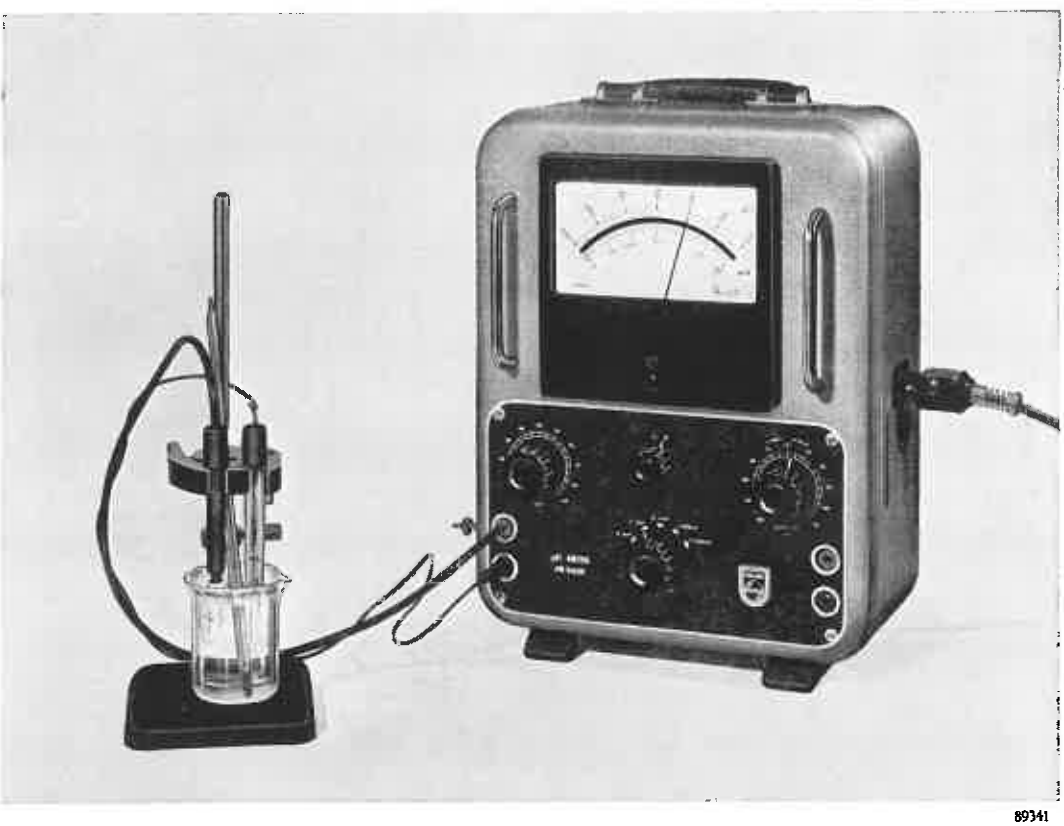
Rincer les électrodes minutieusement à l'eau distillée et les plonger dans la solution à mesurer, dont la température est réglée au besoin avec le régulateur de température.

Attendre ensuite l'immobilisation parfaite de l'aiguille de l'appareil de mesure. Comme ceci dépend de l'état des électrodes, de la température et de la valeur du pH de la solution, le temps de réponse différera de mesure en mesure.

On peut déterminer en unités pH la précision d'une mesure effectuée à l'aide d'électrodes idéales, en se basant sur la formule

$$0,01 (x - y) + a.$$

Dans cette formule, présente x la valeur mesurée du pH, y la valeur



89341

du pH de la solution tampon et a la tolérance de cette solution (exprimées en unités pH).

Titrage

Les connexions et les réglages à effectuer sont les mêmes que pour la mesure du pH.

Connecter l'électrode de verre à la douille supérieure gauche et l'électrode au calomel, à la douille inférieure gauche. Régler la température de la solution tampon. Utiliser une solution tampon dont la valeur du pH est celle sur laquelle se fait le titrage. Dans cette solution, le potentiel d'asymétrie de l'électrode de verre est corrigé. Plonger ensuite les électrodes dans l'autre solution. Le titrage doit être continué jusqu'à ce que l'aiguille de l'appareil de mesure indique la valeur désirée du pH. Pendant le titrage, ne pas modifier la température.

