

perfectION™

Electrode combinée Argent/Sulfure

Mesure des ions réussie



METTLER TOLEDO

Table des matières

1. Introduction	1
2. Equipement requis	2
3. Configuration de l'électrode et du mesurage	5
Préparation de l'électrode	5
Contrôle du fonctionnement de l'électrode (pente)	7
Exigences d'échantillons	8
Conseils de mesurage	9
Entreposage et maintenance de l'électrode	11
Dilutions en série	14
4. Techniques analytiques	16
Procédures analytiques Argent	18
Calibrage direct	18
Mesurages bas niveau	22
Addition connue	25
Titrage du chlorure bas niveau	31
Méthode d'indication de cyanure bas niveau	33
Procédures analytiques Sulfure	37
Calibrage direct	37
Titrage du sulfure	41
Soustraction d'analyte	43
5. Caractéristiques de l'électrode	47
Réponse de l'électrode	47
Reproductibilité	48
Effets de la température	48
Interférences	49
Effets du pH	50
Complexation	50
Principe de fonctionnement	51
6. Dépannage	53
Liste de contrôle de dépannage	55
7. Références de commande	59
8. Spécifications de l'électrode	61

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 argent/sulfure (ISE). Il contient également les procédures analytiques générales, les caractéristiques des électrodes ainsi que le principe de fonctionnement des électrodes. L'électrode argent/sulfure réalise des mesurages rapides, simples, précis et économiques des ions argent ou sulfure libres en solutions aqueuses. Le sulfure d'argent (Ag_2S) étant extrêmement insoluble, les ions argent et sulfure ne sont virtuellement jamais présents dans la même solution. L'électrode argent/sulfure peut également être utilisée pour réaliser des titrages de cyanure et d'halogénure de bas niveau.

Electrode combinée Argent/Sulfure 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 Argent/Sulfure perfectION™ dispose d'un connecteur BNC (n° commande 51344700) et d'un connecteur Lemo (n° commande 51344800) pour les titreur 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 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 sélective d'ions Argent/Sulfure perfectION™
3. Agitateur
4. Ballons volumétriques, cylindres gradués, béchers et pipettes. L'analyse d'argent de bas niveau requiert du matériel de laboratoire en plastique.
5. Eau distillée ou désionisée
6. Solution de remplissage de référence argent/sulfure: utilisez la solution de remplissage de référence électrolytique B (n° commande 51344751). La solution de remplissage de référence Electrolyte B est fournie avec l'électrode et peut être utilisée pour la plupart des mesurages et titrages argent ou sulfure. Elle est conçue pour réduire les potentiels de jonction et minimiser la contamination des ions argent ou sulfure de l'échantillon.

La solution de remplissage de référence Electrolyte C (n° commande 51344752) est recommandée pour les mesurages argent précis. La solution de remplissage de référence Electrolyte A (n° commande 51344750) est recommandée pour les mesurages sulfure précis. Les solutions de remplissage de référence Electrolyte A et C procurent une température optimale et un temps de réponse optimal aux variations de température de l'échantillon.

7. Etalons de calibrage et solutions ISA

Étalons de calibrage argent et solution ISA:

Solution étalon d'argent 1000 mg/L (n° commande 51344770).

Ajusteur de force ionique (ISA) pour électrodes sélectives aux ions solides (n° commande 51344760). Pour ajuster la force ionique des échantillons et des étalons.

Notice de préparation:

- **Étalon de nitrate d'argent 0,1 mol/L (AgNO_3)** – Préparez le nitrate d'argent de qualité réactif en le pulvérisant et le séchant dans un four à 150 °C pendant une heure. Placez 16,99 g du nitrate d'argent séché dans un ballon volumétrique d'1 L. Dissolvez le solide et diluez au volume à l'eau distillée. Versez la solution dans un flacon opaque et entreposez-le dans un endroit sombre.
- **1000 mg/L d'étalon d'argent** – Préparez le nitrate d'argent de qualité réactif en le pulvérisant et le séchant dans un four à 150 °C pendant une heure. Placez 1,57 g du nitrate d'argent séché dans un ballon volumétrique d'1 L. Dissolvez le solide et diluez au volume à l'eau distillée. Versez la solution dans un flacon opaque et entreposez-le dans un endroit sombre.
- **Réactif de chlorure bas niveau, $2,82 \times 10^{-3}$ mol/L AgNO_3 équivalent à 100 mg/L de chlorure** – Préparez le nitrate d'argent de qualité réactif en le pulvérisant et le séchant dans un four à 150 °C pendant une heure. Placez 0,479 g du nitrate d'argent séché dans un ballon volumétrique d'1 L. Dissolvez le solide et diluez au volume à l'eau distillée. Versez la solution dans un flacon opaque et entreposez-le dans un endroit sombre.

Tampon anti-oxydant de sulfure, solution de titrage et étalons de calibrage:

Remarque: Toute l'eau doit être désaérée pour empêcher l'oxydation.

Tampon anti-oxydant de sulfure

Solution étalon de sulfure 1000 mg/L (n° commande 51344781)

0,1 mol/L de perchlorate de plomb pour les titrages de solutions étalons de sulfure

Notice de préparation:

- Tampon anti-oxydant de sulfure – Ajoutez 17 g d'acide ascorbique de qualité réactif (C6H8O6) à un ballon volumétrique de 500 mL. Ajoutez 475 mL de 2 mol/L d'hydroxyde de sodium (NaOH) à l'EDTA et mélangez la solution jusqu'à dissolution complète des solides.
- Préparez une solution-mère de sulfure de sodium saturé en dissolvant approximativement 100 g de Na₂S•9H₂O de qualité réactif dans 100 mL d'eau distillée désaérée. Remuez bien la solution et laissez-la reposer toute la nuit. Entreposez le flacon de solution bien bouché dans une hotte ventilée.
- Préparez un étalon de sulfure une fois par semaine en pipetant 10 mL de solution-mère dans un ballon volumétrique d'1 L. Ajoutez 50 mL de tampon anti-oxydant de sulfure et diluez jusqu'au repère du flacon à l'eau distillée désaérée. Déterminez la concentration exacte, C, en titrant 10 mL de l'étalon avec 0,1 mol/L de perchlorate de plomb en utilisant l'électrode argent/sulfure comme indicateur du point limite et en calculant:

$$C = 3206 (V_f / V_s)$$

là

C = concentration, mg/L de sulfure

V_f = volume du réactif au point final

V_s = volume de l'étalon (10 mL)

- Préparez quotidiennement des étalons de sulfure basse concentration par une dilution en série de l'étalon hebdomadaire. Pour réaliser une dilution décuple, pipetez 10 mL de l'étalon dans un ballon volumétrique de 100 mL, ajoutez 45 mL de tampon anti-oxydant de sulfure et diluez au volume à l'eau distillée désaérée.

3. Configuration de l'électrode et du mesurage

Préparation de l'électrode

Retirez le capuchon de protection d'expédition de la membrane de détection et conservez le capuchon pour l'entreposage. Remplissez l'électrode de solution de remplissage Electrolyte B ou d'une autre solution de remplissage spécialement formulée pour l'application.

- La solution de remplissage de référence Electrolyte B est fournie avec l'électrode et peut être utilisée pour la plupart des mesurages et titrages argent ou sulfure. Elle est conçue pour réduire les potentiels de jonction et minimiser la contamination des ions argent et sulfure de l'échantillon.
 - La solution de remplissage Electrolyte C est recommandée pour les mesurages argent précis. Elle procure une température optimale et un temps de réponse optimal aux variations de température de l'échantillon.
 - La solution de remplissage Electrolyte A est recommandée pour les mesurages sulfure précis. Elle procure une température optimale et un temps de réponse optimal aux variations de température de l'échantillon.
1. Installez le bouchon du goulot à bascule sur le flacon de solution de remplissage et relevez le goulot à bascule en position verticale.
 2. Insérez le goulot dans l'orifice de remplissage du corps extérieur de l'électrode et ajoutez une petite quantité de solution de remplissage dans la chambre de référence. Inversez l'électrode pour mouillez le joint torique et retournez l'électrode.
 3. Tenez 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.

4. Relâchez le capuchon de l'électrode. Si le manchon ne revient pas à sa position d'origine, vérifiez que le joint torique est mouillé et répétez les étapes 2 à 4 jusqu'à ce que le manchon retourne à la position originale.
5. Ajoutez de la solution de remplissage dans l'électrode jusqu'à l'orifice de remplissage.

Remarque: Ajoutez de la solution de remplissage quotidiennement avant d'utiliser l'électrode. Le niveau de solution de remplissage doit se trouver au moins à 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.

