

perfectION™ Guidebook

perfectION™

Electrode combinée Nitrate

Mesure des ions réussie



METTLER TOLEDO

Table des matières

1. Introduction	1
2. Equipement requis	3
3. Configuration de l'électrode et du mesurage	4
Préparation de l'électrode	4
Contrôle du fonctionnement de l'électrode (pente)	6
Exigences d'échantillons	7
Conseils de mesurage	8
Entreposage et maintenance de l'électrode	10
Dilutions en série	12
4. Techniques analytiques	13
Technique de calibrage direct	15
Technique de calibrage direct de petit volume	19
Technique de calibrage bas niveau	23
Technique de l'addition connue	25
5. Caractéristiques de l'électrode	32
Réponse de l'électrode	32
Reproductibilité	33
Limites de détection	33
Durée de vie de l'électrode	33
Effets de la température	34
Interférences	35
Principe de fonctionnement	38
6. Dépannage	41
Liste de contrôle de dépannage	42
7. Références de commande	45
8. Spécifications de l'électrode	47

Introduction

Equipement requis

Configuration de l'électrode et du mesurage

Techniques analytiques

Caractéristiques de l'électrode

Dépannage

Références de commande

Spécifications des électrodes

1. Introduction

Ce guide d'utilisation contient des informations sur la préparation, le fonctionnement et la maintenance des électrodes sélectives des ions nitrate (ISE). Il contient également les procédures analytiques générales, les caractéristiques des électrodes ainsi que le principe de fonctionnement des électrodes. Les électrodes nitrate mesurent les ions nitrate libres des solutions aqueuses de manière rapide, simple, précise et économique.

Electrode combinée Nitrate perfectION™

L'électrode de référence est incorporée à l'électrode de détection, ce qui diminue la quantité de solution requise et réduit les déchets. La jonction de référence intégrée Click & Clear™ empêche le colmatage du diaphragme et fournit des résultats rapides et stables.

L'électrode ISE combinée Nitrate perfectION™ dispose d'un connecteur BNC (n° commande 51344727) et d'un connecteur Lemo (n° commande 51344827) pour les titreur METTLER TOLEDO.

2. Équipement requis

1. Appareil de mesure ISE METTLER TOLEDO comme l'appareil de paillasse SevenMulti™ ou l'appareil portable SevenGo pro™ ou encore un titreux METTLER TOLEDO tels les titreurs Excellence Tx (T50, T70, T90) ou G20 compacts

Les électrodes combinées ISE de METTLER TOLEDO peuvent être utilisées sur n'importe quel appareil de mesure ISE doté d'une connexion BNC.

2. Electrode combinée sélective d'ions Nitrate perfectION™
3. Agitateur
4. Ballons volumétriques, cylindres gradués, béchers et pipettes. L'analyse du nitrate de bas niveau requiert du matériel de laboratoire en plastique.
5. Eau distillée ou désionisée
6. Solution de remplissage de référence électrolytique F (n° commande 51344755)
7. Solution étalon de nitrate 1000 mg/L (n° commande 51344779)
8. L'ajusteur de force ionique (ISA) du nitrate (n° commande 51344763) procure une force ionique du fond constante pour les échantillons et les étalons.
9. La solution suppressive d'interférences (ISS) du nitrate (n° commande 51344764) peut être utilisée à la place de l'ISA de nitrate pour divers anions perturbateurs, notamment les ions chlorure, présents dans les échantillons comme l'eau potable, les eaux usées et les sols. Reportez-vous à la section **Interférences** pour plus de détails.
10. Solution de préservation (préparée par le client) – ajoutez 1 mL de solution de préservation pour chaque 100 mL d'étalons et d'échantillons pour prévenir la dégradation biologique des solutions.

Notice de préparation:

Préparez une solution de préservation d'1 mol/L d'acide borique en dissolvant 6,2 g d'acide borique de qualité réactif dans 100 mL d'eau bouillante. Laissez refroidir la solution.

3. Configuration de l'électrode et du mesurage

Préparation de l'électrode

Remarque: Ne touchez pas la membrane de détection ou la pastille de référence pendant le montage de l'électrode !

1. Retirez le module de détection du flacon et conservez le flacon pour l'entreposage. Assurez-vous que les deux joints toriques sont en place sur le module. Retirez la poignée de l'électrode de la boîte.
2. Dévissez le capuchon de l'électrode. Descendez le capuchon et le ressort le long du câble.
3. Tenez le manchon du corps extérieur et introduisez lentement la tige intérieure dans le corps extérieur. Descendez le manchon du corps extérieur le long du câble d'électrode jusqu'à ce qu'il dépasse la tige intérieure.
4. Saisissez la tige intérieure au milieu sans toucher la pastille de référence. Si une pointe rouge d'entreposage est connectée à la tige intérieure, dévissez-la et conservez-la pour l'entreposage.
5. Vissez le module de détection dans la tige jusqu'à ce qu'il s'arrête et qu'il affleure la tige. Serrez le module d'un quart de tour supplémentaire. Le module doit être solidement fixé à la tige. Ne serrez pas le module excessivement.
6. Tenez le câble d'électrode et faites glisser le corps extérieur, le ressort et le capuchon sur la tige intérieure.
7. Saisissez le manchon du corps extérieur sans toucher la membrane de détection et vissez légèrement le capuchon sur la tige intérieure en tirant sur le câble. Arrêtez quand vous sentez une résistance. Ne serrez pas excessivement et ne continuez pas à tourner le capuchon. Le capuchon ne doit pas être complètement bloqué. Si le corps intérieur tourne ne serait-ce qu'un tout petit peu, le capuchon est trop serré. Retirez le capuchon et remontez le tout.
8. Appuyez sur le dessus du capuchon avec le pouce pour s'assurer du léger affleurement de l'électrode et du retour du manchon du corps extérieur à sa position d'origine.
9. Installez le bouchon du goulot à bascule sur le flacon de solution de remplissage électrolytique E de référence et relevez le goulot à bascule en position verticale. Insérez le goulot dans l'orifice de remplissage de l'électrode et ajoutez une petite quantité de solution de remplissage dans la chambre de référence.

10. Tenez le corps de l'électrode d'une main et appuyez avec le pouce sur le capuchon pour laisser s'échapper de l'électrode quelques gouttes de solution de remplissage. Relâchez le capuchon de l'électrode.
11. Si le manchon ne revient pas à sa position d'origine, ajoutez de la solution de remplissage et répétez l'étape 10 jusqu'à ce que le manchon revienne à sa position d'origine.
12. Ajoutez de la solution de remplissage dans l'électrode jusqu'à l'orifice de remplissage.
13. Rincez l'électrode à l'eau distillée et trempez-la dans un étalon de nitrate de 100 mg/L ou de 10^{-2} mol/L pendant une à deux heures avant l'utilisation.

Remarque: Ajoutez de la solution de remplissage quotidiennement avant d'utiliser l'électrode. Le niveau de solution de remplissage doit se trouver au moins 2,5 cm au-dessus du niveau de l'échantillon dans le bécher pour garantir un propre débit. L'orifice de remplissage doit toujours être ouvert pendant les mesurages.

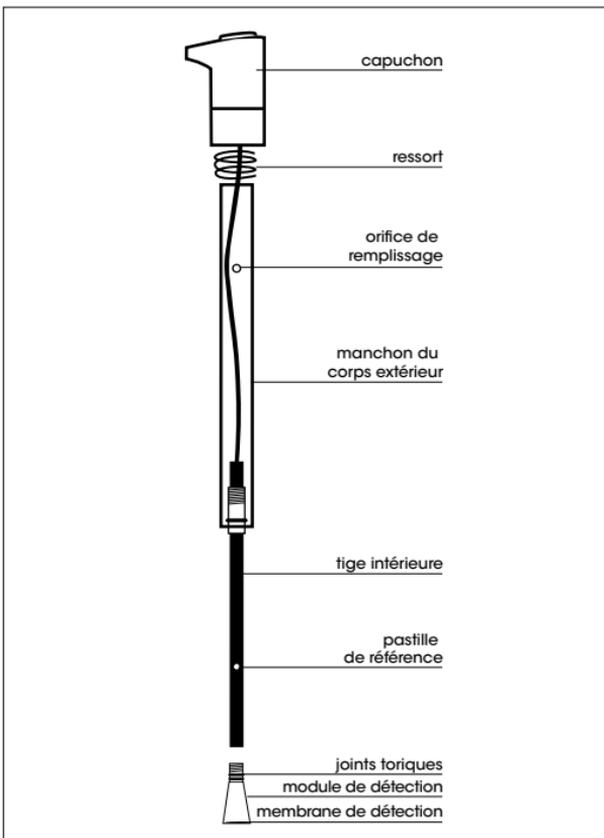


Figure 1 – Electrode combinée Nitrate perfectION™

Contrôle du fonctionnement de l'électrode (pente)

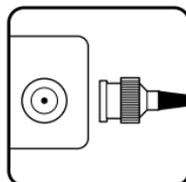
Ces instructions générales peuvent être utilisées sur la plupart des appareils de mesure pour contrôler le fonctionnement des électrodes.

Ce procédé mesure la pente de l'électrode. La pente est définie comme le changement en millivolts observé à chaque changement décuple de la concentration. La valeur de pente constitue le meilleur moyen pour contrôler le fonctionnement de l'électrode.

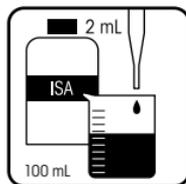
-
1. Si l'électrode a été entreposée sèche, préparez l'électrode comme décrit dans la section **Préparation de l'électrode**.



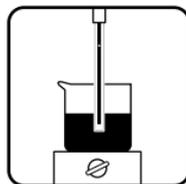
-
2. Connectez l'électrode à un appareil de mesure en mode mV. Réglez l'appareil de mesure en mode mV.



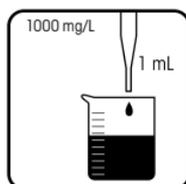
-
3. Ajoutez 100 mL d'eau distillée et 2 mL d'ISA dans un bécher de 150 mL. Agitez bien la solution.



