

perfectION™

Electrode combinée Calcium

Mesure des ions réussie



METTLER TOLEDO

Table des matières

1. Introduction	1
<hr/>	
2. Equipement requis	3
<hr/>	
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	7
Entreposage et maintenance de l'électrode	9
Dilutions en série	11
<hr/>	
4. Techniques analytiques	12
Technique de calibrage direct	14
Technique de calibrage direct de petit volume	18
Technique de calibrage bas niveau	21
Technique de l'addition connue	23
Technique de titrage de calcium	30
<hr/>	
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
Complexation et Précipitation	35
Interférences	36
Effets du pH	37
Principe de fonctionnement	38
<hr/>	
6. Dépannage	40
Liste de contrôle de dépannage	42
<hr/>	
7. Références de commande	43
<hr/>	
8. Spécifications de l'électrode	45
<hr/>	

Introduction

Equipement requis

Configuration de l'électrode et du mesurage

Techniques analytiques

Caractéristiques de l'électrode

Dépannage

Références de commande

Spécifications de l'électrode

1. Introduction

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

Electrode combinée Calcium 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 combinée Calcium perfectION™ dispose d'un connecteur BNC (n° commande 51344703) et d'un connecteur Lemo (n° commande 51344803) pour les titrateurs METTLER TOLEDO.

2. Equipement requis

1. Appareil de mesure ISE METTLER TOLEDO comme l'appareil de paillasse SevenMulti™ ou l'appareil portable SevenGo pro™ ou encore un titreur METTLER TOLEDO tels les titresseurs 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 sélective combinée d'ions perfectION™
3. Agitateur
4. Ballons volumétriques, cylindres gradués, béchers et pipettes. L'analyse du calcium de bas niveau requiert du matériel de laboratoire en plastique.
5. Eau distillée ou désionisée
6. Solution de remplissage de référence électrolytique A (n° commande 51344750)
7. Solution étalon de calcium 1000 mg/L (n° commande 51344771)
8. Ajusteur de force ionique (ISA) pour calcium (n° commande 51344761), procure une force ionique du fond constante pour les échantillons et les étalons.

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 réassemblez 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 A de référence et relevez le goulot à bascule en position verticale. Insérez le goulot dans l'orifice de remplis-

sage 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 calcium 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 quotidienne-ment 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.

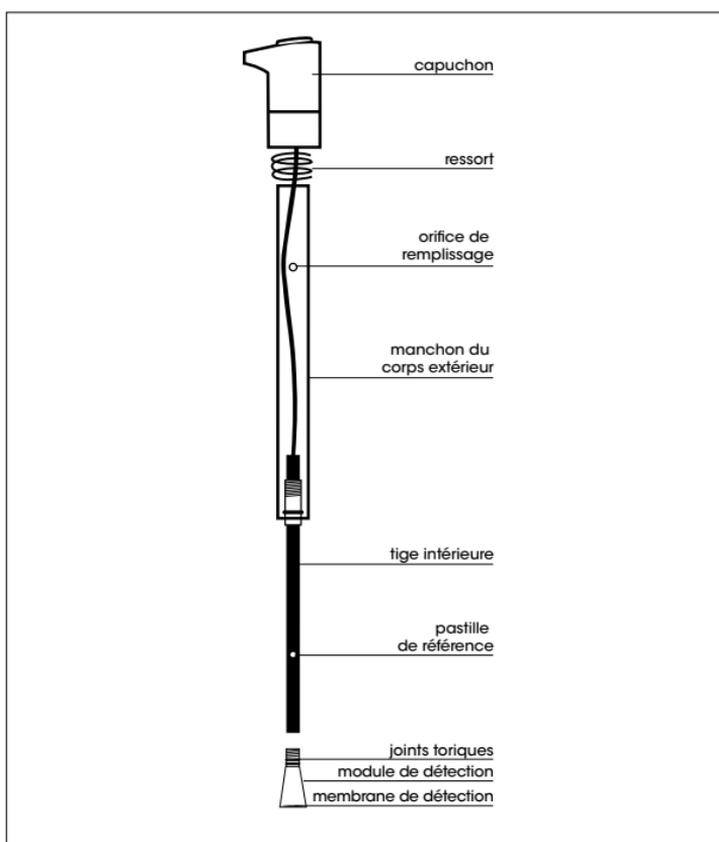


Figure 1 – Electrode combinée Calcium perfectION™

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.

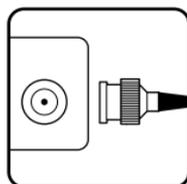
Ce procédé mesure la pente de l'électrode. La pente est définie comme le changement en millivolts observé à chaque changement décuple de la concentration. La valeur de pente constitue le meilleur moyen pour contrôler le fonctionnement de l'électrode.

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

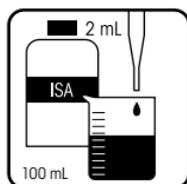
Préparation de l'électrode.