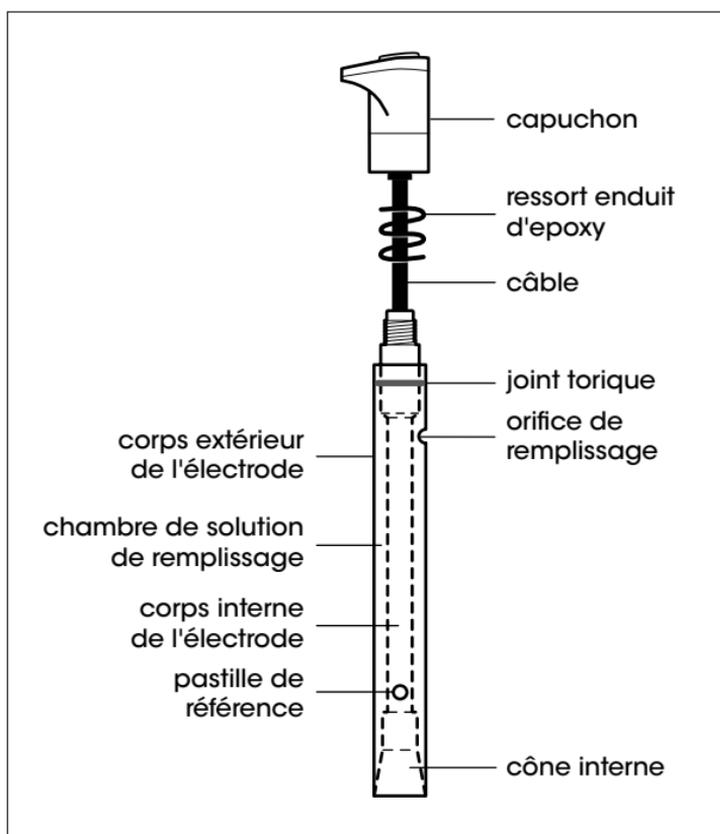


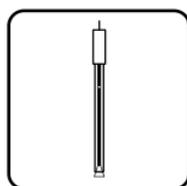
Figure 1 – Electrode combinée Argente/Sulfure perfectION™

Contrôle du fonctionnement de l'électrode (pente)

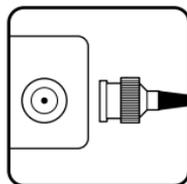
Ces instructions générales peuvent être utilisées sur la plupart des appareils de mesure pour contrôler le fonctionnement des électrodes.

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.

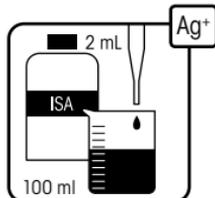
1. Si l'électrode a été entreposée sèche, préparez l'électrode comme décrit dans la section **Préparation de l'électrode**.



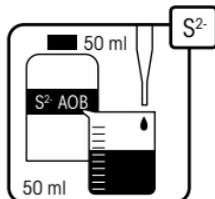
2. Connectez l'électrode à l'appareil de mesure. Réglez l'appareil de mesure en mode mV.



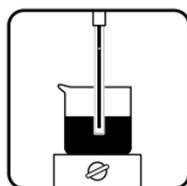
3. Pour l'analyse d'argent – Placez 100 mL d'eau distillée et 2 mL d'ISA d'argent dans un bécher de 150 mL. Agitez bien la solution. Utilisez un étalon d'argent de 0,1 mol/L ou de 1000 mg/L aux étapes suivantes.



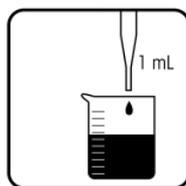
- Pour l'analyse de sulfure – Placez 50 mL d'eau distillée et 50 mL d'ISA d'argent dans un bécher de 150 mL. Agitez bien la solution. Utilisez un étalon de sulfure de 100 mg/L aux étapes suivantes.



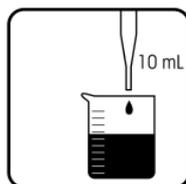
4. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez l'électrode dans la solution préparée à l'étape 3.



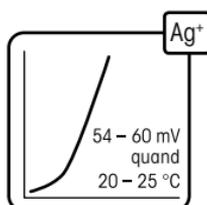
5. Sélectionnez l'étalon approprié. Pipetez 1 mL d'étalon dans le bécher et agitez bien. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez le potentiel d'électrode en mV.



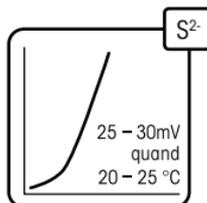
6. Pipetez 10 mL d'étalon dans le même bécher et agitez bien. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez le potentiel d'électrode en mV.



7. Pour l'analyse d'argent – 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.



Pour l'analyse sulfure – 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

Le corps en époxy de l'électrode argent/sulfure résiste aux dommages causés par les solutions inorganiques. L'électrode peut être utilisée de manière intermittente dans des solutions contenant du méthanol ou de l'alcool éthylique.

Les échantillons et les étalons doivent être à la même température. La température de la solution doit être inférieure à 100 °C.

Les échantillons d'argent doivent être acidifiés à un pH inférieur à 8 avec 1 mol/L HNO₃ pour éviter une réaction avec les ions hydroxydes. Les échantillons de sulfure doivent être tamponnés à un pH supérieur à 12 avec un tampon anti-oxydant de sulfure de sorte que les composés HS⁻ et H₂S soient convertis en S²⁻.

Les échantillons d'argent ne doivent pas contenir de composés de mercure dissous. L'insolubilité de HgS et Hg₂S rend impossible la présence d'ions mercure dissous dans les échantillons de sulfure.

Conseils de mesurage

La concentration en argent ou en sulfure 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 d'argent

mol/L	mg/L d'argent (Ag ⁺)
1,0	107 900
10 ⁻¹	10 790
10 ⁻²	1079
10 ⁻³	107,9
9,27 x 10 ⁻⁶	1

Table 2 – Facteurs de conversion des unités de concentration de sulfure

mol/L	mg/L sulfure (S ²⁻)
1,0	32 060
10 ⁻¹	3206
10 ⁻²	320,6
10 ⁻³	32,06
3,12 x 10 ⁻⁵	1

- Agitez tous les étalons et les échantillons uniformément.
- Utilisez toujours des solutions étalon fraîches 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'essayez pas et ne frottez pas la membrane de détection de l'électrode.
- Laissez tous les étalons et échantillons atteindre la même température en vue de mesurages précis.
- Placez un isolant comme de la mousse de polystyrène ou du carton entre l'agitateur magnétique et le béccher pour éviter des erreurs de mesurage dues au transfert de chaleur vers l'échantillon.

- 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% pour les mesurages d'argent ou de plus de 4% pour les mesurages de sulfure, 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.
- Pour des échantillons à force ionique élevée, préparez des étalons dont la composition du fond est similaire à l'échantillon.
- Les échantillons concentrés (plus d'1 mol/L d'argent ou de sulfure) doivent être dilués avant le mesurage.
- Retirez le couvercle de l'orifice de remplissage 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 jusqu'à une semaine, entreposez l'électrode jusqu'à une semaine dans de l'eau distillée avec quelques gouttes de solution de remplissage. 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 à l'eau distillée et entreposez l'électrode sèche avec le capuchon recouvrant la membrane de détection.

Polissage de la membrane de détection

La membrane de détection des électrodes à corps solide peut finir par s'user, ce qui est cause de dérive, de reproductibilité médiocre et de perte de réponse des échantillons de bas niveau. L'électrode peut être restaurée en polissant la membrane de détection avec des bandes à polir. La bande à polir peut aussi être utilisée si la membrane de détection est dépolie ou empoisonnée chimiquement.

1. Coupez une longueur de 2,5 cm de bande à polir.
2. Tenez l'électrode avec la membrane de détection tournée vers le haut.
3. Déposez quelques gouttes d'eau distillée sur la membrane de détection.
4. Exercez une légère pression des doigts sur la bande à polir (face dépolie tournée vers le bas) pour placer la bande à polir au-dessus de la membrane de détection.
5. Tournez l'électrode pendant environ 30 secondes.
6. Rincez l'électrode à l'eau distillée, puis trempez-la dans un étalon d'argent d'1 mg/L ou de 10^{-5} mol/L pendant environ deux minutes.

Rinçage de l'électrode

Si la zone située entre le manchon d'électrode et le cône interne 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 la chambre. Appuyez sur le capuchon jusqu'à évacuation complète de la solution de remplissage.
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.
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.

Désassemblage de l'électrode

Remarque: Le désassemblage n'est à effectuer qu'en cas de nettoyage complet nécessaire.