Mesure du potentiel rédox

La mesure du potentiel rédox demande, tout comme la mesure du pH, deux électrodes. Dans ce cas, la chaîne de mesure est composée comme suit:

électrode de platine
système rédox
électrode au calomel.

Raccorder l'électrode de platine ou d'un autre métal précieux à la douille gauche supérieure et l'électrode au calomel, comme d'usage, à la douille gauche inférieure.

A l'aide du commutateur, la gamme de mesure est réglée sur l'une des positions + ou -1200 mV.

Avant de procéder à la mesure, vérifier le point zéro (voir la correction du point zéro, pag. 12).

On peut alors déterminer le potentiel rédox e_r à l'aide de la valeur indiquée.

Pour une électrode de platine **positive** par rapport à l'électrode au calomel, le potentiel rédox est de

$$e_r = e_m + e_c \text{ (en mV)}$$

et pour une électrode de platine **négative** par rapport à l'électrode au calomel, il est de

$$e_r = e_c - e_m \text{ (en mV)}$$

expression dans laquelle e_c est le potentiel de l'électrode au calomel

et e_m la valeur en mV du potentiel rédox indiquée par l'appareil de mesure.

Le potentiel rédox est d'autant plus négatif que la solution s'oxyde plus fortement et d'autant plus positif que la réduction est plus forte. Ci-après nous donnerons quelques valeurs usuelles *) du potentiel du calomel:

°C	e_c in mV	°C	e_c in mV
15	250,8	40	234,2
18	248,9	50	227,1
20	247,6	60	219,8
25	244,3	70	212,3
35	237,6	80	204,6
38	235,6	90	196,6
40	234,2	100	188,4

Les valeurs intermédiaires s'obtiennent par interpolation.

Mesures dans des bains de solutions liquides mises à la terre

A l'aide du pH-mètre on peut aussi faire des mesures dans des bains de solutions liquides mises à la terre pourvu que la résistance de l'électrode au calomel ne dépasse pas 50 kΩ (l'électrode au calomel Philips satisfaisant à cette condition, elle peut être utilisée pour ces mesures). Pour des mesures à effectuer dans un bain d'une solution liquide mise à la terre, il faut relier l'appareil de mesure **à la masse de ce bain** pour éviter un second point de mise à la terre. Pour toutes ces mesures les indications varient de 0,5% au maximum.

Utilisation de l'appareil en tant que mV-mètre à tension continue

Le pH-mètre permet d'effectuer des mesures de tension continue suivant deux méthodes, dans lesquelles l'entrée pour la tension à mesurer (douilles de connexion pour les électrodes) est la même. La mesure de tension peut se faire:

1. dans l'une des positions + ou -1200 mV du commutateur de gamme de mesure (indication directe en mV) et
2. à l'aide de l'échelle en pH, ce qui permet d'obtenir une plus grande sensibilité.

Mettre le commutateur de gammes sur la gamme pH 3-9 et

*) Selon M. Dole: The Glass Electrode.

réglér la température sur 30°C . Pour 30°C , une unité pH correspond à 60 mV et pour 80°C , à 70 mV. Le zéro se trouve à 7 pH.

Des valeurs croissantes sur l'échelle du pH impliquent des valeurs décroissantes de la tension.

Branchement d'un second appareil de mesure

On peut raccorder à la paire de douilles droite ($\text{Bu}_3\text{-Bu}_4$) un second appareil de mesure, un enregistreur ou un appareil à cadre mobile par exemple. Pour la connexion du second appareil de mesure au pH-mètre, utiliser un conducteur blindé. Le second appareil de mesure ne doit pas être mis à la terre.

CORRECTION DU POINT ZÉRO

Le zéro électrique de l'appareil se trouve à 7 pH. En outre, l'appareil de mesure incorporé dans le pH-mètre comporte une remise à zéro mécanique et électrique.

Avant de procéder aux mesures du potentiel rédox et de la tension continu, on doit toujours contrôler les deux réglages. Le contrôle du point zéro de l'appareil de mesure et du point zéro électrique de 7 pH se fait tous les six mois.

Mise à zéro de l'appareil de mesure:

Mécanique — Contrôler la mise à zéro de l'aiguille, l'appareil étant hors circuit. Lorsque l'aiguille ne se trouve pas en face du zéro, on peut le régler à l'aide du dispositif de correction du zéro (vis réglage, voir aussi "3" de la figure 1).