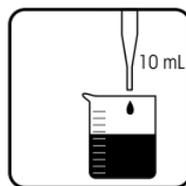
-
4. Rincez l'électrode à l'eau distillée et placez-la dans la solution préparée à l'étape 3.



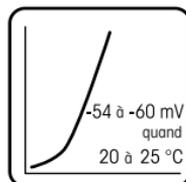
-
5. Sélectionnez un étalon de nitrate de 0,1 mol/L ou de 1000 mg/L. Pipettez 1 mL d'étalon dans le bécher et agitez bien la solution. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez le potentiel d'électrode en mV.



-
6. Pipettez 10 mL du même étalon dans le même bécher et agitez bien la solution. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez le potentiel d'électrode en mV.



-
7. Il doit y avoir une différence de -54 à -60 mV entre les deux résultats en mV lorsque la température de la solution est comprise entre 20 et 25 °C. Si le potentiel en mV n'est pas compris dans cette plage, reportez-vous à la section **Dépannage**.



Exigences d'échantillons

Tous les échantillons doivent être aqueux et ne doivent contenir aucun solvant organique.

La température de la solution doit être inférieure à 40 °C. Les échantillons et les étalons doivent être à la même température. Une différence de 1 °C de température pour une solution de nitrate de 10^{-3} mol/L augmentera la marge d'erreur à environ 1,5%.

Aucun échantillon ne doit présenter d'interférence. Voir la section **Interférences** pour consulter la liste des interférences possibles. En présence, dans l'échantillon, d'interférences qui ne peuvent être éliminées, utilisez la solution suppressive d'interférences (ISS) dans un rapport 1:1 de la solution à l'ISS nitrate. N'utilisez pas d'ISA avec la solution suppressive d'interférences de nitrate.

Dans toutes les procédures analytiques, l'ISA ou l'ISS de nitrate doit être ajouté à tous les échantillons et les étalons avant les mesurages.

Conseils de mesurage

La concentration en nitrate peut être mesurée en moles par litre (mol/L), milligrammes par litre (mg/L) ou en toute autre unité de concentration appropriée.

Table 1 – Facteurs de conversion des unités de concentration en nitrate

mol/L	mg/L de NO_3^-	mg/L de N
1,0	62 000	14 000
10^{-1}	6200	1400
10^{-2}	620	140
10^{-3}	62,0	14,0
10^{-4}	6,20	1,40

- Agitez tous les étalons et les échantillons uniformément et modérément. Placez un isolant comme de la mousse de polystyrène ou du carton entre la plaque d'agitation magnétique et le bécher pour éviter des erreurs de mesurage dues au transfert de chaleur vers l'échantillon.
- Utilisez toujours des solutions étalon fraîchement préparées pour le calibrage.
- Rincez systématiquement l'électrode à l'eau distillée entre les mesurages et agitez l'électrode pour éliminer l'eau et empêcher le report d'échantillon. N'essuyez pas et ne frottez pas la membrane de détection de l'électrode.
- Entre les mesurages, entreposez l'électrode nitrate dans un étalon de nitrate de 10^{-2} mol/L ou de 100 mg/L.
- Laissez tous les étalons et échantillons atteindre la même température en vue de mesurages précis.
- Vérifiez le calibrage de l'électrode toutes les deux heures en la plaçant dans une aliquote fraîche de l'étalon le moins concentré utilisé pour le calibrage. Si la valeur a changé de plus de 2%, recalibrez l'électrode.
- Après immersion de l'électrode dans une solution, contrôlez la membrane de détection de l'électrode et en cas de bulles d'air, supprimez-les en immergeant à nouveau l'électrode dans la solution et en la tapotant légèrement.

- Pour des échantillons à force ionique élevée, préparez des étalons dont la composition du fond est similaire à l'échantillon.
- Le couvercle de l'orifice de remplissage doit être ouvert pendant les mesurages pour assurer un écoulement uniforme de la solution de remplissage de référence.
- Si l'électrode est utilisée dans des échantillons sales ou visqueux ou si le temps de réponse de l'électrode s'allonge, videz l'électrode complètement, maintenez la jonction ouverte et rincez la jonction à l'eau distillée. Éliminez l'eau contenue dans l'électrode et remplissez-la de solution de remplissage fraîche. Appuyez sur le capuchon pour laisser s'échapper quelques gouttes de solution de remplissage de l'électrode et remplacez la quantité de solution perdue.
- Démarrez le calibrage ou le mesurage par l'étalon ou l'échantillon le moins concentré.

Entreposage et maintenance de l'électrode

Entreposage de l'électrode

Entre les mesurages, entreposez l'électrode nitrate dans un étalon de nitrate de 10 mol/L ou de 100 mg/L. Ne laissez pas s'évaporer la solution de remplissage contenue dans l'électrode pour éviter la cristallisation.

Pour un entreposage supérieur à une semaine, vidangez l'électrode, rincez la chambre de référence à l'eau distillée, démontez l'électrode et entreposez le module de détection dans le flacon de verre.

1. Saisissez le manchon du corps extérieur et dévissez le capuchon d'électrode. Descendez le capuchon et le ressort le long du câble.
2. Sortez la tige intérieure de la poignée de l'électrode à travers le manchon extérieur de l'électrode, en exposant le module de détection.
3. Rincez bien la tige intérieure et le module à l'eau distillée. Séchez légèrement pour ne pas endommager la membrane de détection.
4. Dévissez avec précaution le module de détection de la tige intérieure en prenant soin de ne pas toucher la membrane de détection.
5. Placez le module de détection du nitrate dans le flacon de verre jusqu'à sa réutilisation. Séchez légèrement l'intérieur de la tige intérieure et la zone du joint torique, remontez la poignée d'électrode sans le module et entreposez-la bien sèche.

Nettoyage du module de détection du nitrate

Si l'électrode est exposée à de hauts niveaux d'ions perturbateurs, elle risque de dériver et d'avoir un temps de réponse plus long. Si tel est le cas, restaurez les performances normales de l'électrode en la trempant pendant une heure dans de l'eau distillée, en vidant l'ancienne solution de remplissage et en remplissant l'électrode d'une solution de remplissage fraîche, puis en trempant l'électrode pendant quelques heures dans un étalon de nitrate de 10^{-2} mol/L ou de 100 mg/L. Si après le trempage, les performances normales de l'électrode ne sont pas rétablies, remplacez le module de détection du nitrate.

Rinçage de l'électrode

Si la zone située entre le corps extérieur et le module de détection est colmatée par l'échantillon ou le précipité, rincez la zone avec de la solution de remplissage ou à l'eau distillée.

1. Tenez le corps d'électrode d'une main et appuyez avec le pouce sur le capuchon pour vider toute la solution de remplissage de l'électrode.
2. Remplissez l'électrode d'eau distillée, puis appuyez sur le capuchon jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'eau dans la chambre. Répétez cette procédure jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'échantillon ni de précipité dans l'électrode.
3. Remplissez l'électrode de solution de remplissage fraîche jusqu'à l'orifice de remplissage. Appuyez sur le capuchon pour laisser s'échapper quelques gouttes de solution de remplissage de l'électrode et remplacez la quantité de solution perdue.
4. Rincez l'électrode à l'eau distillée et trempez-la dans un étalon de nitrate de 100 mg/L ou de 10^{-2} mol/L ou de 100 mg/L pendant une à deux heures.

Remplacement du module de détection du nitrate

La membrane de détection des électrodes à membrane en plastique finit par s'user. Cette usure est signalée par des valeurs de pente inférieures, une dérive, une reproductibilité médiocre et une perte de réponse des échantillons de bas niveau. La réponse de l'électrode peut être restaurée en remplaçant le module de détection. Un module de détection est censé durer environ trois mois dans des conditions normales d'utilisation de laboratoire, mais sa durée de vie effective dépend du type d'échantillons mesurés.

Vidangez l'électrode et rincez la chambre de référence à l'eau distillée. Tenez le manchon du corps extérieur et dévissez le capuchon d'électrode. Descendez le capuchon et le ressort le long du câble. Sortez la tige intérieure de la poignée de l'électrode à travers le manchon extérieur de l'électrode, en exposant le module de détection. Rincez bien la tige intérieure et le module à l'eau distillée. Séchez légèrement pour ne pas endommager la membrane de détection. Dévissez avec précaution le module de détection de la tige intérieure et jetez l'ancien module de détection. Procurez-vous un nouveau module de détection nitrate (n° commande 51344852) et reportez-vous à la section Préparation des électrodes pour obtenir des instructions détaillées de montage de l'électrode.

Dilutions en série

La dilution en série constitue la meilleure méthode de préparation des étalons. Une dilution en série signifie qu'un étalon initial est dilué à l'aide de verrerie volumétrique pour préparer une deuxième solution étalon. Le deuxième étalon est dilué de façon similaire pour préparer un troisième étalon et ainsi de suite jusqu'à préparation complète de la plage d'étalons souhaités.

1. **Préparation d'un étalon de nitrate de 100 mg/L** – Pipettez 10 mL de l'étalon de 1000 mg/L dans un ballon volumétrique de 100 mL. Diluez jusqu'au repère à l'eau désionisée et mélangez bien.
2. **Préparation d'un étalon de 10 mg/L** – Pipettez 10 mL de l'étalon de 100 mg/L dans un ballon volumétrique de 100 mL. Diluez jusqu'au repère à l'eau désionisée et mélangez bien.
3. **Préparation d'un étalon de 1 mg/L** – Pipettez 10 mL de l'étalon de 10 mg/L dans un ballon volumétrique de 100 mL. Diluez jusqu'au repère à l'eau désionisée et mélangez bien.

Pour préparer des étalons à une concentration différente, utilisez la formule suivante:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$

C_1 = concentration de l'étalon d'origine

V_1 = volume de l'étalon d'origine

C_2 = concentration de l'étalon d'origine après dilution

V_2 = volume de l'étalon après dilution

Par exemple, pour préparer 100 mL d'un étalon de nitrate de 100 mg/L à partir d'un étalon de nitrate de 1400 mg/L:

C_1 = 1400 mg/L de nitrate

V_1 = inconnu

C_2 = 100 mg/L de nitrate

V_2 = 100 mL

$1400 \text{ mg/L} * V_1 = 100 \text{ mg/L} * 100 \text{ mL}$

$V_1 = (100 \text{ mg/L} * 100 \text{ mL}) / 1400 \text{ mg/L} = 7,14 \text{ mL}$

4. Techniques analytiques

Diverses techniques analytiques sont à la disposition de l'analyste. Ces techniques sont décrites ci-après.