1. Inclinez l'électrode de façon à ce que la solution de remplissage mouille le joint torique sur le corps d'électrode. Tenez le corps d'électrode d'une main et appuyez avec le pouce sur le capuchon pour vider la chambre.
2. Dévissez le capuchon dans le sens inverse des aiguilles d'une montre et remontez le capuchon et le ressort le long du câble.
3. Tenez le manchon extérieur d'une main et appuyez fermement sur la partie filetée avec le pouce et l'index pour séparer le corps intérieur du manchon.
4. Saisissez le cône avec un chiffon propre non pelucheux et retirez le corps du manchon par de légères torsions. Ne touchez pas la pastille au-dessus du cône car elle serait endommagée. Rincez l'extérieur du corps d'électrode et le manchon entier à l'eau distillée. Laissez sécher à l'air.

Réassemblage de l'électrode

1. Mouillez le joint torique du corps d'électrode avec une goutte de solution de remplissage. Insérez l'extrémité filetée du corps d'électrode dans l'extrémité conique à la masse du manchon.
2. Introduisez le corps dans le manchon par de légères torsions jusqu'à ce que la membrane de détection du cône interne affleure l'extrémité conique du manchon.
3. Placez le ressort sur le corps d'électrode et vissez le capuchon. Remplissez l'électrode de solution 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 d'argent 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 d'argent d'1 mg/L à partir d'un étalon d'argent de 100 mg/L:

C_1 = 100 mg/L d'argent

V_1 = inconnu

C_2 = 1 mg/L d'argent

V_2 = 100 mL

$$100 \text{ mg/L} * V_1 = 1 \text{ mg/L} * 100 \text{ mL}$$

$$V_1 = (1 \text{ mg/L} * 100 \text{ mL}) / 100 \text{ mg/L} = 1 \text{ mL}$$

Pour préparer l'étalon d'argent d'1 mg/L, pipetez 1 mL de l'étalon d'argent de 100 mg/L dans un ballon volumétrique de 100 mL. Diluez jusqu'au repère à l'eau désionisée et mélangez bien.

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. Un tampon anti-oxydant ISA ou de sulfure est ajouté à toutes les solutions pour garantir une force ionique similaire pour tous les échantillons et les étalons.

Les **techniques par incrément** offrent une méthode utile de mesurage des échantillons car elles ne nécessitent aucun calibrage. Comme pour le calibrage direct, n'importe quelle unité de concentration appropriée peut être utilisée. 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.

- 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.
- La **soustraction connue** est utile pour réaliser une version rapide d'un titrage ou pour mesurer une espèce pour laquelle il n'existe pas d'étalons stables. Il est nécessaire de connaître la relation stœchiométrique entre l'étalon et l'échantillon. La technique de soustraction connue utilise une électrode qui détecte l'espèce de l'échantillon. Des étalons stables d'une espèce réagissant complètement à l'échantillon dans une réaction de stœchiométrie connue, sont nécessaires.

- La méthode de **dosage d'analyte** est souvent utilisée pour mesurer des échantillons solides solubles, des échantillons visqueux, ou encore de petits échantillons ou très concentrés, afin de diminuer les effets des matrices d'échantillons complexes ou pour diminuer les effets des variations de température des échantillons. Cette méthode ne convient pas aux échantillons dilués ou de faible concentration. La concentration totale est mesurée même en présence d'agents complexants. L'électrode est immergée dans la solution d'étalon contenant l'ion à mesurer et une aliquote de l'échantillon est ajoutée à l'étalon. La concentration de l'échantillon d'origine est déterminée par le changement de potentiel avant et après l'addition.
- La technique de **soustraction d'analyte** est utilisée pour mesurer les ions pour lesquels il n'existe pas d'électrode ionique sélective. L'électrode est immergée dans une solution de réactif qui contient une espèce que l'électrode détecte et qui réagit à l'échantillon. Cette technique est utile lorsque les échantillons sont de petite taille ou en cas d'échantillons pour lesquels il est difficile de préparer un étalon stable ou encore en cas d'échantillons visqueux ou très concentrés. La méthode ne convient pas aux échantillons très dilués. Il est également nécessaire de connaître la relation stœchiométrique entre l'étalon et l'échantillon.

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 utilisées 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.

Les **titrages par indicateurs** sont utiles pour mesurer des espèces ioniques lorsqu'il n'existe pas d'électrode ionique spécifique. Avec cette méthode, l'électrode détecte l'espèce réactive qui a été ajoutée à l'échantillon avant le titrage. La section **Méthode d'indication de cyanure bas niveau** décrit un procédé de mesurage des ions cyanure à un niveau aussi bas que 0,03 mg/L à l'aide de l'électrode argent/sulfure.

Procédures analytiques d'argent

Calibrage direct

La procédure suivante est recommandée pour les mesurages de niveau moyen et haut niveau. Tous les échantillons doivent figurer dans la plage linéaire de l'électrode; les échantillons doivent avoir une concentration supérieure à 0,5 mg/L d'argent ($4,6 \times 10^{-6}$ mol/L AgNO_3).

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**.

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.

Entreposez tous les échantillons et les étalons d'argent à l'abri de la lumière.

Courbe type de calibrage d'argent

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.

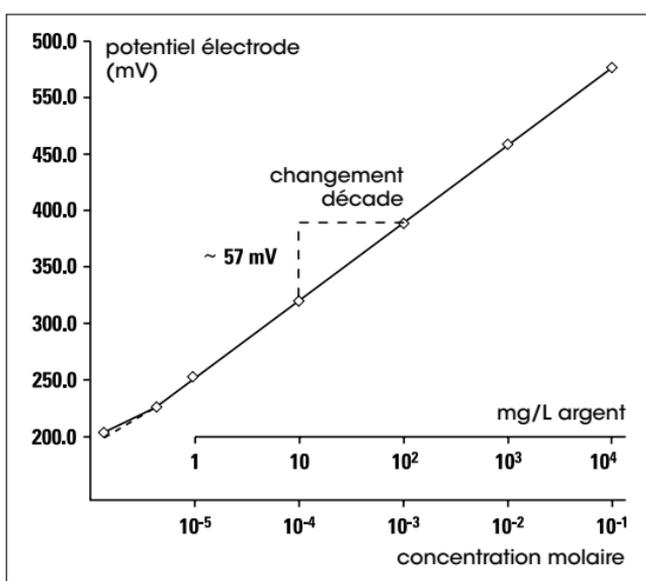


Figure 2 – Courbe type de calibrage de l'argent

Calibrage direct 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. Mesurez 100 mL de l'étalon le moins concentré et 2 mL d'ISA, puis versez les solutions dans un bécher de 150 mL. Agitez bien la solution.
2. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez l'électrode 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. Mesurez 100 mL de l'étalon le plus concentré et 2 mL d'ISA, puis versez les solutions dans un second bécher de 150 mL. Agitez bien la solution.
4. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez l'électrode dans le bécher avec l'étalon le plus concentré. Attendez d'obtenir une valeur stable, puis réglez l'appareil de mesure pour afficher la valeur du second 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 les étalons sont compris entre 20 et 25 °C.
6. Mesurez 100 mL de l'échantillon et 2 mL d'ISA, puis versez les solutions dans un bécher de 150 mL propre. Agitez bien la solution.
7. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez l'électrode dans l'échantillon. La concentration de l'échantillon est affichée sur l'appareil de mesure.

Remarque: L'utilisation de volumes plus petits est possible du moment que le rapport de l'étalon ou de l'échantillon à l'ISA ne change pas. Par exemple, 50 mL d'étalon ou d'échantillon nécessitent l'addition d'1 mL d'ISA.

Calibrage direct sur un appareil de mesure en mode millivolt

1. Réglez l'appareil de mesure sur mV.
2. Mesurez 100 mL de l'étalon le moins concentré 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 avec l'étalon le moins concentré. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la valeur mV et la concentration étalon correspondante.
4. Mesurez 100 mL de l'étalon le plus concentré et 2 mL d'ISA, puis versez les solutions dans un second bécher de 150 mL. Agitez bien la solution.
5. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez l'électrode 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. Mesurez 100 mL de l'échantillon et 2 mL d'ISA, puis versez les solutions dans un bécher de 150 mL propre. Agitez bien la solution.
8. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez l'électrode dans l'échantillon. 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: L'utilisation de volumes plus petits est possible du moment que le rapport de l'étalon ou de l'échantillon à l'ISA ne change pas. Par exemple, 50 mL d'étalon ou d'échantillon nécessitent l'addition d'1 mL d'ISA.

Calibrage bas niveau

Ces procédures sont destinées aux solutions dont la concentration en argent est inférieure à 0,5 mg/L ($4,6 \times 10^{-6}$ mol/L d'argent). Pour les solutions à faible concentration en argent mais de haut niveau en force ionique totale, réalisez la même procédure en préparant une solution de calibrage de composition similaire à l'échantillon. Pour obtenir des mesurages 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 d'argent 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 20 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. Utilisez un étalon d'argent de 10 mg/L ou un étalon d'argent de 10^{-4} .