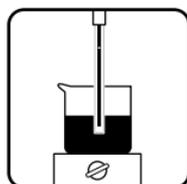
-
2. Connectez l'électrode à un appareil de mesure en mode mV. Réglez l'appareil de mesure en mode mV.



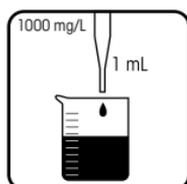
-
3. Ajoutez 100 mL d'eau distillée et 2 mL d'ISA dans un bécher de 150 mL. Agitez bien la solution.



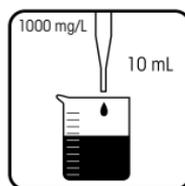
-
4. Rincez l'électrode à l'eau distillée et placez-la dans la solution préparée à l'étape 3.



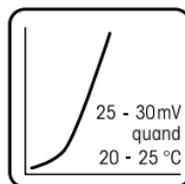
-
5. Sélectionnez un étalon de calcium de 0,1 mol/L ou de 1000 mg/L. Pipetez 1 mL d'étalon dans le bécher et agitez bien la solution. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez le potentiel d'électrode en mV.



6. Pipetez 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 25 à 30 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 calcium de 10^{-3} mol/L augmentera la marge d'erreur à environ 1,2%.

Aucun échantillon ne doit présenter d'interférence. Voir la section **Interférences** pour consulter la liste des interférences possibles.

Dans toutes les procédures analytiques, l'ISA doit être ajouté à tous les échantillons et les étalons avant les mesures.

Conseils de mesurage

La concentration en calcium 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 de calcium

mol/L	mg/L de Ca^{2+}	mg/L de CaCO_3
1,0	40080	100089
10^{-1}	4008	10008,9
10^{-2}	400,8	1000,89
10^{-3}	40,1	100,089
10^{-4}	4,0	10,0089

- 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 calcium dans un étalon de calcium 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 et pour une période allant jusqu'à 3 jours, entreposez l'électrode calcium dans un étalon de calcium de 10^{-2} 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 de l'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 calcium dans le flacon de verre jusqu'à sa réutilisation. Séchez légèrement l'intérieur de la tige intérieure et la zone du joint torique, réassemblez la poignée d'électrode sans le module et entreposez-la bien sèche.

Remplacement du module de détection du calcium

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 six 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 calcium (n° commande 51344850) et reportez-vous à la section **Préparation de l'électrode** pour obtenir des instructions détaillées d'assemblage de l'électrode.

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 jusqu'à vidange complète de la solution de remplissage.
2. Remplissez la chambre de référence à l'eau distillée et vidangez. 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.

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 calcium de 100 mg/L** – Pipetez 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** – Pipetez 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** – Pipetez 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 calcium de 100 mg/L à partir d'un étalon de calcium de 4008 mg/L:

C_1 = 4008 mg/L de calcium

V_1 = inconnu

C_2 = 100 mg/L de calcium

V_2 = 100 mL

$4008 \text{ mg/L} * V_1 = 100 \text{ mg/L} * 100 \text{ mL}$

$V_1 = (100 \text{ mg/L} * 100 \text{ mL}) / 4008 \text{ mg/L} = 2,5 \text{ mL}$

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 prévue de l'échantillon est inférieure à 0,4 mg/L ou à 10^{-5} mol/L de calcium. 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 excès (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.

Les **titrages** sont des techniques analytiques quantitatives servant à mesurer la concentration d'une espèce par l'addition incrémentale d'un réactif (solution titrée) qui réagit à l'espèce de l'échantillon. Les électrodes de détection peuvent être utili-

sées pour déterminer le point d'équivalence de titrage. Les électrodes ioniques sélectives sont utiles pour la détection de points d'équivalence car elles ne sont pas affectées par la couleur des échantillons ni par leur turbidité. Les titrages sont environ 10 fois plus précis que les calibrages directs.

	Direct	Petit volume direct	Bas niveau	Addition connue	Titrage
[Ca ²⁺] < 0,4 mg/L			✓		
[Ca ²⁺] > 0,4 mg/L	✓			✓	✓
[Ca ²⁺] > 1,0 mg/L		✓			
Précision accrue					✓
Echantillonnage occasionnel				✓	
Petit volume d'échantillon		✓		✓	
Grand nombre d'échantillons	✓		✓	✓	
Usage chimique réduit		✓			
Mesurage du champ		✓			
Force ionique supérieure à 0,1 M	✓			✓	

Technique de calibrage direct

Courbe type du calibrage direct

La procédure de calibrage direct établit une courbe de calibrage 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 calibrage. Dans les régions non-linéaires, plus de points sont nécessaires. Ces procédures de calibrage 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.