Le **calibrage direct** est une procédure simple qui permet de mesurer un grand nombre d'échantillons. Un seul relevé de mesurage est nécessaire pour chaque échantillon. Le calibrage est réalisé au moyen d'une série d'étalons. La concentration des échantillons est déterminée par la comparaison aux étalons. L'ISA est ajouté à toutes les solutions pour s'assurer que tous les échantillons et les étalons ont bien une force ionique similaire.

Le **calibrage bas niveau** est similaire à la technique de calibrage direct. Cette méthode est recommandée lorsque la concentration en nitrate prévue de l'échantillon est inférieure à 10^{-4} mol/L ou à 1,4 mg/L d'azote (N). Un calibrage trois points minimum est recommandé pour compenser la réponse non-linéaire de l'électrode à ces concentrations. Une procédure de préparation d'étalon de calibrage spécial est le meilleur moyen de préparation des étalons de calibrage bas niveau.

Les **techniques par incréments** constituent une méthode utile de mesurage des échantillons car aucun calibrage n'est requis. Les différentes techniques par incréments sont décrites ci-dessous. Elles peuvent être utilisées pour mesurer la concentration totale d'un ion spécifique en présence d'un grand excédent (50 à 100 fois) d'agents complexants. Comme pour le calibrage direct, n'importe quelle unité de concentration appropriée peut être utilisée.

- L'**addition connue** est utile pour mesurer les échantillons dilués, contrôler les résultats de calibrage direct (en l'absence d'agent complexant) ou mesurer la concentration totale d'un ion en présence d'agent complexant en excès. L'électrode est immergée dans la solution d'échantillon et une aliquote de solution étalon contenant l'espèce mesurée est ajoutée à l'échantillon. La concentration de l'échantillon d'origine est déterminée par le changement de potentiel avant et après l'addition.

	Direct	Petit volume direct	Bas niveau	Addition connue
[N] < 1,4 mg/L			✓	
[N] > 1,4 mg/L	✓	✓		✓
Echantillonnage occasionnel				✓
Petit volume d'échantillon		✓		✓
Grand nombre d'échantillons	✓		✓	✓
Usage chimique réduit		✓		
Mesurage terrain		✓		
Force ionique supérieure à 0,1 mol/L	✓			✓

Technique de calibration direct

Courbe type du calibration direct

La procédure de calibration direct établit une courbe de calibration inscrite dans la mémoire de l'appareil de mesure ou sur du papier semi-logarithmique. Les potentiels d'électrode des solutions étalons sont mesurés et relevés sur l'axe linéaire par rapport à leurs concentrations sur l'axe logarithmique. Dans les régions linéaires des courbes, deux étalons suffisent pour déterminer une courbe de calibration. Dans les régions non-linéaires, plus de points sont nécessaires. Ces procédures de calibration direct sont données pour des concentrations situées dans la région linéaire de réponse de l'électrode. Les procédures de mesurage bas niveau sont présentées dans la section suivante pour procéder à des mesurages dans la région non-linéaire de l'électrode.

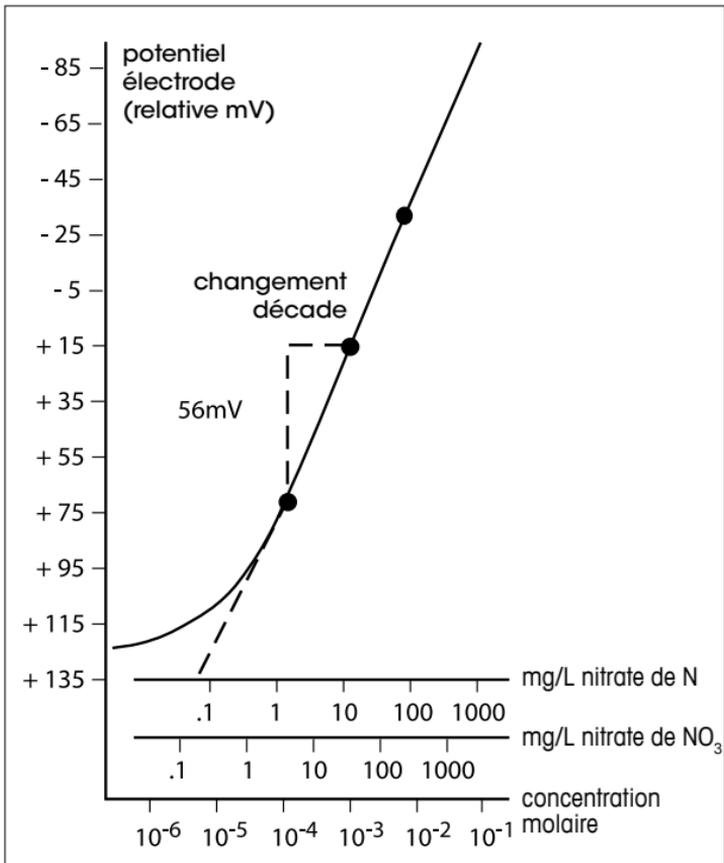


Figure 2 – Courbe type du calibration direct

Vue d'ensemble du calibrage direct

Les procédures de calibrages directs sont recommandées pour réaliser des mesurages de niveau modéré à haut niveau. Les échantillons doivent figurer dans la plage linéaire de l'électrode – supérieure à 10^{-4} mol/L ou à 1,4 mg/L de nitrate N. Un calibrage deux points est suffisant même si plus de points peuvent être utilisés. Sur un appareil de mesure ISE, les concentrations des échantillons peuvent être lues directement sur l'appareil. Sur un appareil de mesure en mode mV, une courbe de calibrage peut être préparée sur du papier graphique semi-logarithmique ou une régression linéaire (par rapport aux valeurs de concentration logarithmique) peut être réalisée à l'aide d'une feuille de calcul ou d'un programme de création graphique.

Conseils de calibrage

- Les concentrations d'étalon doivent enserrer les concentrations d'échantillon prévues.
- Ajoutez systématiquement 2 mL d'ISA par 100 mL d'étalon ou d'échantillon. En présence, dans l'échantillon, d'interférences qui ne peuvent être éliminées, ajoutez 50 mL d'ISS de nitrate par 50 mL d'étalon ou d'échantillon. N'utilisez pas d'ISA avec la solution suppressive d'interférences de nitrate.
- Dans le cas d'échantillons dont la force ionique est égale ou supérieure à 0,1 mol/L, préparez des étalons dont la composition du fond est similaire à celle des échantillons ou mesurez les échantillons à l'aide de la méthode de l'addition connue.
- Pendant le calibrage, commencez par mesurer l'étalon le moins concentré et finissez par le plus concentré.

Configuration du calibrage direct

1. Préparez l'électrode comme décrit à la section **Préparation des électrodes**.
2. Connectez l'électrode à l'appareil de mesure.
3. Préparez au moins deux étalons qui ensèrent la plage d'échantillon prévue et diffèrent en concentration par un facteur de dix. Les étalons peuvent être préparés dans n'importe quelle unité de concentration adaptée aux exigences de l'analyse. Voir la section **Dilutions en série** pour consulter les instructions de préparation des étalons. Tous les étalons doivent être à la même température que les échantillons.

Procédure de calibrage direct réalisé sur un appareil de mesure en mode ISE

Remarque: Voir le guide d'utilisation de l'appareil de mesure pour plus d'informations spécifiques.

1. Ajoutez 100 mL de l'étalon le moins concentré et 2 mL d'ISA dans un bécher de 150 mL, puis agitez bien la solution.
2. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez-la dans le bécher avec l'étalon le moins concentré. Attendez d'obtenir une valeur stable, puis réglez l'appareil de mesure pour afficher la valeur de l'étalon comme décrit dans le guide d'utilisation de l'appareil.
3. Ajoutez 100 mL de l'étalon le plus concentré et 2 mL d'ISA dans un second bécher de 150 mL, puis agitez bien la solution.
4. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez-la dans le bécher avec l'étalon le plus concentré. Attendez d'obtenir une valeur stable, puis réglez l'appareil de mesure pour afficher la deuxième valeur de l'étalon comme décrit dans le guide d'utilisation de l'appareil.
5. Enregistrez la valeur de pente résultante. La pente doit être comprise entre -54 et -60 mV lorsque la température des étalons est comprise entre 20 et 25 °C.
6. Ajoutez 100 mL de l'échantillon et 2 mL d'ISA dans un bécher de 150 mL propre, puis agitez bien la solution.
7. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez-la dans l'échantillon. La concentration de l'échantillon est affichée sur l'appareil de mesure.

Remarque: Vous pouvez utiliser d'autres volumes de solution à condition de conserver un rapport solution-ISA de 50:1.

Remarque: En présence, dans l'échantillon, d'interférences qui ne peuvent être éliminées, ajoutez 50 mL d'ISS de nitrate par 50 mL d'étalon ou d'échantillon. N'utilisez pas d'ISA avec la solution suppressive d'interférences de nitrate. Vous pouvez utiliser d'autres volumes de solution à condition de conserver un rapport solution-ISS de nitrate de 1:1.

Procédure de calibrage direct réalisé sur un appareil de mesure en mode millivolt

Remarque: Voir le guide d'utilisation de l'appareil de mesure pour plus d'informations spécifiques.