Electrique — Lorsqu'on règle le commutateur de gammes de mesure sur l'une des gammes + ou -1200 mV et que l'on court-circuite la paire de douilles de gauche à l'aide du câble de court-circuitage livré avec l'appareil, l'aiguille doit occuper sa position zéro (l'appareil étant mis en circuit). S'il n'en est pas ainsi, l'amener dans cette position (les douilles étant encore court-circuitées) à l'aide du régulateur du potentiel d'asymétrie (position de départ: zéro). Lorsque ce contrôle est effectué avant une mesure d'un potentiel rédox ou d'une tension continue, le régulateur d'asymétrie doit être maintenu dans cette position.

Point zéro de 7 pH

Vérifier ce point après avoir effectué le contrôle et la correction de l'appareil de mesure. Laisser le régulateur du potentiel d'asymétrie dans sa dernière position (voir: Mise à zéro électrique). La paire de douilles de gauche est encore court-circuitée.

Commuer sur la gamme de 3 pH à 9 pH à l'aide du commutateur des gammes de mesure.

L'aiguille de l'appareil de mesure doit alors indiquer la valeur de 7 pH. Sinon, elle peut être réglée avec le potentiomètre au réglage par tournevis (R_{32} voir la figure 2 accessible de l'extérieur à travers une ouverture aménagée dans la paroi arrière).

Si l'on n'arrive pas à ce réglage, le tube B_4 (stabilisateur 85A2) doit être remplacé. L'appareil peut être sorti de son boîtier après desserrage des 4 vis montées à l'arrière. La vue intérieure fig. 2 montre la position de ce tube.

ELECTRODES

Electrode de verre Philips 9410/00

Caractéristiques

Gamme de mesure	: 0,5 à 9 pH
Gamme de températures:	5 à 40 °C
Point d'intersection des isothermes	: pH 7
Longueur	: 120 mm
Diamètre	: 12 mm
Longueur de câble	: 75 cm

Connexion — Introduire la fiche du câble pour électrode dans la douille supérieure de la paire de douilles gauche du pH-mètre PR 9400.



89342

Mise en service — A la livraison, la membrane de verre est recouverte d'une couche de paraffine qu'on enlève en plongeant l'électrode, pendant 5 minutes environ, dans de la tétrachlorure de carbone. Ensuite rincer l'électrode convenablement à l'eau distillée.

Indication — Avant d'utiliser l'électrode pour la première fois, la conserver pendant 2x24 heures dans de l'eau distillée ou de l'acide chlorhydrique de 0,1 n.

Lorsqu'on l'utilise immédiatement, il faut tenir compte d'un petit écart de l'indication pendant les premières heures de service.

Entretien — L'électrode doit être nettoyée avec précaution. Lorsqu'on passe l'électrode d'une solution dans l'autre, il est recommandé de la rincer convenablement à l'eau distillée. Les mesures dans des solutions liquides fortement alcalines doivent être effectuées le plus vite possible, car ces matières attaquent le verre et raccourcissent donc la durée de vie de l'électrode. Ceci s'applique aussi aux solutions tampons de fluorure, de phosphate et de borate, ainsi qu'aux mesures au-dessous de 1 pH.

Nettoyage — L'électrode ne fonctionne convenablement que lorsqu'elle est parfaitement propre et exempte de graisse. Elle doit être nettoyée à l'aide de coton hydrophile et d'un mélange d'éther et d'alcool pour être bien rincée par la suite. Il faut bien veiller à ce que la membrane de verre ne soit pas rayée. Un tel nettoyage est tout particulièrement nécessaire après que l'électrode a été utilisée dans des émulsions.

Conservation — L'électrode doit être conservée dans de l'eau ou dans une solution tampon. Il est cependant aussi possible de la conserver à sec pendant une courte durée.

Rénovation — Dans plusieurs cas, on peut rénover l'électrode lorsqu'elle présente des marques de vieillissement. Toute rénovation raccourcit cependant sa durée de vie.

Les marques de vieillissement sont reconnaissables à:

- les électrodes ne réagissent pas de la manière correcte à deux solutions différentes;
- le potentiel d'asymétrie n'est plus réglable;
- il ne se produit aucune réaction de l'électrode.

La rénovation de l'électrode peut se faire de deux manières:

- 1) La laisser pendant trois minutes dans une solution de 20% de fluorure d'ammonium, ou
- 2) la plonger pendant 15 secondes dans une solution de 10% d'acide fluorhydrique.