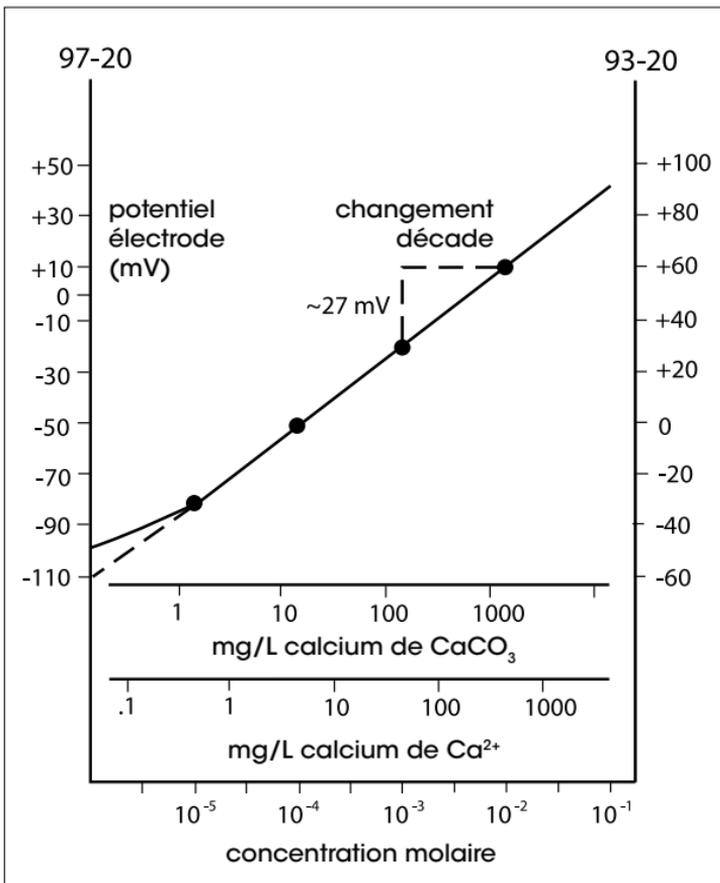


Figure 2 – Courbe type du calibrage direct

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 0,4 mg/L ou à 10^{-5} mol/L de calcium. 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.
- 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 de l'électrode**.
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 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 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 25 et 30 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.

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 des informations plus 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.

Technique de calibrage direct de petit volume

Profitez des fonctions de conception spéciale disponibles avec l'électrode combinée Calcium 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 de calibrage direct modifiée. Un volume moindre de solution requise réduit d'autant l'utilisation chimique des étalons de calcium et d'ISA. La concentration de tous les échantillons doit être supérieure à 1 mg/L ou à 10^{-4} mol/L de calcium. 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.
- Conservez toujours un rapport étalon/échantillon-ISA égal à 50:1.
- 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 25 et 30 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.

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. A l'aide de la courbe de calibrage préparée à l'étape 6, déterminez 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.

Technique de calibrage bas niveau

Ces procédures sont prévues pour des solutions dont la concentration en calcium est inférieure à 0,4 mg/L de calcium (10^{-5} mol/L de calcium). Pour les solutions à faible concentration en calcium 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.
- Utilisez du matériel de laboratoire en plastique pour tous les mesurages de calcium 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 pipetant 25 mL de l'ISA 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.
4. Sélectionnez une solution étalon. Utilisez soit 10 mg/L de calcium comme étalon CaCO_3 ou un étalon de calcium de 10^{-4} mol/L CaCl_2 .

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 calcium de 10 mg/L ou 10^{-4} mol/L dans le bécher en suivant les étapes décrites dans la **tablette 2**. 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 2 – 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	Concentration mol/L
1	1 mL	0,1 mL	0,01	$1,0 \times 10^{-7}$
2	1 mL	0,1 mL	0,02	$2,0 \times 10^{-7}$
3	1 mL	0,2 mL	0,04	$3,9 \times 10^{-7}$
4	1 mL	0,2 mL	0,06	$6,0 \times 10^{-7}$
5	1 mL	0,4 mL	0,10	$9,8 \times 10^{-7}$
6	2 mL	2,0 mL	0,29	$2,9 \times 10^{-6}$
7	2 mL	2,0 mL	0,47	$4,7 \times 10^{-6}$

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 0,4 mg/L ou de 10^{-5} mol/L de calcium) 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.

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 calcium de l'échantillon lorsqu'elle est ajoutée à la solution d'échantillon. Reportez-vous aux indications de la **tablelle 3**.
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.

Tablelle 3 – 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. Pipetez 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, enregistrez la valeur mV instantanée.
4. Pipetez 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. Soustrayez la première valeur de la seconde pour calculer ΔE .
6. Utilisez la **tabelle 5** 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 **tabelle 5**