1. Réglez l'appareil de mesure en mode mV.
2. Ajoutez 100 mL de l'étalon le moins concentré et 2 mL d'ISA dans un bécher de 150 mL, puis agitez bien la solution.
3. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez-la dans le bécher avec l'étalon le moins concentré. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la valeur mV et la concentration étalon correspondante.
4. Ajoutez 100 mL de l'étalon le plus concentré et 2 mL d'ISA dans un bécher de 150 mL, puis agitez bien la solution.
5. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez-la dans le bécher avec l'étalon le plus concentré. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la valeur mV et la concentration étalon correspondante.
6. Sur du papier semi-logarithmique, préparez une courbe de calibrage en relevant les valeurs en mV sur l'axe linéaire et les valeurs de concentration étalon sur l'axe logarithmique.
7. Ajoutez 100 mL de l'échantillon et 2 mL d'ISA dans un bécher de 150 mL propre, puis agitez bien la solution.
8. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez-la dans le bécher. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la valeur mV.
9. Utilisez la courbe de calibrage préparée à l'étape 6 pour déterminer la concentration inconnue de l'échantillon.

Remarque: Vous pouvez utiliser d'autres volumes de solution à condition de conserver un rapport solution-ISA de 50:1.

Remarque: En présence, dans l'échantillon, d'interférences qui ne peuvent être éliminées, ajoutez 50 mL d'ISS de nitrate par 50 mL d'étalon ou d'échantillon. N'utilisez pas d'ISA avec la solution suppressive d'interférences de nitrate. Vous pouvez utiliser d'autres volumes de solution à condition de conserver un rapport solution-ISS de nitrate de 1:1.

Technique de calibrage direct de petit volume

Tirez avantage des fonctions de conception spéciale disponibles sur l'électrode combinée Nitrate perfectION™ pour répondre à tous vos besoins de mesurage. Grâce à la référence Click & Clear™, cette électrode est capable de mesurer des volumes d'échantillon aussi petits que 5 mL en utilisant la procédure modifiée de calibrage direct. Un volume moindre de solution requise réduit d'autant l'utilisation chimique des étalons de nitrate et d'ISA. La concentration de tous les échantillons doit être supérieure à 10^{-4} mol/L ou de 1,4 mg/L de nitrate N. Un calibrage deux points est suffisant même si plus de points peuvent être utilisés. La procédure suivante recommande l'utilisation de 25 mL d'échantillon. Vous pouvez utiliser des volumes d'échantillon plus petits à condition que le volume final de solution soit suffisant pour recouvrir le fond de l'électrode.

Conseils de calibrage

- Les concentrations d'étalon doivent enserrer les concentrations d'échantillon prévues.
- Ajoutez systématiquement 0,5 mL d'ISA par 25 mL d'étalon ou d'échantillon. Conservez toujours un rapport étalon/échantillon-ISA égal à 50:1.
- En présence, dans l'échantillon, d'interférences qui ne peuvent être éliminées, ajoutez 25 mL d'ISS de nitrate par 25 mL d'étalon ou d'échantillon. N'utilisez pas d'ISA avec la solution suppressive d'interférences de nitrate. Conservez toujours un rapport étalon/échantillon-ISA égal à 1:1.
- Dans le cas d'échantillons dont la force ionique est égale ou supérieure à 0,1 mol/L, préparez des étalons dont la composition du fond est similaire à celle des échantillons ou mesurez les échantillons à l'aide de la méthode de l'addition connue.
- Pendant le calibrage, commencez par mesurer l'étalon le moins concentré et finissez par le plus concentré.
- Pour le calibrage utilisez un volume d'étalon égal au volume d'échantillon disponible pour l'analyse.

Configuration du calibrage direct de petit volume

1. Préparez l'électrode comme décrit à la section **Préparation de l'électrode**.
2. Connectez l'électrode à l'appareil de mesure.
3. Préparez au moins deux étalons qui enserrent la plage d'échantillon prévue et diffèrent en concentration par un facteur de dix. Les étalons peuvent être préparés dans n'importe quelle unité de concentration adaptée aux exigences particulières de l'analyse. Voir la section **Dilutions en série** pour consulter les instructions relatives à la préparation des étalons. Tous les étalons doivent être à la même température que les échantillons. Pour obtenir des détails sur les effets de la température sur les performances des électrodes, reportez-vous à la section **Effets de la température**.

Procédure de calibrage direct de petit volume réalisé sur un appareil de mesure en mode ISE

Remarque: Voir le guide d'utilisation de l'appareil de mesure pour plus d'informations spécifiques.

1. Ajoutez 25 mL de l'étalon le moins concentré et 0,5 mL d'ISA dans un bécher de 50 mL, puis agitez bien la solution pour mélanger.
2. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez-la dans le bécher avec l'étalon le moins concentré. Attendez d'obtenir une valeur stable, puis réglez l'appareil de mesure pour afficher la valeur de l'étalon, comme décrit dans le guide d'utilisation de l'appareil.
3. Ajoutez 25 mL de l'étalon le plus concentré et 0,5 mL d'ISA dans un deuxième bécher de 50 mL, puis agitez bien la solution pour mélanger.
4. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez-la dans le bécher avec l'étalon le plus concentré. Attendez d'obtenir une valeur stable, puis réglez l'appareil de mesure pour afficher la deuxième valeur de l'étalon, comme décrit dans le guide d'utilisation de l'appareil.
5. Enregistrez la valeur de pente résultante. La pente doit être comprise entre -54 et -60 mV lorsque la température des étalons est comprise entre 20 et 25 °C.
6. Ajoutez 25 mL de l'échantillon et 0,5 mL d'ISA dans un bécher de 50 mL propre, puis agitez bien la solution pour mélanger.
7. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez-la dans l'échantillon. La concentration de l'échantillon est affichée sur l'appareil de mesure.

Remarque: Vous pouvez utiliser d'autres volumes de solution à condition de conserver un rapport solution-ISA de 50:1.

Remarque: En présence, dans l'échantillon, d'interférences qui ne peuvent être éliminées, ajoutez 25 mL d'ISS de nitrate par 25 mL d'étalon ou d'échantillon. N'utilisez pas d'ISA avec la solution suppressive d'interférences de nitrate. Vous pouvez utiliser d'autres volumes de solution à condition de conserver un rapport solution-ISS de nitrate de 1:1.

Procédure de calibrage direct de petit volume réalisé sur un appareil de mesure en mode millivolt

Remarque: Voir le guide d'utilisation de l'appareil de mesure pour plus d'informations spécifiques.

1. Réglez l'appareil de mesure en mode mV.
2. Ajoutez 25 mL de l'étalon le moins concentré et 0,5 mL d'ISA dans un bécher de 50 mL, puis agitez bien la solution pour mélanger.
3. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez-la dans le bécher avec l'étalon le moins concentré. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la valeur mV et la concentration étalon correspondante.
4. Ajoutez 25 mL de l'étalon le plus concentré et 0,5 mL d'ISA dans un deuxième bécher de 50 mL, puis agitez bien la solution pour mélanger.
5. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez-la dans le bécher avec l'étalon le plus concentré. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la valeur mV et la concentration étalon correspondante.
6. Sur du papier semi-logarithmique, préparez une courbe de calibrage en relevant les valeurs en mV sur l'axe linéaire et les valeurs de concentration étalon sur l'axe logarithmique.
7. Ajoutez 25 mL de l'échantillon et 0,5 mL d'ISA dans un bécher de 50 mL propre, puis agitez bien la solution pour mélanger.
8. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez-la dans le bécher. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la valeur mV.
9. Utilisez la courbe de calibrage préparée à l'étape 6 pour déterminer la concentration inconnue de l'échantillon.

Remarque: Vous pouvez utiliser d'autres volumes de solution à condition de conserver un rapport solution-ISA de 50:1.

Remarque: En présence, dans l'échantillon, d'interférences qui ne peuvent être éliminées, ajoutez 25 mL d'ISS de nitrate par 25 mL d'étalon ou d'échantillon. N'utilisez pas d'ISA avec la solution suppressive d'interférences de nitrate. Vous pouvez utiliser d'autres volumes de solution à condition de conserver un rapport solution-ISS de nitrate de 1:1.

Technique de calibrage bas niveau

Ces procédures sont prévues pour des solutions dont la concentration en ions nitrate est inférieure à 10^{-4} mol/L ou à 1,4 mg/L de nitrate N. Pour les solutions à faible concentration en nitrate mais dont la force ionique totale est élevée (supérieure à 10^{-1} mol/L), suivez la même procédure en préparant une solution de calibrage de composition similaire à l'échantillon. Pour obtenir des résultats précis, les conditions suivantes doivent être remplies:

- Préparez au moins trois étalons de calibrage qui enserrent la concentration d'échantillon prévue.
- Utilisez systématiquement de l'ISA de bas niveau pour les étalons et les échantillons. En présence, dans l'échantillon, d'interférences qui ne peuvent être éliminées, utilisez de l'ISS nitrate au lieu d'ISA bas niveau.
- Utilisez du matériel de laboratoire en plastique pour tous les mesurages de nitrate de bas niveau.
- Laissez le temps nécessaire à l'électrode de se stabiliser. Les mesurages de bas niveau requièrent un temps de réponse plus long.
- Agitez tous les étalons et les échantillons uniformément.

Configuration bas niveau

1. Préparez l'électrode comme décrit à la section **Préparation de l'électrode**.
2. Connectez l'électrode à l'appareil de mesure. Réglez l'appareil de mesure en mode mV.
3. Préparez l'ISA de bas niveau en pipettant 20 mL de l'ISA de nitrate dans un ballon volumétrique de 100 mL et en diluant jusqu'au repère à l'eau distillée. Utilisez de l'ISA de bas niveau pour les mesurages bas niveau uniquement.
En présence, dans l'échantillon, d'interférences qui ne peuvent être éliminées, utilisez de l'ISS nitrate au lieu d'ISA bas niveau. Ajoutez 10,1 mL d'ISS de nitrate par 90,9 mL d'eau distillée ou d'échantillon.
4. Sélectionnez une solution étalon. Sélectionnez un étalon de nitrate de 100 mg/L ou de 10^{-3} mol/L de nitrate N.