Calibrage et mesurage bas niveau

1. Mesurez 100 mL d'eau distillée et 1 mL d'ISA de bas niveau, puis versez les solutions dans un bécher de 150 mL propre.
2. Rincez l'électrode à l'eau distillée et placez-la dans le bécher. Agitez bien la solution.
3. Ajoutez des incréments d'un étalon d'argent de 10 mg/L ou de 10^{-4} mol/L mélangés à de l'ISA bas niveau dans le bécher en suivant les étapes décrites dans la **table 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.

Table 3 – Courbe de calibrage d'additions d'étalon de mesurages bas niveau (avec de l'ISA de bas niveau) à 100 mL d'eau distillée et 1 mL de solution ISA de 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	0,3 ml	0,04	$4,0 \times 10^{-7}$
3	1 ml	0,6 ml	0,10	$1,0 \times 10^{-6}$
4	2 ml	2,0 ml	0,30	$3,0 \times 10^{-6}$

Addition connue

L'addition connue est une technique adaptée au mesurage d'échantillons dans la plage linéaire de l'électrode (plus de 0,5 mg/L d'argent) 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 mesurages 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.

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 argent de l'échantillon lorsqu'elle est ajoutée à la solution d'échantillon. Reportez-vous aux indications de la **tablette 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.

Tablette 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. 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:

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

où

$C_{\text{étalon}}$ = 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.

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

là

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

Table 5 – Valeurs Q pour un changement de volume de 10%

ΔE	Taux de concentration Q par la pente			
	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
14,0	0,1076	0,1098	0,1120	0,1140
14,2	0,1058	0,1080	0,1102	0,1121
14,4	0,1041	0,1063	0,1084	0,1103
14,6	0,1024	0,1045	0,1067	0,1086
14,8	0,1008	0,1029	0,1050	0,1069
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

ΔE	Taux de concentration Q par la pente			
	57,2	58,2	59,2	60,1
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
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
50,0	0,0139	0,0144	0,0150	0,0155
51,0	0,0132	0,0138	0,0143	0,0148
52,0	0,0126	0,0132	0,0137	0,0142
53,0	0,0121	0,0126	0,0131	0,0136
54,0	0,0116	0,0120	0,0125	0,0130
55,0	0,0110	0,0115	0,0120	0,0125
56,0	0,0106	0,0110	0,0115	0,0119
57,0	0,0101	0,0106	0,0110	0,0114
58,0	0,0097	0,0101	0,0105	0,0110
59,0	0,0093	0,0097	0,0101	0,0105
60,0	0,0089	0,0093	0,0097	0,0101

Titration de chlorure de bas niveau

L'électrode argent/sulfure est un détecteur de point d'équivalence extrêmement sensible pour les titrages d'échantillons d'argent avec un étalon d'halogénure et les échantillons d'halogénure avec un étalon d'argent. Le titrage de chlorure de bas niveau est un exemple de ce type de mesurage. Une technique minutieuse permet de réaliser des titrages précis à $\pm 0,1\%$ près de la concentration totale en ions chlorure de l'échantillon.

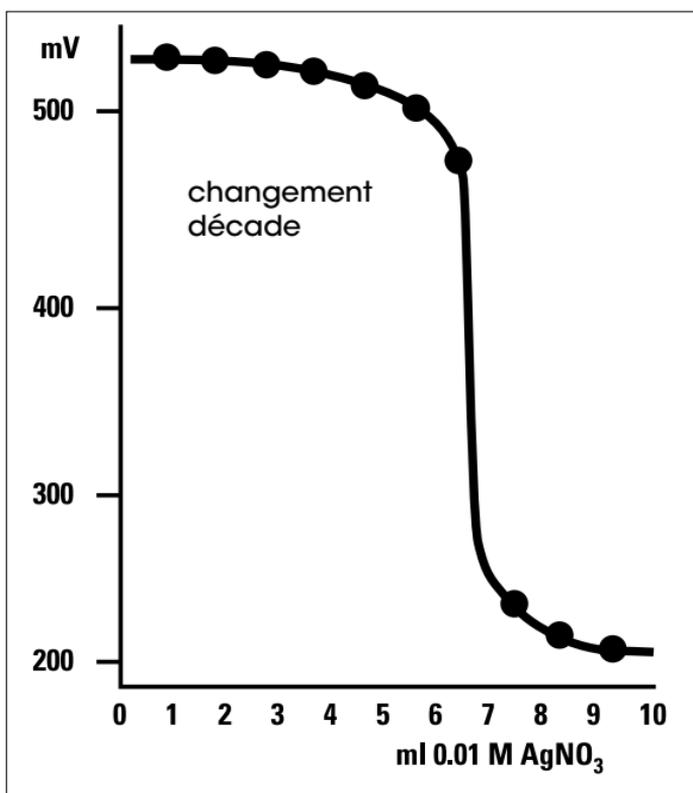


Figure 3 – Titration type de 25 mL de 0,001 mol/L d'échantillon de chlorure (avant dilution) avec 0,01 mol/L AgNO₃

Configuration

1. Préparez l'électrode comme décrit à la section Préparation des électrodes.
2. Connectez l'électrode à l'appareil de mesure.
3. Préparez une solution titrée 10 à 20 fois plus concentrée que l'échantillon en diluant la solution étalon de 0,1 mol/L d'argent.

Titrage

1. Placez 50 mL de l'échantillon dans un bécher de 150 mL. Placez l'électrode dans l'échantillon. 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 titreurs 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 est calculée à l'aide de l'équation suivante:

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

là

$$Q = VEQ * c * TITRE$$

VEQ = Volume au point d'équivalence

c = concentration de consigne du réactif argent

TITRE = titre du réactif argent

C = 1/z, z=1 (nombre d'équivalents du réactif argent)

m = volume de la solution d'échantillon

Méthode d'indication de cyanure bas niveau

L'électrode argent/sulfure peut être utilisée pour les mesurages de cyanure à un niveau aussi bas que 0,03 mg/L de CN^- . Une petite quantité de $\text{KAg}(\text{CN})_2$ est ajoutée à la solution en tant qu'indicateur. $\text{L'Ag}(\text{CN})_2^-$ se dissocie pour former quelques ions argent et cyanure et l'électrode mesure la concentration en argent. Le degré de dissociation des ions dépend de la concentration en cyanure libre et en conséquence le mesurage de la concentration en argent équivaut à un mesurage indirect de la concentration en cyanure. Le sulfure constitue une interférence pour cette méthode mais peut être supprimé par précipitation avec du cadmium. Cette méthode ne permet pas de mesurer directement le cyanure complexé par le cuivre, le nickel, le cobalt ou le fer. Ces complexes doivent être dissociés par distillation selon la méthode ASTM D 2036, section 12.2.

Configuration

1. Préparez l'électrode comme décrit à la section **Préparation de l'électrode**. Connectez l'électrode à l'appareil de mesure.

2. Préparez les solutions suivantes:

Ethylène-diamine – anhydre (98% ou plus de pureté) pour la suppression du formaldéhyde.

Solution titrée de nitrate d'argent (– 1 mL = 1 mg CN^-) Concassez environ 5 g de cristaux de nitrate d'argent (AgNO_3) de qualité réactif et séchez à 150 °C pendant 1 heure. Ajoutez 3,265 g de nitrate d'argent séché dans un ballon volumétrique d'1 L, diluez jusqu'au repère à l'eau distillée et mélangez bien la solution.

Diluant NaOH (pour diluer les solutions étalons de cyanure) – Ajoutez 25 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) de qualité réactif dans un ballon volumétrique d'1 L, diluez jusqu'au repère à l'eau distillée et mélangez bien la solution.

Cyanure d'argent et de potassium [$\text{KAg}(\text{CN})_2$] – De qualité réactif ou équivalent, disponible auprès des fournisseurs de produits chimiques pour la galvanoplastie.

Indicateur/tampon – Ajoutez 33 g de phosphate disodique ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) de qualité réactif et 80 mL d'eau distillée dans un ballon volumétrique de 100 mL. Agitez la solution pendant 30 minutes. Ajoutez 2,2 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) de qualité réactif, 0,1 g de cyanure d'argent et de potassium [$\text{KAg}(\text{CN})_2$] et

3,4 mL d'éthylène-diamine dans le ballon et dissolvez les solides en mélangeant complètement la solution. Diluez jusqu'au repère à l'eau distillée et mélangez bien la solution. Contrôlez la solution avant utilisation et s'il y a précipitation, jetez-la.

Cyanure de potassium (– 1000 mg/L de solution-mère, 1 mL = approximativement 1 mg CN⁻) Dissolvez environ 2 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) de qualité réactif et 2,51 g de cyanure de potassium (KCN) de qualité réactif dans 1 L d'eau distillée.

Attention: KCN est hautement toxique. Evitez tout contact ou inhalation.