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 **tabelle 5**

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 4** 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 4 – 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)	102
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	28,2
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 5 – 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			
	28,6	29,1	29,6	30,1
2,5	0,2917	0,2957	0,2996	0,3035
2,6	0,2827	0,2867	0,2906	0,2944
2,7	0,2742	0,2781	0,2820	0,2858
2,8	0,2662	0,2700	0,2738	0,2775
2,9	0,2585	0,2623	0,2660	0,2697
3,0	0,2512	0,2550	0,2586	0,2623
3,1	0,2443	0,2480	0,2516	0,2552
3,2	0,2377	0,2413	0,2449	0,2484
3,3	0,2314	0,2349	0,2384	0,2419
3,4	0,2253	0,2288	0,2323	0,2357
3,5	0,2196	0,2230	0,2264	0,2298
3,6	0,2140	0,2174	0,2208	0,2241
3,7	0,2087	0,2121	0,2154	0,2187
3,8	0,2037	0,2070	0,2102	0,2135
3,9	0,1988	0,2020	0,2052	0,2084
4,0	0,1941	0,1973	0,2005	0,2036
4,1	0,1896	0,1927	0,1959	0,1990
4,2	0,1852	0,1884	0,1914	0,1945
4,3	0,1811	0,1841	0,1872	0,1902
4,4	0,1770	0,1801	0,1831	0,1861
4,5	0,1732	0,1762	0,1791	0,1821
4,6	0,1694	0,1724	0,1753	0,1782
4,7	0,1658	0,1687	0,1716	0,1745
4,8	0,1623	0,1652	0,1680	0,1709
4,9	0,1590	0,1618	0,1646	0,1674
5,0	0,1557	0,1585	0,1613	0,1640
5,1	0,1525	0,1553	0,1580	0,1608
5,2	0,1495	0,1522	0,1549	0,1576
5,3	0,1465	0,1492	0,1519	0,1546
5,4	0,1437	0,1463	0,1490	0,1516
5,5	0,1409	0,1435	0,1461	0,1487
5,6	0,1382	0,1408	0,1434	0,1459
5,7	0,1356	0,1382	0,1407	0,1432
5,8	0,1331	0,1356	0,1381	0,1406
5,9	0,1306	0,1331	0,1356	0,1381
6,0	0,1282	0,1307	0,1331	0,1356
6,1	0,1259	0,1283	0,1308	0,1332
6,2	0,1236	0,1260	0,1284	0,1308
6,3	0,1214	0,1238	0,1262	0,1285
6,4	0,1193	0,1217	0,1240	0,1263
6,5	0,1172	0,1195	0,1219	0,1242
6,6	0,1152	0,1175	0,1198	0,1221
6,7	0,1132	0,1155	0,1178	0,1200
6,8	0,1113	0,1136	0,1158	0,1180
6,9	0,1094	0,1117	0,1139	0,1161
7,0	0,1076	0,1098	0,1120	0,1142
7,1	0,1058	0,1080	0,1102	0,1123
7,2	0,1041	0,1063	0,1084	0,1105
7,3	0,1024	0,1045	0,1067	0,1088
7,4	0,1008	0,1029	0,1050	0,1071

ΔE	Rapport concentration Q			
	28,6	29,1	29,6	30,1
7,5	0,0992	0,1012	0,1033	0,1054
7,8	0,0946	0,0966	0,0986	0,1006
8,0	0,0917	0,0936	0,0956	0,0976
8,3	0,0876	0,0895	0,0914	0,0933
8,5	0,0850	0,0869	0,0887	0,0906
8,8	0,0813	0,0831	0,0849	0,0868
9,0	0,0790	0,0808	0,0825	0,0843
9,3	0,0757	0,0774	0,0791	0,0809
9,5	0,0736	0,0753	0,0770	0,0787
9,8	0,0706	0,0722	0,0739	0,0755
10,0	0,0687	0,0703	0,0719	0,0735
10,3	0,0660	0,0675	0,0691	0,0707
10,5	0,0642	0,0658	0,0673	0,0689
10,8	0,0617	0,0633	0,0648	0,0663
11,0	0,0602	0,0617	0,0631	0,0646
11,3	0,0579	0,0593	0,0608	0,0623
11,5	0,0564	0,0579	0,0593	0,0607
11,8	0,0544	0,0558	0,0572	0,0585
12,0	0,0530	0,0544	0,0558	0,0572
12,3	0,0511	0,0525	0,0538	0,0551
12,5	0,0499	0,0512	0,0525	0,0539
12,8	0,0481	0,0494	0,0507	0,0520
13,0	0,0470	0,0483	0,0495	0,0508
13,3	0,0454	0,0466	0,0478	0,0491
13,5	0,0443	0,0455	0,0468	0,0480
13,8	0,0428	0,0440	0,0452	0,0464
14,0	0,0419	0,0430	0,0442	0,0454
14,3	0,0404	0,0416	0,0427	0,0439
14,5	0,0395	0,0407	0,0418	0,0429
14,8	0,0382	0,0393	0,0404	0,0416
15,0	0,0374	0,0385	0,0396	0,0407
15,5	0,0354	0,0365	0,0375	0,0386
16,0	0,0335	0,0345	0,0356	0,0366
16,5	0,0318	0,0328	0,0337	0,0347
17,0	0,0302	0,0311	0,0320	0,0330
17,5	0,0286	0,0295	0,0305	0,0314
18,0	0,0272	0,0281	0,0290	0,0298
18,5	0,0258	0,0267	0,0275	0,0284
19,0	0,0246	0,0254	0,0262	0,0270
19,5	0,0234	0,0242	0,0250	0,0258
20,0	0,0223	0,0230	0,0238	0,0246
20,5	0,0212	0,0219	0,0227	0,0234
21,0	0,0202	0,0209	0,0216	0,0224
21,5	0,0192	0,0199	0,0206	0,0213
22,0	0,0183	0,0190	0,0197	0,0204
22,5	0,0175	0,0181	0,0188	0,0195
23,0	0,0167	0,0173	0,0179	0,0186
23,5	0,0159	0,0165	0,0171	0,0178
24,0	0,0152	0,0158	0,0164	0,0170
24,5	0,0145	0,0151	0,0157	0,0162