Calibrage et mesurage bas niveau

1. Ajoutez 100 mL d'eau distillée et 1 mL d'ISA bas niveau dans un bécher de 150 mL.
2. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez-la dans le bécher. Agitez bien la solution.
3. Ajoutez des incréments de l'étalon de nitrate de 100 mg/L ou de 10^{-3} mol/L dans le bécher en suivant les étapes décrites dans la **tablette 3**. Enregistrez la valeur stable en mV après chaque incrément.
4. Sur du papier semi-logarithmique, relevez les points de concentration (axe logarithmique) par rapport au potentiel en mV (axe linéaire). Préparez quotidiennement une nouvelle courbe de calibrage avec des étalons frais.
5. Mesurez 100 mL de l'échantillon et 1 mL d'ISA de bas niveau, puis versez les solutions dans un bécher de 150 mL propre. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez l'électrode dans l'échantillon.
6. Agitez bien la solution. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la valeur mV.
7. Déterminez la concentration d'échantillon correspondant au potentiel mesuré dans la courbe de calibrage bas niveau.

Tablette 3 – Courbe de calibrage des calibrages de bas niveau

Additions d'étalon à 100 mL d'eau distillée et 1 mL de solution d'ISA bas niveau

Etape	Taille de la pipette	Volume ajouté	Concentration	
			mg/L de N	mol/L
1	1 mL	0,1 mL	0,1	$1,0 \times 10^{-6}$
2	1 mL	0,1 mL	0,2	$2,0 \times 10^{-6}$
3	1 mL	0,2 mL	0,4	$3,9 \times 10^{-6}$
4	1 mL	0,2 mL	0,6	$5,9 \times 10^{-6}$
5	1 mL	0 4 mL	1,0	$9,8 \times 10^{-6}$
6	2 mL	2,0 mL	2,9	$2,9 \times 10^{-5}$
7	2 mL	2 0 mL	4,7	$4,7 \times 10^{-5}$

Technique de l'addition connue

L'addition connue est une technique adaptée au mesurage d'échantillons dans la plage linéaire de l'électrode (plus de 10^{-4} mol/L ou de 1,4 mg/L de nitrate N) car elle ne nécessite aucune courbe de calibrage. Elle peut être utilisée pour vérifier les résultats d'un calibrage direct ou pour mesurer la concentration totale d'un ion en présence d'un grand excès d'agent complexant. Le potentiel d'échantillon est mesuré avant et après l'addition d'une solution étalon.

Pour obtenir des résultats précis, les conditions suivantes doivent être remplies:

- La concentration doit approximativement doubler en raison de l'addition.
- La concentration de l'échantillon doit être connue dans un facteur de trois.
- L'absence ou la présence d'un large excès d'agent complexant est possible.
- L'addition de l'étalon ne doit pas modifier le rapport de l'ion non complexé à l'ion complexé.
- Tous les échantillons et les étalons doivent être à la même température.
- Dans le cas d'addition connue double ou multiple, l'addition finale doit atteindre 10 à 100 fois la concentration des échantillons.
- Ajoutez 2 mL d'ISA à chaque 100 mL d'échantillon avant l'analyse. En présence, dans l'échantillon, d'interférences qui ne peuvent être éliminées, ajoutez 50 mL d'ISS de nitrate par 50 mL d'étalon ou d'échantillon. N'utilisez pas d'ISA avec la solution suppressive d'interférences de nitrate.

Configuration de l'addition connue

1. Préparez l'électrode comme décrit à la section **Préparation de l'électrode**.
2. Connectez l'électrode à l'appareil de mesure.
3. Préparez une solution étalon qui fasse doubler la concentration en nitrate de l'échantillon lorsqu'elle est ajoutée à la solution d'échantillon. Reportez-vous aux indications de la **table 4**.
4. Déterminez la pente de l'électrode en appliquant la procédure décrite dans la section **Contrôle du fonctionnement de l'électrode (pente)**.
5. Rincez l'électrode à l'eau distillée.

Table 4 – Indications chiffrées de l'addition connue

Volume d'addition	Concentration d'étalon
1 mL	100 fois la concentration d'échantillon
5 mL	20 fois la concentration d'échantillon
10 mL*	10 fois la concentration d'échantillon

* Volume d'utilisation le mieux adapté

Addition connue sur un appareil de mesure en mode addition connue

Remarque: Voir le guide d'utilisation de l'appareil de mesure pour plus d'informations spécifiques.

1. Réglez l'appareil de mesure en mode addition connue.
2. Mesurez 100 mL de l'échantillon et 2 mL d'ISA, puis versez les solutions dans un bécher. Rincez l'électrode à l'eau distillée et placez-la dans la solution d'échantillon. Agitez bien la solution.
3. Lorsque la valeur affichée est stable, réglez l'appareil de mesure comme décrit dans le guide d'utilisation de l'appareil, si nécessaire.
4. Pipettez la quantité appropriée de solution étalon dans le bécher. Agitez bien la solution.
5. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la concentration de l'échantillon.

Addition connue sur un appareil de mesure en mode millivolt

1. Réglez l'appareil de mesure en mode mV relatif. Si le mode mV relatif n'est pas disponible, utilisez le mode mV.
2. Mesurez 100 mL de l'échantillon et 2 mL d'ISA, puis versez les solutions dans un bécher de 150 mL. Agitez bien la solution.
3. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez l'électrode dans le bécher. Lorsque la valeur affichée est stable, réglez l'appareil sur 0,0 mV. Si le réglage 0,0 mV est impossible, enregistrez la valeur mV réelle.
4. Pipettez la quantité appropriée de la solution étalon dans le bécher. Agitez bien la solution.
5. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la valeur mV. Si l'appareil de mesure n'a pas pu être réglé sur 0,0 mV à l'étape 3, soustrayez la première valeur de la deuxième pour calculer ΔE .
6. Utilisez le **tableau 6** pour trouver la valeur Q qui correspond au changement de potentiel, ΔE . Pour déterminer la concentration d'échantillon d'origine, multipliez Q par la concentration de l'étalon ajouté:

$$C_{\text{échantillon}} = Q * C_{\text{étalon}}$$

$C_{\text{étalon}}$ = concentration de l'étalon

$C_{\text{échantillon}}$ = concentration de l'échantillon

Q = valeur de la **tableau 6**

La table des valeurs Q est calculée pour un changement de volume de 10%. L'équation suivante permet de calculer Q pour des pentes et changements de volume différents.

$$Q = (p * r) / \{[(1 + p) * 10^{\Delta E/S}] - 1\}$$

Q = valeur de la **tableau 6**

ΔE = $E_2 - E_1$

S = pente de l'électrode

p = volume de l'étalon/volume de l'échantillon et de l'ISA

r = volume de l'échantillon et de l'ISA/volume de l'échantillon

Calcul de l'addition connue des échantillons à l'aide de feuilles de calcul Excel

Vous pouvez si vous le préférez configurer une simple feuille de calcul pour calculer les résultats d'addition connue en utilisant n'importe quel rapport échantillon-addition. La **tablette 5** présente une feuille de calcul typique. Les nombres affichés sont indiqués à titre d'exemple mais les formules et leurs emplacements peuvent être copiés intégralement.

Tablette 5 – Calculs d'addition connue à l'aide de feuilles de calcul Excel

A	B	C
1		Entrer la valeur
2	Volume de l'échantillon et de l'ISA (mL)	101
3	Volume de l'addition (mL)	10
4	Concentration de l'addition	10
5	Volume de l'échantillon	100
6	Valeur mV initiale	-45,3
7	Valeur mV finale	-63,7
8	Pente de l'électrode	-59,2
9		
10		Valeurs dérivées
11	Delta E	= C7 - C6
12	Rapport volume solution	= C3/C2
13	Terme antilogue	= 10 [^] (C11/C8)
14	Rapport volume échantillon	= C2/C5
15	Terme Q	= C12*C14/(((1+C12)*C13)-1)
16	Concentration initiale calculée dans les mêmes unités que l'addition	= C15*C4

Table 6 – Valeurs Q pour un changement de volume de 10%, les pentes (en-têtes de colonnes) sont exprimées en unités de mV/décade

ΔE	Rapport concentration Q			
	-57,2	-58,2	-59,2	-60,1
5,0	0,2917	0,2957	0,2996	0,3031
5,2	0,2827	0,2867	0,2906	0,2940
5,4	0,2742	0,2781	0,2820	0,2854
5,6	0,2662	0,2700	0,2738	0,2772
5,8	0,2585	0,2623	0,2660	0,2693
6,0	0,2512	0,2550	0,2586	0,2619
6,2	0,2443	0,2480	0,2516	0,2548
6,4	0,2377	0,2413	0,2449	0,2480
6,6	0,2314	0,2349	0,2384	0,2416
6,8	0,2253	0,2288	0,2323	0,2354
7,0	0,2196	0,2230	0,2264	0,2295
7,2	0,2140	0,2174	0,2208	0,2238
7,4	0,2087	0,2121	0,2154	0,2184
7,6	0,2037	0,2070	0,2102	0,2131
7,8	0,1988	0,2020	0,2052	0,2081
8,0	0,1941	0,1973	0,2005	0,2033
8,2	0,1896	0,1927	0,1959	0,1987
8,4	0,1852	0,1884	0,1914	0,1942
8,6	0,1811	0,1841	0,1872	0,1899
8,8	0,1770	0,1801	0,1831	0,1858
9,0	0,1732	0,1762	0,1791	0,1818
9,2	0,1694	0,1724	0,1753	0,1779
9,4	0,1658	0,1687	0,1716	0,1742
9,6	0,1623	0,1652	0,1680	0,1706
9,8	0,1590	0,1618	0,1646	0,1671
10,0	0,1557	0,1585	0,1613	0,1638
10,2	0,1525	0,1553	0,1580	0,1605
10,4	0,1495	0,1522	0,1549	0,1573
10,6	0,1465	0,1492	0,1519	0,1543
10,8	0,1437	0,1463	0,1490	0,1513
11,0	0,1409	0,1435	0,1461	0,1485
11,2	0,1382	0,1408	0,1434	0,1457
11,4	0,1356	0,1382	0,1407	0,1430
11,6	0,1331	0,1356	0,1381	0,1404
11,8	0,1306	0,1331	0,1356	0,1378
12,0	0,1282	0,1307	0,1331	0,1353
12,2	0,1259	0,1283	0,1308	0,1329
12,4	0,1236	0,1260	0,1284	0,1306
12,6	0,1214	0,1238	0,1262	0,1283
12,8	0,1193	0,1217	0,1240	0,1261
13,0	0,1172	0,1195	0,1219	0,1239
13,2	0,1152	0,1175	0,1198	0,1218
13,4	0,1132	0,1155	0,1178	0,1198
13,6	0,1113	0,1136	0,1158	0,1178
13,8	0,1094	0,1117	0,1139	0,1159