Standardisation de la solution-mère de KCN

1. Standardisez la solution-mère de KCN en effectuant un titrage avec la solution titrée de nitrate d'argent. Pipetez 20 mL de la solution-mère de KCN dans un bécher de 150 mL. Immergez l'électrode argent/sulfure dans la solution et agitez doucement la solution.
2. Modifiez un modèle de titrage 'EQP' disponible sur le titreur Tx Excellence ou G20 Compact et réalisez un titrage au point d'équivalence (EQP). Le point d'équivalence du titrage correspond au point de la plus grande pente de la courbe de titrage. Le volume à ce point est désigné VEQ.
3. Préparez une solution à blanc en dissolvant 2 g de NaOH de qualité réactif dans 1 L d'eau distillée. Titrez 20 mL de solution à blanc en utilisant le modèle 'A blanc avec EQP' disponible sur le titreur Tx Excellence ou G20 Compact. Le résultat est mémorisé en tant que valeur à blanc dans la configuration du titreur respectif.
4. Calculez la concentration en cyanure de la solution-mère de la manière suivante:

$$\text{CN}^- \text{ (mg/L)} = (\text{A} - \text{B}) * 1000 / \text{C}$$

là

A = VEQ en mL obtenu du titrage de la solution de cyanure

B = Valeur à blanc en mL obtenue du titrage de la solution à blanc

C = mL de solution-mère de cyanure utilisée pour le titrage

5. Standardisez la solution-mère toutes les semaines car elle s'affaiblit progressivement.

6. Préparez un étalon de cyanure de 100 mg/L quotidiennement en diluant la solution-mère avec le diluant NaOH. La solution de 100 mg/L est préparée en pipetant un volume, V, dans un ballon volumétrique de 100 mL. Le volume, V, est calculé à l'aide de la formule suivante là où D est égal à la concentration (mg/L) de solution-mère de cyanure.

$$V = 10\,000 / D$$

7. Préparez des étalons de 10 mg/L et 1 mg/L quotidiennement par une dilution en série avec le diluant NaOH. Pour les niveaux inférieurs de cyanure, préparez des étalons de 0,1 mg/L et 0,01 mg/L également.

Configuration des mesurages d'échantillons

1. Préparez l'électrode comme décrit à la section **Préparation de l'électrode**. Connectez l'électrode à l'appareil de mesure.
2. Utilisez les deux étalons préparés à l'étape 7. Les étalons doivent être à la même température que les échantillons.

Procédure de la méthode d'indication sur un appareil de mesure en mode ISE

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

1. Mesurez 100 mL de chaque étalon et chaque échantillon dans des béchers de 150 mL séparés. Ajoutez 2 mL de l'indicateur/du tampon dans chaque bécher. Agitez bien la solution.
2. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez l'électrode 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. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez l'électrode dans le bécher avec l'étalon suivant. 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.
4. Répétez l'étape 3 pour tous les étalons, du moins concentré au plus concentré. La pente doit être comprise entre 58 et 61 mV/décade.
5. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez l'électrode dans l'échantillon. La concentration de l'échantillon est affichée sur l'appareil de mesure.

Procédure de la méthode d'indication sur un appareil de mesure en mode millivolt

1. Mesurez 100 mL de chaque étalon et chaque échantillon dans des béchers de 150 mL séparés. Ajoutez 2 mL de l'indicateur/du tampon dans chaque bécher. Agitez bien la solution.
2. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez l'électrode dans le bécher avec l'étalon le moins concentré. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la valeur mV et la concentration étalon correspondante.
3. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez l'électrode dans le bécher avec l'étalon suivant. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la valeur mV et la concentration étalon correspondante.
4. Répétez l'étape 3 pour tous les étalons, du moins concentré au plus concentré.
5. 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. Voir **Figure 2**.
6. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez l'électrode dans l'échantillon. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la valeur mV.
7. A l'aide de la courbe de calibrage préparée à l'étape 5, déterminez la concentration inconnue de l'échantillon.

Procédures analytiques sulfure

Calibrage direct

La procédure suivante est recommandée pour les mesurages de sulfure haut niveau. Tous les échantillons doivent figurer dans la plage linéaire de l'électrode; les échantillons doivent avoir une concentration supérieure à 0,32 mg/L de sulfure (1×10^{-5} mol/L).

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 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.

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**.

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.

Utilisez systématiquement de l'eau désaérée lorsque vous préparez des étalons de sulfure pour éviter l'oxydation du sulfure.

Diluez toujours les échantillons et les étalons en utilisant un rapport 1:1 avec le tampon anti-oxydant de sulfure. Par exemple, combinez 25 mL d'échantillon et 25 mL de tampon anti-oxydant de sulfure.

Diluez les échantillons de sulfure dans un rapport 1:1 avec le tampon anti-oxydant de sulfure tels qu'ils sont captés, sauf lorsque vous utilisez la technique de mesurage de soustraction d'analyte.

Remarque: Si les échantillons ont été préservés dans un tampon anti-oxydant de sulfure, n'ajoutez pas de tampon anti-oxydant de sulfure avant le mesurage des échantillons.

Courbe type de calibrage du sulfure

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.

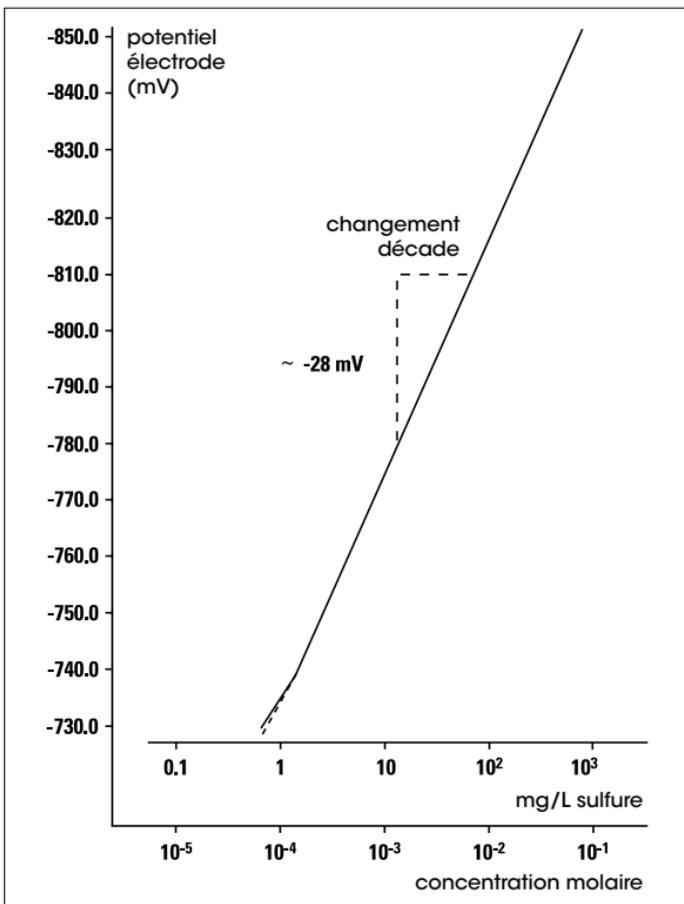


Figure 4 – Courbe type de calibrage du sulfure

Calibrage direct 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. Mesurez 25 mL de l'étalon le moins concentré et 25 mL de tampon anti-oxydant de sulfure, puis versez les solutions dans un bécher de 150 mL. Agitez bien la solution.
2. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez l'électrode 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. Mesurez 25 mL de l'étalon le plus concentré et 25 mL de tampon anti-oxydant de sulfure et versez les solutions dans un second bécher de 150 mL. Agitez bien la solution.
4. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez l'électrode dans le bécher avec l'étalon le plus concentré. Attendez d'obtenir une valeur stable, puis réglez l'appareil de mesure pour afficher la valeur du second 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 les étalons sont compris entre 20 et 25 °C.
6. Mesurez 25 mL de l'échantillon et 25 mL du tampon anti-oxydant de sulfure, puis versez les solutions dans un bécher de 150 mL propre. Agitez bien la solution.

Remarque: Si l'échantillon a été préservé en ajoutant un tampon anti-oxydant de sulfure, n'ajoutez pas de tampon anti-oxydant de sulfure avant le mesurage de l'échantillon.

7. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez l'électrode dans l'échantillon. La concentration de l'échantillon est affichée sur l'appareil de mesure.

Remarque: L'utilisation de volumes plus petits est possible du moment que le rapport de l'étalon ou de l'échantillon au tampon anti-oxydant de sulfure ne change pas. Par exemple, 50 mL d'étalon ou d'échantillon nécessitent l'addition de 50 mL de tampon anti-oxydant de sulfure.