ΔE	Rapport concentration Q			
	28,6	29,1	29,6	30,1
25,0	0,0139	0,0144	0,0150	0,0155
25,5	0,0132	0,0138	0,0143	0,0149
26,0	0,0126	0,0132	0,0137	0,0142
26,5	0,0121	0,0126	0,0131	0,0136
27,0	0,0116	0,0120	0,0125	0,0131
27,5	0,0110	0,0115	0,0120	0,0125
28,0	0,0106	0,0110	0,0115	0,0120
28,5	0,0101	0,0106	0,0110	0,0115
29,0	0,0097	0,0101	0,0105	0,0110
29,5	0,0093	0,0097	0,0101	0,0105
30,5	0,0085	0,0089	0,0093	0,0097
31,5	0,0078	0,0081	0,0085	0,0089
32,0	0,0074	0,0078	0,0082	0,0085
32,5	0,0071	0,0075	0,0078	0,0082
33,0	0,0068	0,0072	0,0075	0,0079
33,5	0,0065	0,0069	0,0072	0,0076
34,0	0,0063	0,0066	0,0069	0,0072
34,5	0,0060	0,0063	0,0066	0,0070
35,0	0,0058	0,0061	0,0064	0,0067
35,5	0,0055	0,0058	0,0061	0,0064
36,0	0,0053	0,0056	0,0059	0,0062
36,5	0,0051	0,0053	0,0056	0,0059
37,0	0,0049	0,0051	0,0054	0,0057
37,5	0,0047	0,0049	0,0052	0,0055
38,0	0,0045	0,0047	0,0050	0,0052
38,5	0,0043	0,0045	0,0048	0,0050
39,0	0,0041	0,0043	0,0046	0,0048
39,5	0,0039	0,0042	0,0044	0,0046
40,0	0,0038	0,0040	0,0042	0,0045
40,5	0,0036	0,0038	0,0041	0,0043
41,0	0,0035	0,0037	0,0039	0,0041
41,5	0,0033	0,0035	0,0037	0,0040
42,0	0,0032	0,0034	0,0036	0,0038
42,5	0,0031	0,0033	0,0035	0,0037
43,0	0,0029	0,0031	0,0033	0,0035
43,5	0,0028	0,0030	0,0032	0,0034
44,0	0,0027	0,0029	0,0031	0,0032
44,5	0,0026	0,0028	0,0029	0,0031
45,0	0,0025	0,0027	0,0028	0,0030
45,5	0,0024	0,0026	0,0027	0,0029
46,0	0,0023	0,0024	0,0026	0,0028
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

Technique de titrage du calcium

L'électrode calcium constitue un détecteur de point d'équivalence extrêmement sensible pour les titrages d'échantillons de calcium à l'EDTA. Une technique minutieuse permet de réaliser des titrages précis à $\pm 0,1\%$ près de la concentration totale en ions calcium de l'échantillon.

L'EDTA complexe d'autres cations en dehors des ions calcium. Les interférences d'autres ions dont les complexes EDTA sont stables uniquement à un certain pH, peuvent être éliminées en réalisant le titrage des ions calcium à un pH d'environ 10 mais non supérieur à 11 (ajusté à l'ammoniac). Dans de nombreux cas, d'autres interférences peuvent être éliminées par le bon choix du pH de l'échantillon et en ajoutant des agents masquants à la solution de l'échantillon. Une liste exhaustive des méthodes est donnée dans le Handbook of Analytical Chemistry, L. Meites, (ed.) McGraw Hill Book Co., New York, (1st edit.), pp. 3-76, 3-225.

Configuration du titrage de calcium

1. Préparez l'électrode comme décrit à la section **Préparation des électrodes**.
2. Connectez l'électrode à l'entrée du capteur mV du titreur.
3. Préparez 1 mol/L de solution-mère en ajoutant 38.0 g d'EDTA Na₄ de qualité réactif dans un ballon volumétrique. Dissolvez les solides dans environ 75 mL d'eau distillée, puis diluez jusqu'au repère à l'eau distillée.
4. Préparez une solution titrée EDTA 10 à 20 fois plus concentrée que l'échantillon en diluant la solution-mère d'EDTA de 1 mol/L. Pour obtenir une bonne rupture du point d'équivalence, la concentration de l'échantillon en calcium total doit être au moins égale à 10^{-3} mol/L.