ΔE	Rapport concentration Q			
	-57,2	-58,2	-59,2	-60,1
15,0	0,0992	0,1012	0,1033	0,1052
15,5	0,0953	0,0973	0,0994	0,1012
16,0	0,0917	0,0936	0,0956	0,0974
16,5	0,0882	0,0902	0,0921	0,0938
17,0	0,0850	0,0869	0,0887	0,0904
17,5	0,0819	0,0837	0,0856	0,0872
18,0	0,0790	0,0808	0,0825	0,0841
18,5	0,0762	0,0779	0,0797	0,0813
19,0	0,0736	0,0753	0,0770	0,0785
19,5	0,0711	0,0727	0,0744	0,0759
20,0	0,0687	0,0703	0,0719	0,0734
20,5	0,0664	0,0680	0,0696	0,0710
21,0	0,0642	0,0658	0,0673	0,0687
21,5	0,0621	0,0637	0,0652	0,0666
22,0	0,0602	0,0617	0,0631	0,0645
22,5	0,0583	0,0597	0,0612	0,0625
23,0	0,0564	0,0579	0,0593	0,0606
23,5	0,0547	0,0561	0,0575	0,0588
24,0	0,0530	0,0544	0,0558	0,0570
24,5	0,0514	0,0528	0,0541	0,0553
25,0	0,0499	0,0512	0,0525	0,0537
25,5	0,0484	0,0497	0,0510	0,0522
26,0	0,0470	0,0483	0,0495	0,0507
26,5	0,0456	0,0469	0,0481	0,0492
27,0	0,0443	0,0455	0,0468	0,0479
27,5	0,0431	0,0443	0,0455	0,0465
28,0	0,0419	0,0430	0,0442	0,0452
28,5	0,0407	0,0418	0,0430	0,0440
29,0	0,0395	0,0407	0,0418	0,0428
29,5	0,0385	0,0396	0,0407	0,0417
30,0	0,0374	0,0385	0,0396	0,0406
30,5	0,0364	0,0375	0,0385	0,0395
31,0	0,0354	0,0365	0,0375	0,0384
31,5	0,0345	0,0355	0,0365	0,0374
32,0	0,0335	0,0345	0,0356	0,0365
32,5	0,0327	0,0336	0,0346	0,0355
33,0	0,0318	0,0328	0,0337	0,0346
33,5	0,0310	0,0319	0,0329	0,0337
34,0	0,0302	0,0311	0,0320	0,0329
34,5	0,0294	0,0303	0,0312	0,0321
35,0	0,0286	0,0295	0,0305	0,0313
35,5	0,0279	0,0288	0,0297	0,0305
36,0	0,0272	0,0281	0,0290	0,0298
36,5	0,0265	0,0274	0,0282	0,0290
34,5	0,0294	0,0303	0,0312	0,0321
35,0	0,0286	0,0295	0,0305	0,0313
35,5	0,0279	0,0288	0,0297	0,0305
36,0	0,0272	0,0281	0,0290	0,0298
36,5	0,0265	0,0274	0,0282	0,0290
37,0	0,0258	0,0267	0,0275	0,0283

ΔE	Rapport concentration Q			
	-57,2	-58,2	-59,2	-60,1
37,0	0,0258	0,0267	0,0275	0,0283
37,5	0,0252	0,0260	0,0269	0,0276
38,0	0,0246	0,0254	0,0262	0,0270
38,5	0,0240	0,0248	0,0256	0,0263
39,0	0,0234	0,0242	0,0250	0,0257
39,5	0,0228	0,0236	0,0244	0,0251
40,0	0,0223	0,0230	0,0238	0,0245
40,5	0,0217	0,0225	0,0232	0,0239
41,0	0,0212	0,0219	0,0227	0,0234
41,5	0,0207	0,0214	0,0221	0,0228
42,0	0,0202	0,0209	0,0216	0,0223
42,5	0,0197	0,0204	0,0211	0,0218
43,0	0,0192	0,0199	0,0206	0,0213
43,5	0,0188	0,0195	0,0202	0,0208
44,0	0,0183	0,0190	0,0197	0,0203
44,5	0,0179	0,0186	0,0192	0,0198
45,0	0,0175	0,0181	0,0188	0,0194
45,5	0,0171	0,0177	0,0184	0,0190
46,0	0,0167	0,0173	0,0179	0,0185
46,5	0,0163	0,0169	0,0175	0,0181
47,0	0,0159	0,0165	0,0171	0,0177
47,5	0,0156	0,0162	0,0168	0,0173
48,0	0,0152	0,0158	0,0164	0,0169
48,5	0,0148	0,0154	0,0160	0,0166
49,0	0,0145	0,0151	0,0157	0,0162
49,5	0,0142	0,0147	0,0153	0,0158
50,0	0,0139	0,0144	0,0150	0,0155
50,5	0,0135	0,0141	0,0146	0,0151
51,0	0,0132	0,0138	0,0143	0,0148
51,5	0,0129	0,0135	0,0140	0,0145
52,0	0,0126	0,0132	0,0137	0,0142
52,5	0,0124	0,0129	0,0134	0,0139
53,0	0,0121	0,0126	0,0131	0,0136
53,5	0,0118	0,0123	0,0128	0,0133
54,0	0,0116	0,0120	0,0125	0,0130
54,5	0,0113	0,0118	0,0123	0,0127
55,0	0,0110	0,0115	0,0120	0,0125
55,5	0,0108	0,0113	0,0118	0,0122
56,0	0,0106	0,0110	0,0115	0,0119
56,5	0,0103	0,0108	0,0113	0,0117
57,0	0,0101	0,0106	0,0110	0,0114
57,5	0,0099	0,0103	0,0108	0,0112
58,0	0,0097	0,0101	0,0105	0,0110
58,5	0,0095	0,0099	0,0103	0,0107
59,0	0,0093	0,0097	0,0101	0,0105
59,5	0,0091	0,0095	0,0099	0,0103
60,0	0,0089	0,0093	0,0097	0,0101

5. Caractéristiques de l'électrode

Réponse de l'électrode

Le relevé du potentiel d'électrode par rapport à la concentration est en ligne droite sur le papier semi-logarithmique avec une pente d'environ -54 à -60 mV par changement de décade en concentration.

Le temps de réponse de l'électrode (nécessaire pour atteindre un relevé de potentiel stable à 99%) varie de plusieurs secondes dans les solutions concentrées à plusieurs minutes près de la limite de détection.

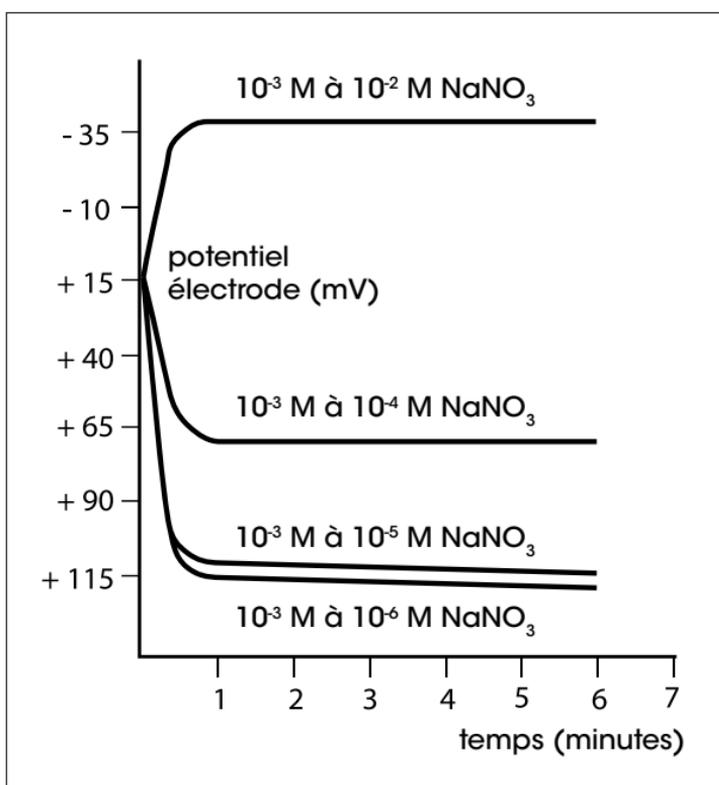


Figure 3 – Réponse type de l'électrode à la concentration en nitrate

Reproductibilité

La reproductibilité est limitée par des facteurs comme les fluctuations de température, les dérives ou les bruits. Dans la plage de fonctionnement de l'électrode, la reproductibilité est indépendante de la concentration. Les calibrages horaires permettent d'obtenir des mesurages directs reproductibles à $\pm 2\%$.

Limites de détection

Dans les solutions de nitrate pur, la limite supérieure de détection est égale à 1 mol/L. Si possible, diluez l'échantillon dans la plage linéaire de l'électrode. Si les échantillons ne sont pas dilués, la possibilité d'un potentiel de jonction de référence liquide et l'effet d'extraction du sel sont à considérer. A des concentrations élevées en sel, il risque d'y avoir extraction du sel dans la membrane de l'électrode avec pour conséquence un écart par rapport à la réponse théorique. Pour mesurer des échantillons entre 10^{-1} et 1 mol/L, calibrez l'électrode à 4 ou 5 points intermédiaires ou diluez l'échantillon.

La limite inférieure de détection est déterminée par la légère solubilité de l'eau de l'échangeur d'ions avec pour conséquence un écart par rapport à la réponse théorique. La **Figure 3** indique la réponse théorique à des bas niveaux de nitrate en comparaison avec la réponse réelle. Si les mesurages de nitrate sont inférieurs à 10^{-4} mol/L ou à 1,4 mg/L de nitrate N, une procédure de mesurage bas niveau est recommandée.