Calibrage direct sur un appareil de mesure en mode millivolt

1. Réglez l'appareil de mesure sur mV.
2. Mesurez 25 mL de l'étalon le moins concentré et 25 mL de tampon anti-oxydant de sulfure, 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 avec l'étalon le moins concentré. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la valeur mV et la concentration étalon correspondante.
4. Mesurez 25 mL de l'étalon le plus concentré et 25 mL de tampon anti-oxydant de sulfure et versez les solutions dans un second bécher de 150 mL. Agitez bien la solution.
5. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez l'électrode 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. Mesurez 25 mL de l'échantillon et 25 mL du tampon anti-oxydant de sulfure, puis versez les solutions dans un bécher de 150 mL propre. Agitez bien la solution.

Remarque: Si l'échantillon a été préservé en ajoutant un tampon anti-oxydant de sulfure, n'ajoutez pas de tampon anti-oxydant de sulfure avant le mesurage de l'échantillon.

8. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez l'électrode dans l'échantillon. 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.

Titration du sulfure

Le titrage est la méthode de mesurage recommandée pour les échantillons de sulfure. Pour obtenir des résultats précis, le titrage doit être utilisé pour les solutions qui présentent une concentration en sulfure inférieure à 0,32 mg/L de sulfure (1×10^{-5} mol/L de sulfure).

Le sulfure peut être titré avec une solution étalon de perchlorate de plomb. Pour les mesurages de sulfure, les titrages produisent un point d'équivalence extrêmement net, même à bas niveau de sulfure. Une technique minutieuse permet de réaliser des titrages précis à $\pm 0,1\%$ près de la concentration totale en ions sulfure de l'échantillon.

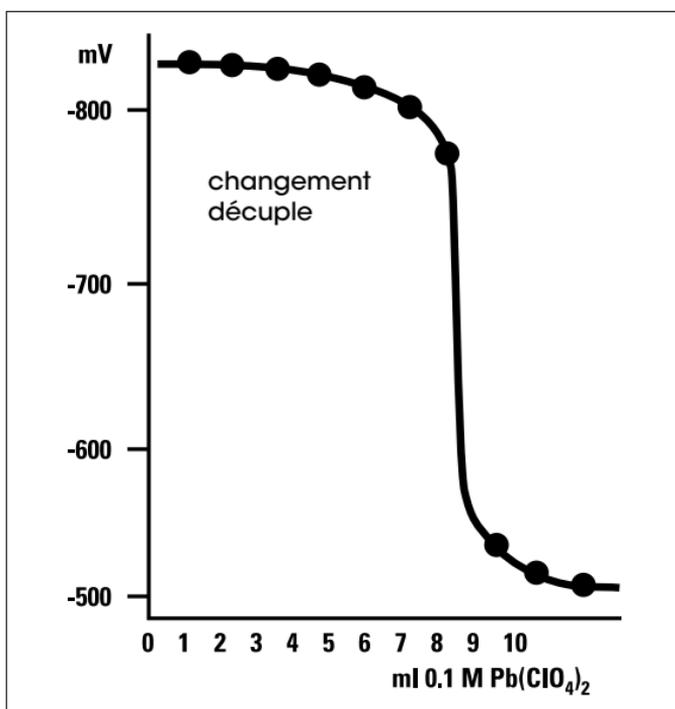


Figure 5 – Titration précise de 25 mL de 0,03 mol/L d'échantillon de sulfure (avant dilution) avec 0,01 mol/L de $Pb(ClO_4)_2$

Configuration

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 titrée de plomb 10 à 20 fois plus concentrée que l'échantillon en diluant la solution étalon de perchlorate de plomb de 0,1 mol/L.

Titrage

1. Placez 50 mL d'échantillon (dilué dans un rapport 1:1 avec le tampon anti-oxydant de sulfure) dans un bécher de 150 mL. Placez l'électrode dans l'échantillon. Agitez bien la solution.
2. Modifiez un modèle de titrage 'EQP' disponible sur le titreur Tx Excellence ou G20 Compact et réalisez un titrage au point d'équivalence (EQP). Le point d'équivalence correspond au point de la plus grande pente (point d'inflexion) de la courbe de titrage. Voir **Figure 5**.
La concentration de la solution d'échantillon est calculée à l'aide de l'équation suivante:

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

là

$$Q = VEQ * c * TITRE$$

VEQ = Volume au point d'équivalence

c = concentration de consigne du réactif argent

TITRE = Titre du réactif plomb

C = $1/z$, $z=1$ (nombre d'équivalents du réactif plomb)

m = volume de la solution d'échantillon

Soustraction d'analyte

La soustraction d'analyte est recommandée pour les mesurages de sulfure occasionnels parce qu'elle utilise une solution étalon d'argent plutôt que la solution étalon de sulfure facilement oxydée. L'échantillon ne doit pas contenir d'espèce réagissant à l'argent (par ex. ions halogénure ou tampon anti-oxydant de sulfure). Tous les échantillons et les étalons doivent être à la même température. Toutes les unités de concentration sont exprimées en moles par litre (mol/L).

Configuration

Remarque: Ne diluez pas les échantillons avec un tampon anti-oxydant de sulfure lorsque vous utilisez cette procédure.

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 d'argent approximativement égale à la moitié de la concentration en sulfure prévue de l'échantillon en diluant un étalon de nitrate d'argent de 0,1 mol/L. Ajoutez 2 mL d'ISA (N° pce 51344760) à chaque 100 mL d'étalon.
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.

Soustraction d'analyte 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. Mesurez 100 mL d'étalon d'argent dans un bécher. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez l'électrode dans la solution étalon. Agitez bien la solution.
2. 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. Pipetez 10 mL d'échantillon de sulfure dans l'étalon d'argent. Agitez bien la solution.
4. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la concentration de l'échantillon.

Soustraction d'analyte sur un appareil de mesure en mode millivolt

1. Réglez l'appareil de mesure sur mV.
2. Mesurez 100 mL d'étalon d'argent dans un bécher. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez l'électrode dans la solution étalon. Agitez bien la solution.
3. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la valeur mV.
4. Pipetez 10 mL d'échantillon de sulfure dans l'étalon d'argent. Agitez bien la solution.
5. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la valeur mV.
6. Déterminez le changement de potentiel, ΔE , en soustrayant la première valeur mV relevée de la seconde.
7. Utilisez la **tablette 6** pour trouver la valeur Q qui correspond au changement de potentiel, ΔE . Pour déterminer la concentration d'origine de l'échantillon, calculez la concentration en sulfure de l'échantillon en moles par litre (mol/L):

$$C_{\text{échantillon}} = 0,5 Q * C_{\text{étalon}}$$

là

$C_{\text{étalon}}$ = concentration en argent de l'étalon (mol/L)

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

Q = valeur de la **tablette 6**

Table 6 – Valeurs Q pour la soustraction d'analyte

ΔE	Taux de concentration Q par la pente			
	-28,6	-29,1	-29,6	-30,1
5,0	0,503	0,487	0,472	0,458
5,2	0,539	0,523	0,507	0,493
5,4	0,575	0,558	0,542	0,527
5,6	0,610	0,593	0,576	0,561
5,8	0,645	0,628	0,611	0,595
6,0	0,680	0,662	0,645	0,629
6,2	0,715	0,696	0,679	0,662
6,4	0,749	0,730	0,712	0,695
6,6	0,783	0,764	0,745	0,728
6,8	0,817	0,797	0,778	0,761
7,0	0,851	0,830	0,811	0,793
7,2	0,884	0,863	0,843	0,825
7,4	0,917	0,896	0,876	0,857
7,6	0,950	0,928	0,908	0,888
7,8	0,982	0,960	0,939	0,920
8,0	1,014	0,992	0,971	0,951
8,2	1,046	1,024	1,002	0,982
8,4	1,078	1,055	1,033	1,012
8,6	1,109	1,086	1,064	1,043
8,8	1,141	1,117	1,094	1,073
9,0	1,172	1,148	1,124	1,103
9,2	1,202	1,178	1,154	1,133
9,4	1,233	1,208	1,184	1,162
9,6	1,263	1,238	1,214	1,191
9,8	1,293	1,268	1,243	1,221
10,0	1,323	1,297	1,272	1,249
10,2	1,352	1,326	1,301	1,278
10,4	1,381	1,355	1,330	1,306
10,6	1,410	1,384	1,358	1,334
10,8	1,439	1,412	1,386	1,362
11,0	1,468	1,441	1,414	1,390
11,2	1,496	1,469	1,442	1,418
11,4	1,524	1,497	1,470	1,445
11,6	1,552	1,524	1,497	1,472
11,8	1,580	1,552	1,524	1,499
12,0	1,607	1,579	1,551	1,526
12,2	1,634	1,606	1,578	1,552
12,4	1,661	1,633	1,605	1,579
12,6	1,688	1,659	1,631	1,605
12,8	1,715	1,685	1,657	1,631
13,0	1,741	1,712	1,683	1,656
13,2	1,767	1,737	1,709	1,682
13,4	1,793	1,763	1,734	1,707
13,6	1,819	1,789	1,759	1,732
13,8	1,844	1,814	1,784	1,757
14,0	1,870	1,839	1,809	1,782
14,2	1,895	1,864	1,834	1,806
14,4	1,920	1,889	1,859	1,831
14,6	1,944	1,913	1,883	1,855
14,8	1,969	1,938	1,907	1,879
15,0	1,993	1,962	1,931	1,903
15,5	2,053	2,021	1,990	1,961
16,0	2,112	2,080	2,048	2,019
16,5	2,169	2,137	2,105	2,076
17,0	2,226	2,193	2,161	2,131