Procédure de titrage du calcium

1. Placez 100 mL de l'échantillon dans un bécher de 150 mL et ajustez le pH de l'échantillon à 10 en utilisant de l'ammoniac. Placez l'électrode dans l'échantillon et agitez bien la solution.
2. Réalisez un titrage au point d'équivalence en utilisant un modèle de méthode de titrage au point d'équivalence standard disponible sur les titrateurs Tx Excellence et G20 Compact. Le point d'équivalence du titrage correspond au point de la plus grande pente (point d'inflexion). **Voir Figure 3.**
3. La concentration de la solution d'échantillon avant dilution est calculée à l'aide de l'équation suivante:

$$R \text{ (mol/L)} = Q \cdot C / m$$

$$Q = \text{VEQ} \cdot c \cdot \text{TITRE}$$

$$\text{VEQ} = \text{Volume au point d'équivalence}$$

$$c = \text{concentration de consigne du réactif EDTA}$$

$$\text{TITRE} = \text{Titre du réactif EDTA}$$

$$C = 1/z, z = 1 \text{ (nombre d'équivalents du réactif EDTA)}$$

$$m = \text{volume de la solution d'échantillon}$$

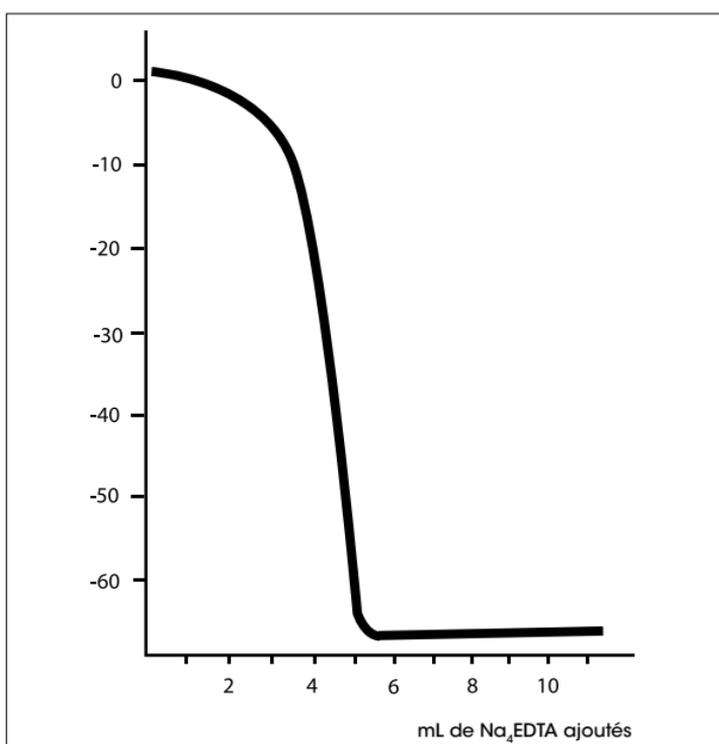


Figure 3 – Titration typique de 100 mL de 5×10^{-3} mol/L CaCl_2 avec 0,1 mol/L de Na_4EDTA lorsque le pH est ajusté à 10 à l'ammoniac

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 25 à 30 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.

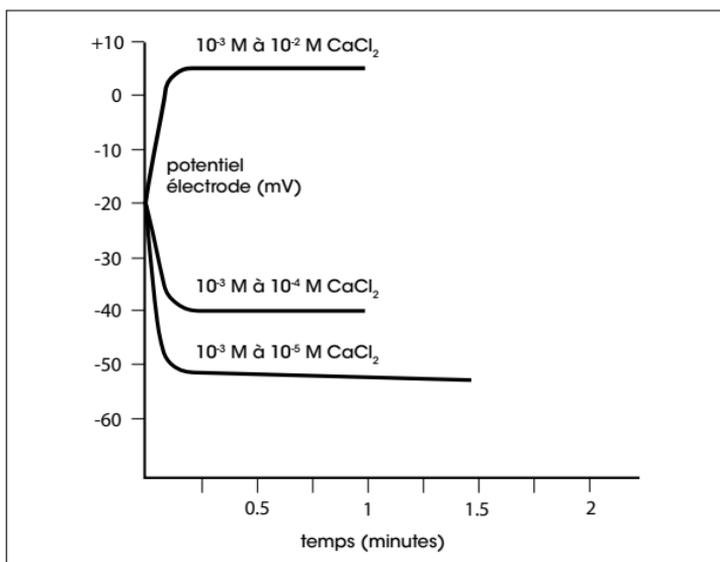


Figure 4 – Réponse type de l'électrode à la concentration en CaCl_2

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 $\pm 4\%$.

Limites de détection

Dans les solutions de chlorure de calcium pures, 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 4** indique la réponse théorique à des bas niveaux de chlorure de calcium en comparaison avec la réponse réelle. Si les mesurages de calcium sont réalisés à moins de 10^{-5} mol/L (0,4 mg/L de Ca^{2+}), une procédure de mesure bas niveau est recommandée.