Durée de vie de l'électrode

Un module de détection est prévu pour durer environ trois mois dans des conditions normales d'utilisation de laboratoire mais sa durée de vie effective dépend du type d'échantillons utilisés. Reportez-vous à la section **Maintenance de l'électrode** pour consulter les instructions relatives au remplacement du module de détection. Avec le temps, la pente de l'électrode décroît et les valeurs relevées commencent à afficher une dérive, ce qui indique que le module doit être changé. Avant de procéder au remplacement, reportez-vous à la section **Dépannage** pour vous assurer que les difficultés rencontrées sont bien dues au module de détection.

Effets de la température

Etant donné que les changements de température affectent les potentiels d'électrode, l'écart de température entre les solutions étalons et échantillons doit être de ± 1 °C (± 2 °F). A un niveau de 10^{-3} mol/L, un écart de température de 1 °C entraîne une marge d'erreur supérieure à 1,5%. Le potentiel absolu de l'électrode de référence change lentement avec la température à cause des équilibres de solubilité dont l'électrode dépend. La pente de l'électrode varie également avec la température comme indiqué par le facteur S dans l'équation de Nernst. Les valeurs théoriques de la pente à différentes températures sont données dans la **table 7**. En cas de changement de température, l'appareil de mesure et l'électrode doivent être recalibrés.

L'électrode peut être utilisée à des températures comprises entre 0 et 40 °C, à condition que l'équilibre de température se soit produit. Pour une utilisation à des températures substantiellement différentes de la température ambiante, les étalons de calibrage doivent être à la même température que les échantillons.

Table 7 – Pente théorique en fonction des valeurs de température

Température (°C)	Pente (mV)
0	-54,20
10	-56,18
20	-58,16
25	-59,16
30	-60,15
40	-62,13

La solution de remplissage de référence électrolytique F incluse avec l'électrode, minimise les potentiels de jonction et procure une température optimale et un temps de réponse optimal. La solution de remplissage de référence électrolytique F produit un point isopotential de $3,2 \times 10^{-3}$ mol/L de nitrate. Le point isopotential est la concentration à laquelle le potentiel de l'électrode ne varie pas avec la température. Etant donné que le point isopotential de l'électrode combinée nitrate est connu, cette électrode peut être utilisée sur les appareils de mesure qui permettent une compensation automatique de la température pour les mesurages d'ISE. Si vous programmez le point isopotential et placez une sonde ATC dans l'échantillon, l'appareil de mesure règle automatiquement la pente de la courbe de calibration à chaque changement de température, ce qui donne des résultats plus précis.

Interférences

Une présence assez élevée de certains anions crée des interférences et entraîne des erreurs de mesurage. La **tablette 8** indique les niveaux de cations communs entraînant des erreurs de 10% à différentes concentrations de nitrate.

La solution suppressive d'interférences (ISS) du nitrate est recommandée pour l'élimination d'une variété d'anions perturbateurs présents dans les échantillons tels que les sols, l'eau potable, les eaux usées et les tissus végétaux. La solution suppressive d'interférences du nitrate est mélangée à un volume égal aux échantillons et étalons. Par exemple, ajoutez 50 mL d'ISS de nitrate par 50 mL d'étalon ou d'échantillon. Cette procédure assure aux échantillons et aux étalons un fond similaire et aucun facteur de correction n'est nécessaire pour la dilution.

N'utilisez pas d'ISA avec la solution suppressive d'interférences de nitrate.

Si l'électrode est exposée à de hauts niveaux d'ions perturbateurs, elle risque de dériver et d'avoir un temps de réponse plus long. Si tel est le cas, restaurez les performances normales de l'électrode en la trempant pendant une heure dans de l'eau distillée, en vidant l'ancienne solution de remplissage et en remplissant l'électrode d'une solution de remplissage fraîche, puis en trempant l'électrode pendant quelques heures dans un étalon de nitrate de 10^{-2} mol/L ou de 100 mg/L. Si le trempage ne rétablit pas les performances normales de l'électrode, reportez-vous à la section **Maintenance**

de l'électrode pour consulter les modalités de remplacement du module de détection.

Lorsque le niveau des interférences dans les échantillons est constant, il est parfois possible de mesurer le nitrate avec précision à des niveaux d'interférence supérieurs à ceux mentionnés dans la **tablelle 8**. Par exemple, le nitrate d'eau de mer peut être mesuré en utilisant de l'eau de mer synthétique.

Tablelle 8 – Interférences de l'électrode nitrate

Interférences Moles/litre	10^{-4} mol/L de nitrate	10^{-3} mol/L de nitrate	10^{-2} mol/L de nitrate
(d) ClO_4^-	1×10^{-8}	1×10^{-7}	1×10^{-6}
(b) I^-	5×10^{-7}	5×10^{-6}	5×10^{-5}
(d) ClO_3^-	5×10^{-6}	5×10^{-5}	5×10^{-4}
(b) CN^-	1×10^{-5}	1×10^{-4}	1×10^{-3}
(b) Br^-	7×10^{-5}	7×10^{-4}	7×10^{-3}
(c) NO_2^-	7×10^{-5}	7×10^{-4}	7×10^{-3}
(b) HS^-	1×10^{-4}	1×10^{-3}	1×10^{-2}
(a) HCO_3^-	1×10^{-3}	1×10^{-2}	0,1
(a) CO_3^{-2}	2×10^{-3}	2×10^{-2}	0,2
(b) Cl^-	3×10^{-3}	3×10^{-2}	0,3
(b) H_2PO_4^-	5×10^{-3}	5×10^{-2}	0,5
(b) HPO_4^{-2}	5×10^{-3}	5×10^{-2}	0,5
(b) PO_4^{-3}	5×10^{-3}	5×10^{-2}	0,5
(e) OAc^-	2×10^{-2}	0,2	2
F^-	6×10^{-2}	0,6	6
SO_4^{-2}	0,1	1,0	10

Interférences mg/L	1 mg/L de N	10 mg/L de N	100 mg/L de N
(d) ClO_4^-	7×10^{-4}	7×10^{-3}	7×10^{-2}
(b) I^-	4×10^{-2}	0,4	4
(d) ClO_3^-	0,3	3	30
(b) CN^-	0,2	2	20
(b) Br^-	4	40	400
(c) NO_2^-	2	23	230
(b) HS^-	2	23	230
(a) HCO_3^-	44	440	4400
(a) CO_3^{2-}	86	860	8600
(b) Cl^-	76	760	7600
(b) H_2PO_4^-	346	3464	34 640
(b) HPO_4^{2-}	343	3430	34 300
(b) PO_4^{3-}	339	3390	33 900
(e) OAc^-	1042	10 420	104 200
F^-	814	8140	81 400
SO_4^{2-}	6857	68 570	685 700

- (a) Le carbonate et le bicarbonate peuvent être éliminés en acidifiant l'échantillon à un pH 4,5 à l'acide sulfurique par la conversion des ions en dioxyde de carbone.
- (b) Ces interférences peuvent être minimisées par une précipitation d'argent. A cet effet, dissolvez du sulfate d'argent solide dans les échantillons.
- (c) Le nitrite peut être éliminé en ajoutant suffisamment d'acide sulfamique aux échantillons.
- (d) Ces interférences ne peuvent pas être éliminées. Convertissez le nitrate en ammoniac et mesurez les échantillons à l'aide de l'électrode ammoniac.
- Une autre méthode consiste à convertir le nitrate en nitrite avec une colonne de réduction et à mesurer les niveaux de nitrite.
- (e) De nombreux anions (carboxyliques) organiques interfèrent également avec l'électrode nitrate. Ces anions peuvent être éliminés en utilisant une solution d'ISA de 1 mol/L.

Remarque: L'utilisation de toutes les procédures mentionnées ci-dessus nécessitent un traitement similaire des étalons et des échantillons.

Principe de fonctionnement

L'électrode nitrate est composée d'un module de détection remplaçable pré-testé connecté au corps en époxy. Le module de détection contient une solution de remplissage interne liquide en contact avec une membrane polymère dotée d'un échangeur sélectif d'ions nitrate.

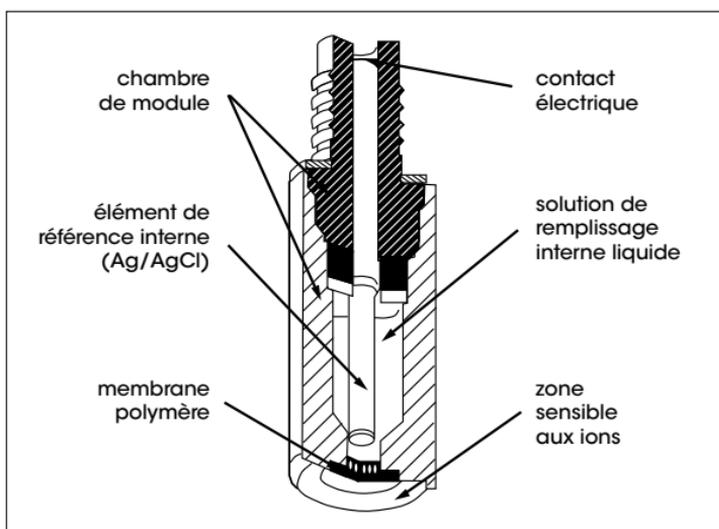


Figure 4 – Exemple d'un module de détection des ions

Lorsque le module est au contact d'une solution contenant des ions nitrate, un potentiel d'électrode se développe dans la membrane de détection. Ce potentiel qui dépend du niveau d'ions nitrate libres dans la solution est mesuré par rapport à un potentiel constant de référence sur un appareil numérique pH/mV ou sur un appareil ISE (concentration). Le potentiel mesuré correspondant au niveau d'ions nitrate de la solution est décrit par l'équation de Nernst.

$$E = E_0 + S * \log (A)$$

E = potentiel d'électrode mesuré

E₀ = potentiel de référence (une constante)

A = niveau d'activité des ions nitrate dans la solution

S = pente de l'électrode (environ -57 mV par décade)