ΔE	Taux de concentration Q par la pente			
	-28,6	-29,1	-29,6	-30,1
17,5	2,281	2,248	2,215	2,185
18,0	2,335	2,302	2,269	2,239
18,5	2,388	2,355	2,322	2,291
19,0	2,440	2,406	2,373	2,342
19,5	2,491	2,457	2,424	2,393
20,0	2,541	2,507	2,473	2,442
20,5	2,590	2,556	2,522	2,491
21,0	2,638	2,604	2,570	2,538
21,5	2,685	2,651	2,617	2,585
22,0	2,731	2,697	2,663	2,631
22,5	2,777	2,742	2,708	2,676
23,0	2,821	2,786	2,752	2,720
23,5	2,864	2,829	2,795	2,763
24,0	2,907	2,872	2,837	2,805
24,5	2,949	2,914	2,879	2,847
25,0	2,990	2,954	2,920	2,888
25,5	3,030	2,995	2,960	2,928
26,0	3,069	3,034	2,999	2,967
26,5	3,107	3,072	3,038	3,006
27,0	3,145	3,110	3,076	3,044
27,5	3,182	3,147	3,113	3,081
28,0	3,218	3,183	3,149	3,117
28,5	3,254	3,219	3,185	3,153
29,0	3,289	3,254	3,220	3,188
29,5	3,323	3,288	3,254	3,222
30,0	3,356	3,322	3,288	3,256
31,0	3,421	3,387	3,353	3,321
32,0	3,483	3,449	3,416	3,384
33,0	3,543	3,509	3,476	3,445
34,0	3,601	3,567	3,534	3,503
35,0	3,656	3,623	3,590	3,560
36,0	3,709	3,676	3,644	3,614
37,0	3,760	3,728	3,696	3,666
38,0	3,809	3,777	3,745	3,716
39,0	3,856	3,824	3,793	3,764
40,0	3,901	3,870	3,839	3,811
41,0	3,944	3,914	3,884	3,855
42,0	3,986	3,956	3,926	3,898
43,0	4,026	3,996	3,967	3,940
44,0	4,064	4,035	4,007	3,979
45,0	4,101	4,073	4,045	4,018
46,0	4,137	4,109	4,081	4,055
47,0	4,171	4,143	4,116	4,090
48,0	4,203	4,177	4,150	4,124
49,0	4,235	4,209	4,182	4,157
50,0	4,265	4,239	4,213	4,188
51,0	4,294	4,269	4,243	4,219
52,0	4,322	4,297	4,272	4,249
53,0	4,349	4,324	4,300	4,277
54,0	4,374	4,351	4,327	4,304
55,0	4,399	4,376	4,352	4,330
56,0	4,423	4,400	4,377	4,355
57,0	4,446	4,423	4,401	4,380
58,0	4,467	4,446	4,424	4,403
59,0	4,488	4,467	4,446	4,425
60,0	4,509	4,488	4,467	4,447

5. Caractéristiques de l'électrode

Réponse de l'électrode

Le relevé du potentiel d'électrode par rapport à la concentration en argent est en ligne droite sur le papier semi-logarithmique jusqu'à ce que la concentration atteigne 10^{-6} mol/L avec une pente d'environ 54 à 60 mV par changement de décade en concentration. Voir **Figure 2**.

Le relevé du potentiel d'électrode par rapport à la concentration en sulfure est en ligne droite sur le papier semi-logarithmique jusqu'à ce que la concentration atteigne 10^{-5} mol/L, avec une pente d'environ -25 à -30 mV par changement de décade en concentration. Voir **Figure 4**.

L'électrode présente un temps de réponse (99% du relevé stable de potentiel) d'une minute ou moins pour les concentrations comprises dans la plage linéaire de l'électrode. Le temps de réponse varie pour les concentrations situées en deçà de la plage linéaire de l'électrode et peut demander plusieurs secondes dans les solutions plus concentrées ou jusqu'à plusieurs minutes à proximité de la limite de détection. Voir **Figure 6**.

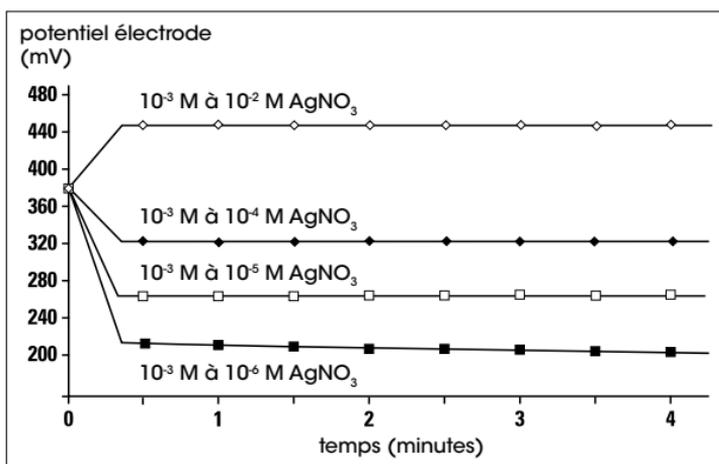


Figure 6 – Réponse type de l'électrode

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 d'argent directs reproductibles à $\pm 2\%$ et des mesurages de sulfure directs reproductibles à $\pm 4\%$.

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 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 2\text{ }^{\circ}\text{F}$). Au niveau 10^{-3} mol/L , une différence de température d' $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ aboutit à une erreur de 2% pour les mesurages d'argent ou de 4% pour les mesurages de sulfure. 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 argent/sulfure 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 **tabelle 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 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 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. L'utilisation de l'électrode à des températures supérieures à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ne peut être qu'intermittente.

Pour les mesurages de sulfure, la solution de remplissage de référence Electrolyte A minimise les potentiels de jonction et procure une température optimale et un temps de réponse optimal. La solution de remplissage de référence Electrolyte A produit un point isopotential de $3 \times 10^{-5}\text{ mol/L S}^{2-}$. Pour les mesurages d'argent, la solution de remplissage de référence Electrolyte C procure une température optimale et un temps de réponse optimal. La solution de remplissage de référence Electrolyte C produit un point isopotential de $2 \times 10^{-3}\text{ mol/L Ag}^{+}$. Le point isopotential est la concentration à laquelle le potentiel

de l'électrode ne varie pas avec la température. Le point isopotential produit par les deux solutions de remplissage étant connu, l'électrode combinée Argent/Sulfure perfectION™ peut être utilisée sur des appareils qui permettent la compensation de température automatique de l'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.

Table 7 – Pente théorique en fonction des valeurs de température

Température (°C)	Pente argent (mV)	Pente sulfure (mV)
0	54,2	- 27,1
10	56,2	- 28,1
20	58,2	- 29,1
25	59,2	- 29,6
30	60,1	- 30,1
40	62,1	- 31,1
50	64,1	- 32,1

Interférences

Aucun échantillon d'argent ne doit contenir du mercure. Etant donné que HgS et Hg₂S sont extrêmement insolubles, il n'y aura aucune trace de mercure dans les échantillons de sulfure. Les protéines alimentaires et les échantillons biologiques interfèrent avec les mesurages d'argent. Éliminez l'interférence protéique en acidifiant la solution à un pH 2–3 avec 1 mol/L HNO₃. La membrane de détection de l'électrode est oxydée par H₂O₂.

Si l'électrode est exposée à de hauts niveaux d'ions perturbateurs, elle risque de devenir instable 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 30 minutes dans une solution de nitrate d'argent de 0,2 mol/L.

Effets du pH

Dans les solutions de base dépourvues d'ammoniac, l'argent réagit aux ions hydroxyde pour former un précipité d'Ag₂O. Ceci peut être évité en gardant les solutions légèrement acides; utilisez 1 mol/L de HNO₃ pour régler le pH des solutions d'argent en dessous du pH 8 si nécessaire.

L'ion hydrogène complexe l'ion sulfure pour former l'ion bisulfure (HS⁻) et le sulfure d'hydrogène (H₂S). Plus le pH est bas, plus la quantité d'ions sulfure complexés est grande. Dans les solutions acides, le sulfure est principalement sous la forme de H₂S. Dans la plage de pH intermédiaire, (jusqu'à un pH 12 environ), presque tout le sulfure est sous la forme HS⁻. Uniquement dans les solutions très basiques, le sulfure existe principalement sous la forme d'ion libre (S²⁻). L'utilisation du tampon anti-oxydant de sulfure dans tous les échantillons et les étalons maintient un niveau fixe de S²⁻.