Dans les deux cas, rincer l'électrode par la suite à l'acide chlorhydrique concentré et à l'eau distillée.

Electrode au calomel Philips PR 9420/00

Caractéristiques:

Gamme de températures	: 0 à 40 °C
Longueur	: 120 mm
Diamètre	: 12 mm
Longueur de câble	: 75 cm



89343

Connexion — Introduire la fiche de l'électrode dans la douille inférieure de gauche du pH-mètre.

Mise en service — L'électrode est livrée **remplie** d'une solution saturée de KCl . Avant les mesures, enlever le bouchon en caoutchouc fermant l'extrémité inférieure de l'électrode. Conserver le bouchon.

Pour que la solution reste saturée pendant les mesures de liquides chaudes, il faut ajouter au remplissage des cristaux de KCl , à introduire par l'ouverture de remplissage.

Entretien — Pendant les mesures, l'ouverture de remplissage reste **ouverte**. Veiller à ce que le liquide à mesurer **ne pénètre pas** dans l'électrode, car celle-ci sera alors inutilisable.

Conversation — Fermer l'électrode par le bouchon en caoutchouc et la conserver à sec, ou bien la conserver non fermée dans une solution saturée de KCl .

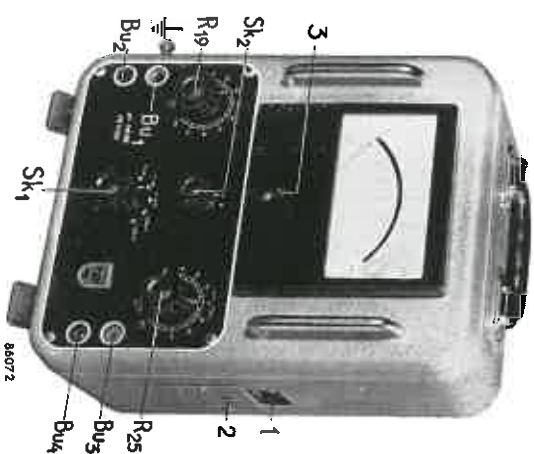


Fig. 1

- 1 — branchement sur le secteur
- 2 — adaptateur de tension
3. — vis pour la correction du point zéro
- Sk₁ — commutateur des gammes de mesure
- Sk₂ — commutateur secteur
- R₁₉ — régulateur de la température
- R₂₅ — régulateur du potentiel d'asymétrie
- Bu₁₋₂ — connexion des électrodes
- Bu₃₋₄ — branchement d'un second appareil de mesure
- terre

NOM ENCLATURE ELECTRIQUE (sous réserve de modifications)

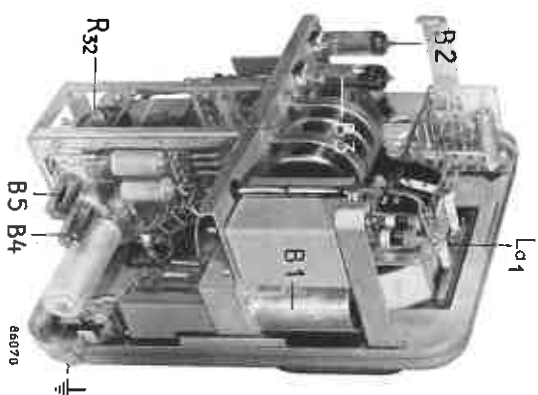


Fig. 2

B ₁	=	E80F
B ₂	=	E80CC
B ₃	=	EZ80
B ₄	=	85A2
B ₅	=	85A2
La ₁	=	éclairage de l'échelle
R ₃₂	=	réglage du point zéro sur 7 pH
	=	terre