Durée de vie de l'électrode

Un module de détection est censé durer environ six 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 des erreurs supérieures à 1,2%.

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 6**. 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 6 – Pente théorique en fonction des valeurs de température

Température (°C)	Pente (mV)
0	27,1
10	28,1
20	29,1
25	29,6
30	30,1
40	31,1

La solution de remplissage de référence électrolytique A 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 A produit un point isopotential de $2,7 \times 10^{-2}$ mol/L de calcium. 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 Calcium 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 calibrage à chaque changement de température, ce qui donne des résultats plus précis.

Complexation et Précipitation

L'électrode répond aux ions calcium libres de la solution et non aux ions calcium liés ou complexés. Certains composés de calcium sont relativement insolubles. Parmi eux on trouve (dans l'ordre décroissant d'insolubilité) l'oxalate, le carbonate, le fluorure, le phosphate et le sulfate de calcium. Par exemple dans une solution de 40 mg/L de calcium, 10 mg/L de fluorure suffiront à précipiter une partie du calcium en fluorure de calcium. La présence d'environ 650 mg/L de sulfate entraînerait la précipitation du calcium à des concentrations environ supérieures à 400 mg/L. Ces solubilités sont affectées par le pH, la solubilité augmentant dans les solutions plus acides. La précipitation de carbonate de calcium peut être évitée complètement en opérant à des niveaux de pH inférieurs à 7 et en maintenant la concentration totale de carbonate et bicarbonate à un niveau inférieur à 3×10^{-3} mol/L (280 mg/L).

Le calcium forme des complexes solubles avec certaines espèces inorganiques comme l'hydroxyde, le bicarbonate et les polyphosphates. Il forme également des complexes avec certains anions organiques comme le citrate, le tartrate et l'EDTA. Le degré de complexation augmente avec l'augmentation de la concentration en calcium et avec un pH plus alcalin et varie en fonction de la force ionique de l'échantillon. Le mesurage de concentration totale de calcium en présence d'agents complexants peut souvent être réalisé en ajoutant une grande quantité d'agent complexant, puis en mesurant en utilisant l'addition connue.

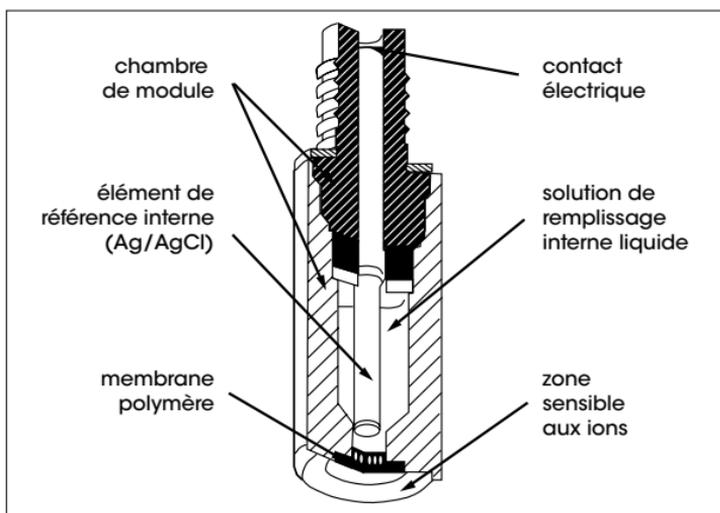


Figure 5 – Exemple d'un module de détection des ions

Interférences

Une présence assez élevée de cations crée des interférences et entraîne des erreurs de mesurage. La **tablette 7** indique les niveaux de cations communs entraînant des erreurs de 10% à différentes concentrations de calcium.

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. Lorsque c'est le cas, trempez l'électrode pendant une heure dans de l'eau distillée, puis pendant quelques heures dans un étalon de calcium de 10^{-2} mol/L ou de 100 mg/L, pour rétablir les performances normales de l'électrode. Si le trempage ne rétablit pas les performances normales de l'électrode, reportez-vous à la section **Maintenance de l'électrode**.

Lorsque le niveau des interférences dans les échantillons est constant, il est parfois possible de mesurer le calcium avec précision à des niveaux d'interférence supérieurs à ceux mentionnés dans la **tablette 7**. Par exemple, le calcium d'eau de mer peut être mesuré en utilisant de l'eau de mer synthétique pour le calibrage.