S = (2,3 R T) / nF

R et F sont des constantes, T = température en kelvin et

n = charge ionique

Le niveau d'ions nitrate, A, représente l'activité ou la « concentration effective » des ions nitrate libres dans la solution. L'activité des ions nitrate est liée à la concentration en ions nitrate libres, C_r, par le coefficient d'activité, y.

$$A = y * C_r$$

Les coefficients d'activité ionique sont variables et dépendent largement de la force ionique totale. La force ionique d'une solution est déterminée par tous les ions présents. Elle est calculée en multipliant la concentration de chaque ion individuel par le carré de sa charge, en additionnant toutes ces valeurs, puis en divisant par deux.

$$\text{Force ionique} = 1/2 \sum (C_i Z_i^2)$$

C_i = concentration en ions i

Z_i = charge d'ions i

Σ symbolise la somme de tous les types d'ions dans la solution

Si la force ionique du fond est élevée et constante relativement à la concentration en ions détectés, le coefficient d'activité est constant et l'activité est directement proportionnelle à la concentration. L'ajusteur de force ionique (ISA) est ajouté à tous les étalons et échantillons de nitrate de façon à ce que la force ionique du fond soit élevée et constante relativement aux concentrations variables en nitrate. Pour le nitrate, l'ISA recommandé est $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. La solution suppressive d'interférences (ISS) du nitrate, solution spécifiquement conçue pour l'élimination des ions perturbateurs du nitrate est recommandée pour les échantillons contenant des ions concurrents. L'utilisation d'autres solutions est possible à condition qu'elles ne contiennent pas d'ions qui risquent d'interférer avec la réponse de l'électrode au nitrate.

Si les échantillons présentent une force ionique élevée (au-dessus de 0,1 mol/L), les étalons doivent être préparés avec une composition similaire aux échantillons.

Il y a lieu de considérer également les conditions de l'électrode de référence. Les potentiels de jonction liquide surviennent à chaque fois que deux solutions de composition différente entrent en contact. Le potentiel résulte de l'interdiffusion des ions dans les deux solutions. La diffusion des ions se produisant à différents débits, la charge de l'électrode est inégale à travers la solution et entraîne une différence de potentiel entre les deux solutions. Pour réaliser des mesurages d'électrode, il est important que ce potentiel soit le même lorsque la référence se trouve à la fois dans la solution étalon et dans la solution d'échantillon. Autrement, le changement de potentiel de jonction liquide apparaît sous forme d'erreur dans le potentiel d'électrode spécifique mesuré.

La composition de la solution de remplissage de jonction liquide constitue la variable la plus importante gérée par l'analyste. La solution de remplissage doit être équitransportante. Pour cette raison, la vitesse de diffusion des ions positifs et négatifs de la solution de remplissage dans l'échantillon doit être aussi égale que possible. Si le débit de charge positive et négative dans la solution d'échantillon est égal, il n'en résulte aucun potentiel de jonction. Les solutions de remplissage de référence perfectION™ sont conçues spécialement pour remplir toutes les conditions de l'électrode de référence.

6. Dépannage

Suivez une procédure systématique pour isoler le problème. Le système de mesurage peut être divisé en quatre composants pour faciliter le dépannage: appareil de mesure, électrode, échantillon/application et technique.

Appareil de mesure/titreur

L'appareil de mesure/titreur est le composant le plus facile à éliminer comme cause possible d'erreur. Consultez le guide d'utilisation de l'appareil de mesure/du titreur pour les consignes à suivre.

Électrode

1. Rincez l'électrode entièrement à l'eau distillée.
2. Vérifiez les performances de l'électrode en appliquant la procédure décrite dans la section **Contrôle du fonctionnement de l'électrode (pente)**.
3. Si l'électrode échoue dans cette procédure, consultez la section **Conseils de mesurage**. Nettoyez l'électrode à fond en suivant les consignes de la section **Maintenance de l'électrode**. Vidangez et remplissez l'électrode de solution de remplissage fraîche.
4. Répétez la procédure décrite à la section **Contrôle du fonctionnement de l'électrode (pente)**.
5. Si l'électrode réussit la procédure mais que les problèmes de mesurage persistent, il se peut que l'échantillon contienne des interférences ou des agents complexants ou bien encore que la technique soit erronée.
6. Avant de remplacer une électrode défectueuse, passez en revue les points mentionnés dans ce guide d'utilisation et assurez-vous de bien nettoyer l'électrode; préparez correctement l'électrode; utilisez la solution de remplissage, l'ISA ou l'ISS nitrate appropriés et les étalons; mesurez correctement les échantillons et passez en revue les points de la section **Liste de contrôle de dépannage**.

Echantillon/application

La qualité des résultats dépend en grande partie de la qualité des étalons. En cas de problème, préparez systématiquement des étalons frais. Vous éviterez peut-être ainsi des heures frustrantes de dépannage. Les erreurs peuvent provenir de la contamination des étalons préparés, de la précision de dilution, de la qualité de l'eau distillée ou d'une erreur mathématique dans le calcul des concentrations.

La meilleure méthode de préparation des étalons est la dilution en série. Reportez-vous à la section **Dilutions en série**. L'électrode et l'appareil de mesure peuvent fonctionner avec les étalons mais pas avec l'échantillon. Dans ce cas, contrôlez la composition de l'échantillon et voyez s'il y a des interférences, des incompatibilités ou des effets dus à la température. Reportez-vous aux sections **Exigences d'échantillons**, **Effets de température** et **Interférences**.

Technique

Si le problème persiste, revoyez les procédures d'utilisation. Consultez les sections calibrage et mesurage pour vous assurer que vous avez bien suivi la technique appropriée. Vérifiez que la concentration prévue de l'ion d'intérêt figure bien dans les limites de détection de l'électrode.

Vérifiez que la méthode d'analyse est compatible avec votre échantillon. Il peut arriver que le calibrage direct ne soit pas la méthode de choix. En présence d'une grande quantité d'agents complexants, l'**Addition connue** peut s'avérer être la meilleure méthode. Si vous travaillez avec des échantillons bas niveau, suivez la procédure de la section **Calibrage bas niveau**.

Liste de contrôle de dépannage

- Aucune solution de remplissage de référence ajoutée – remplissez l'électrode jusqu'à l'orifice de remplissage avec la solution de remplissage. Reportez-vous à la section **Préparation de l'électrode** pour plus de détails.
- Solution de remplissage de référence utilisée incorrecte – reportez-vous à la section **Préparation de l'électrode** pour vérifier si la bonne solution de remplissage de l'électrode a été utilisée.
- La jonction de l'électrode est sèche – appuyez sur le capuchon pour laisser s'échapper quelques gouttes de solution de remplissage de l'électrode.
- L'électrode est colmatée ou sale – reportez-vous à la section **Maintenance de l'électrode** pour consulter les instructions de nettoyage et de rinçage.
- Module de détection installé incorrectement, sale ou défectueux – Reportez-vous à la section **Préparation de l'électrode** et vérifiez que l'électrode a été montée correctement. Reportez-vous à la section **Maintenance de l'électrode** pour consulter les instructions relatives à l'installation d'un nouveau module de détection.
- Étalons contaminés ou incorrects – préparez des étalons frais. Reportez-vous aux sections **Dilutions en série**, **Conseils de mesurage** et **Techniques analytiques**.
- ISA inutilisé ou utilisé incorrectement – l'ISA doit être ajouté à tous les étalons et échantillons. Reportez-vous à la section **Équipement requis** pour obtenir des informations sur l'ISA.
- Présence d'interférences – utilisez la solution suppressive d'interférences (ISS) au lieu de l'ISA.
- Échantillons et étalons à température différente – laissez le temps aux solutions d'être à température égale.
- Présence de bulles d'air dans la membrane de détection – éliminez les bulles d'air en immergeant à nouveau l'électrode dans la solution.
- Raccordement incorrect de l'électrode à l'appareil de mesure/au titreur – débranchez et reconnectez l'électrode à l'appareil de mesure/au titreur. Mise à la masse incorrecte de

l'appareil de mesure/du titreur ou de l'agitateur – Vérifiez la mise à la masse de l'appareil de mesure/du titreur.

- Présence d'électricité statique – essuyez les pièces en plastique de l'appareil de mesure ou du titreur avec une solution détergente.
- Appareil de mesure/titreur défectueux – contrôlez le fonctionnement de l'appareil de mesure ou du titreur. Voir le guide d'utilisation de l'appareil de mesure/du titreur.

7. Références de commande

Pièces	N° de commande
Electrode combinée Nitrate avec connecteur BNC perfectION™ comb NO ₃ ⁻ :	51344727
Electrode combinée Nitrate avec connecteur Lemo perfectION™ comb NO ₃ ⁻ :	51344827
Module de détection nitrate perfectION™:	51344852
Ion Electrolyte F:	51344755
Solution étalon de nitrate 1000 mg/L:	51344779
ISA de nitrate:	51344763
Solution suppressive d'interférences de nitrate :	51344764
Cône démontable:	00022986

8. Spécifications de l'électrode

Type de membrane

Polymère

Plage de concentration

7×10^{-6} mol/L à 1 mol/L

0,1 mg/L à 14 000 mg/L de nitrate N

Plage de pH

pH 2,5 à 11

Les mesurages bas niveau peuvent être influencés par des interférences d'ions hydrogène ou hydroxyde.

Plage de température

0 à 40 °C

Résistance de l'électrode

0,1 à 5 M Ω

Reproductibilité

$\pm 2\%$

Taille minimum d'échantillon

5 mL dans un bécher de 50 mL

Taille

Diamètre du corps: 13 mm

Longueur du corps: 110 mm

Diamètre du capuchon: 16 mm

Longueur du câble: 1,2 m

* Spécifications sous réserve de modifications sans préavis

www.mt.com

For more information

Mettler-Toledo AG

Analytical

Sonnenbergstrasse 74

CH-8603 Schwerzenbach

Switzerland

Phone ++41 (0)44 806 77 11

Fax ++41 (0)44 806 73 50

Internet: www.mt.com

Subject to technical changes

©04/2011 Mettler-Toledo AG

Printed in Switzerland 1001/2.12

ME-51710849