Condensateurs

C ₁	Condensateur à lame fendue	R ₁₁	56	kΩ
C ₂	6	R ₁₂	18	kΩ
C ₃	270	R ₁₃	5,6	kΩ
C ₄	2200	R ₁₄	5,6	kΩ
C ₅	100	R ₁₅	1	kΩ
C ₆	0,18	R ₁₆	1	kΩ
C ₇	47 000	R ₁₇	1	kΩ
C ₈	47 000	R ₁₈	1	kΩ
C ₉	0,27	R ₁₉	750	Ω
C ₁₀	25+25	R ₂₀	*	Ω
C ₁₁	25+25	R ₂₁	1630	Ω
C ₁₂	25	R ₂₂	6,2	kΩ
C ₁₃	8	R ₂₃	*	kΩ
C ₁₄	8	R ₂₄	2,5	kΩ
C ₁₅	500	R ₂₅	*	kΩ
		R ₂₆	560	Ω
		R ₂₇	282	kΩ
		R ₂₈	26 440	Ω
		R ₂₉	116 500	Ω
		R ₃₀	70 820	Ω
		R ₃₁	10	kΩ
		R ₃₂	1,2	kΩ
		R ₃₃	1,2	kΩ
		R ₃₄	470	Ω
		R ₃₅	12	kΩ
		R ₃₆	12	kΩ
		R ₃₇	10	kΩ
		R ₃₈	10	kΩ

Tubes

B ₁	E80F
B ₂	E80CC
B ₃	EZ80
B ₄	85A2
B ₅	85A2

Diodes au germanium

Gr ₁	OA81
Gr ₂	OA81
Gr ₃	OA81
Gr ₄	OA81

Cellules au sélénium

Gr ₅	16K5
Gr ₆	16K5

Lampe-témoin

La ₁	P 810 46
-----------------	----------

* La valeur exacte est choisie lors de la fabrication.

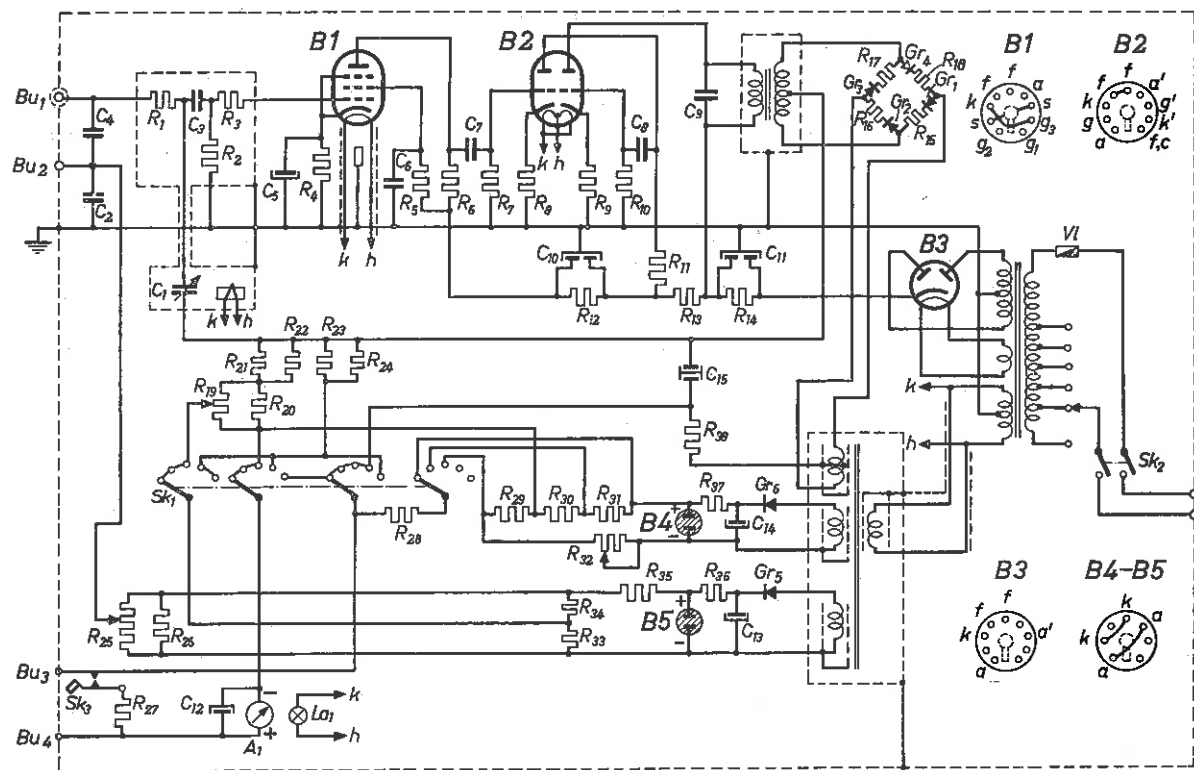


Fig. 3 Schéma de circuit

89202