Tablette 7 – Interférences de l'électrode calcium

Interférences mol/L	10^{-4} mol/L Ca^{+2}	10^{-3} mol/L Ca^{+2}	10^{-2} mol/L Ca^{+2}
Pb²⁺	$1,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$
Hg²⁺	$4,0 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-2}$
H⁺	$4,0 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-2}$
Sr²⁺	$6,0 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-2}$
Fe²⁺	$2,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-2}$	0,2
Cu²⁺	$4,0 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-2}$	0,4
Ni²⁺	$5,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-2}$	0,5
NH⁴⁺	$2,0 \times 10^{-2}$	0,2	2,0
Na⁺	$2,0 \times 10^{-2}$	0,2	2,0
Tris⁺ *	$3,0 \times 10^{-2}$	0,3	3,0
Li⁺	$3,0 \times 10^{-2}$	0,3	3,0
K⁺	$4,0 \times 10^{-2}$	0,4	4,0
Ba²⁺	$7,0 \times 10^{-2}$	0,7	7,0
Zn²⁺	0,1	1,0	10
Mg²⁺	0,1	1,0	10

* Tris est le cation de tris(hydroxyméthyl) aminométhane.

Interférences mg/L	1 mg/L de CaCO₃	10 mg/L de CaCO₃	100 mg/L de CaCO₃
Pb²⁺	0,2	2	20
Hg²⁺	80	800	8000
H⁺	3,4 pH	2,4 pH	1,4 pH
Sr²⁺	52	520	5200
Fe²⁺	111	1110	11100
Cu²⁺	254	2540	25400
Ni²⁺	294	2940	29400
NH⁴⁺	340	3400	34000
Na⁺	460	4600	46000
Tris⁺ *	3630	36300	363000
Li⁺	208	2080	20800
K⁺	1564	15640	156400
Ba²⁺	9614	96140	961400
Zn²⁺	6537	65370	653700
Mg²⁺	2430	24300	243000

* Tris est le cation de tris(hydroxyméthyl) aminométhane

Effets du pH

Bien que l'électrode soit utilisable sur une large plage de pH, les ions hydrogène interfèrent avec les mesurages de bas niveaux des ions calcium. Reportez-vous à la **tablette 7** pour déterminer le pH minimum auquel il est possible d'effectuer des mesurages de calcium bas niveau avec une marge d'erreur due à l'interférence des ions hydrogène ne dépassant pas 10%.

A pH élevé, la quantité d'ions hydroxyde suffit pour former un précipité avec une partie des ions calcium. Cette réaction réduit le niveau des ions calcium libres de l'échantillon. L'électrode ne répondant qu'aux ions calcium libres ou liés, elle ne détecte pas la part de calcium de l'échantillon précipité par les ions hydroxyde. La précipitation peut être évitée en ajustant le pH des échantillons et des étalons à un niveau inférieur au pH 11 avec 1 mol/L de HCl si nécessaire.

Principe de fonctionnement

L'électrode calcium 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 calcium. Lorsque le module est au contact d'une solution contenant des ions calcium, un potentiel d'électrode se développe dans la membrane de détection. Ce potentiel qui dépend du niveau d'ions calcium 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 calcium 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 ionique calcium dans la solution

S = pente de l'électrode (environ 28 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 calcium, A, représente l'activité ou la « concentration effective » des ions calcium libres dans la solution.

L'activité des ions calcium est associée à la concentration en ions calcium libres, C_i, par le coefficient d'activité, γ.

$$A = \gamma * C_i$$

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

∑ 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 calcium de façon à ce que la force ionique du fond soit élevée et constante relativement aux concentrations variables de calcium. Pour le calcium, l'ISA recommandé est NaCl. 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 calcium.

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 ne peut résulter 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 ou le titreur est le composant le plus facile à éliminer comme source 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 et les étalons appropriés; 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 **Dilution 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**, **Interférences** et **Effets du pH**.

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 quelle solution de remplissage de l'électrode est correcte.
- 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 **Main-tenance de l'électrode** pour consulter les instructions de nettoyage.
- La membrane de détection est sale ou dépolie – reportez-vous à la section Maintenance des électrodes pour consulter les instructions de nettoyage.
- Étalons contaminés ou incorrects – préparez des étalons frais. Reportez-vous aux sections **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.
- 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.
- L'électrode n'est pas raccordée correctement à l'appareil de mesure/ au titreur – débranchez et reconnectez l'électrode à l'appareil de mesure.
- La mise à la masse de l'appareil de mesure/du titreur ou de la plaque d'agitation n'est pas correcte – Contrôlez l'appareil de mesure/le titreur et la plaque d'agitation et rectifiez la mise à la masse.
- 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 Calcium avec connecteur BNC perfectION™ comb Ca ²⁺ :	51344703
Electrode combinée Calcium avec connecteur Lemo perfectION™ comb Ca ²⁺ Lemo:	51344803
Module de détection calcium perfectION™:	51344850
Ion Electrolyte A:	51344750
Solution étalon calcium 1000 mg/L:	51344771
ISA calcium:	51344761
Cône démontable:	00022986

8. Spécifications de l'électrode

Type de membrane

Polymère

Plage de concentration

5×10^{-7} mol/L à 1 mol/L

0,02 mg/L à 40 100 mg/L de Ca^{+2} ou

0,05 à 100 000 mg/L de CaCO_3

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 4 M Ω

Reproductibilité

$\pm 4\%$

Taille minimum d'échantillon

5 mL dans un bécher de 50 mL

Taille

Diamètre du corps: 13 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-51710842