Complexation

Pour les ions argent et sulfure la concentration totale dans les deux cas (C_t) se compose d'ions libres (C_f) et d'ions liés ou complexés en solution (C_b):

$$C_t = C_f + C_b$$

L'électrode répondant uniquement aux ions libres, tout agent complexant de la solution réduit la concentration mesurée d'argent ou de sulfure. L'addition connue est la procédure recommandée pour le mesurage de l'argent en présence d'agents complexants.

Les ions argent forment des complexes avec un grand nombre d'espèces, y compris les espèces communes comme l'EDTA et autres agents chélatants, l'ammoniac, le thiosulfate et le cyanure.

Le sulfure forme des complexes avec l'ion hydrogène (HS⁻ et H₂S). De plus, l'ion sulfure forme des complexes solubles avec les ions sulfure élémentaire, étain, antimoine et arsenic.

Principe de fonctionnement

L'électrode argent/sulfure est composée d'un cône interne encollé dans un corps en époxy. Lorsque le cône interne est en contact avec une solution contenant des ions argent ou sulfure, un potentiel d'électrode se développe à travers la membrane de détection. Ce potentiel qui dépend du niveau d'ions argent ou sulfure 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 argent/sulfure de la solution est décrit par l'équation de Nernst.

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

là

E = potentiel d'électrode mesuré

E₀ = potentiel de référence (une constante)

A = niveau d'activité ionique argent/sulfure dans la solution

S = pente de l'électrode (environ 57 mV par décade pour l'argent et environ 27 mV par décade pour le sulfure)

Le niveau d'ions argent ou sulfure, A, constitue l'activité ou la « concentration effective » des ions argent ou sulfure libres dans la solution. L'activité ionique argent ou sulfure est associée à la concentration en ions argent ou sulfure libres, C_i, par le coefficient d'activité, γ_i.

$$A = \gamma_i * C_i$$

Les coefficients d'activité ionique sont variables et dépendent largement de la force ionique totale. La force ionique se définit comme étant:

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

là

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 d'argent de façon à ce que la force ionique du fond soit élevée et constante relativement. Un tampon anti-oxydant de sulfure est ajouté aux étalons et échantillons de sulfure pour empêcher l'oxydation, la formation d'ions sulfure libres à partir des ions hydrogène et pour régler la force ionique du fond. 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 à l'argent ou au sulfure. 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 dans la solution étalon que dans la solution d'échantillon. Autrement, le changement de potentiel de jonction liquide apparaît sous forme d'erreur dans le potentiel d'électrode mesuré.

Les solutions de remplissage de référence perfectION™ sont conçues spécialement pour remplir toutes les conditions de l'électrode de référence. La solution de remplissage est équitransportante. Pour cette raison, la vitesse de diffusion des ions positifs et négatifs de la solution de remplissage dans l'échantillon est aussi égale que possible. Si le débit de charge positive et négative dans la solution d'échantillon est égal, il peut en résulter un potentiel de jonction minimum.

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 mesure 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 les solutions de remplissage, l'ISA ou le tampon anti-oxydant de sulfure ainsi que 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 aux sections **Calibrages directs** argent et sulfure. 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 l'échantillon est visqueux, l'addition d'analyte peut résoudre le problème. Si vous travaillez avec des échantillons bas niveau, suivez la procédure de **Calibrage bas niveau** recommandée.

Liste de contrôle de dépannage

Symptôme: relevé hors échelle ou hors plage

L'électrode est colmatée ou sale – reportez-vous à la section **Maintenance de l'électrode** pour consulter les instructions de nettoyage.

La jonction de l'électrode est sèche – appuyez sur le capuchon pour laisser s'échapper quelques gouttes de solution de remplissage de l'électrode.

Solution de remplissage de référence non ajoutée – remplissez l'électrode jusqu'à l'orifice de remplissage avec la solution de remplissage de référence. Reportez-vous à la section **Préparation de l'électrode** pour plus de détails.

Bulle d'air sur la membrane de détection – Éliminez les bulles d'air en tapotant l'électrode sur le côté.

L'électrode n'est pas dans la solution – Insérez l'électrode dans la solution.

L'électrode n'est pas correctement branchée sur l'appareil – débranchez et reconnectez l'électrode.

Appareil de mesure/titreur défectueux – reportez-vous au guide d'utilisation de l'appareil de mesure/du titreur.

Symptôme: pente basse ou pas de pente

Solution de remplissage de référence insuffisante – remplissez l'électrode jusqu'à l'orifice de remplissage avec la solution de remplissage de référence.

L'électrode est colmatée ou sale – reportez-vous à la section **Maintenance de l'électrode** pour consulter les instructions de nettoyage.

La jonction de l'électrode est sèche – appuyez sur le capuchon pour laisser s'échapper quelques gouttes de solution de remplissage de l'électrode.

Étalons contaminés ou incorrects – préparez des étalons frais.

ISA ou tampon anti-oxydant de sulfure non utilisé – pour les mesurages d'argent, l'ISA doit être ajouté à tous les étalons et échantillons. Pour les mesurages de sulfure, le tampon anti-oxydant de sulfure doit être ajouté aux étalons et aux échantillons sauf si la procédure de soustraction d'analyte est utilisée. Reportez-vous aux sections **Équipement requis** et **Techniques analytiques** pour obtenir des informations sur les solutions d'ISA et de tampon anti-oxydant de sulfure.

Electrode exposée à des interférences – reportez-vous à la section **Maintenance de l'électrode** pour consulter les consignes de nettoyage.'

Symptôme : pente sulfure haute

Le sulfure est oxydé – utilisez systématiquement de l'eau désaérée lorsque vous préparez des étalons de sulfure pour éviter l'oxydation du sulfure.

Symptôme: relevés bruyants ou instables (confus, changeants)

Solution de remplissage de référence insuffisante – remplissez l'électrode jusqu'à l'orifice de remplissage avec la solution de remplissage de référence.

L'électrode est colmatée ou sale – reportez-vous à la section **Maintenance de l'électrode** pour consulter les instructions de nettoyage.

La jonction de l'électrode est sèche – appuyez sur le capuchon pour laisser s'échapper quelques gouttes de solution de remplissage de l'électrode.

ISA ou tampon anti-oxydant de sulfure non utilisé – pour les mesurages d'argent, l'ISA doit être ajouté à tous les étalons et échantillons. Pour les mesurages de sulfure, le tampon anti-oxydant de sulfure doit être ajouté aux étalons et aux échantillons sauf si la procédure de soustraction d'analyte est utilisée. Reportez-vous aux sections **Équipement requis** et **Techniques analytiques** pour obtenir des informations sur les solutions d'ISA et de tampon anti-oxydant de sulfure.

Bulle d'air sur la membrane de détection – Éliminez les bulles d'air en tapotant l'électrode sur le côté.

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.

Appareil de mesure/titreur défectueux – reportez-vous au guide d'utilisation de l'appareil de mesure/du titreur.

Symptôme: mauvaise réponse mais courbe de calibrage correcte

Étalons contaminés ou incorrects – préparez des étalons frais.

Mise à l'échelle incorrecte du papier semi-logarithmique – reportez-vous à la section **Calibrage direct**.

Signe mV utilisé incorrect – Assurez-vous de bien enregistrer le signe des valeurs mV.

Unités utilisées incorrectes – Appliquez le facteur de conversion correct.

Pour les mesurages d'argent: 10^{-3} mol/L = 107,9 mg/L d'argent

Pour les mesurages de sulfure: 10^{-3} mol/L = 32,06 mg/L de sulfure

Agents complexants dans l'échantillon – utilisez l'addition connue, les techniques de titrage ou une procédure de décomplexation.

ISA ou tampon anti-oxydant de sulfure ajouté aux étalons mais pas aux échantillons – ajoutez la même proportion d'ISA ou de tampon anti-oxydant de sulfure à tous les échantillons et étalons.

Symptôme: dérive

(le relevé change lentement dans une direction)

Solution de remplissage de référence insuffisante – remplissez l'électrode jusqu'à l'orifice de remplissage avec la solution de remplissage de référence.

L'électrode est colmatée ou sale – reportez-vous à la section **Maintenance de l'électrode** pour consulter les instructions de nettoyage.

La jonction de l'électrode est sèche – appuyez sur le capuchon pour laisser s'échapper quelques gouttes de solution de remplissage de l'électrode.

Les échantillons et les étalons sont à des températures différentes – Laissez le temps aux solutions d'atteindre la température ambiante avant d'effectuer les mesures.

Solution de remplissage d'électrode utilisée incorrecte – reportez-vous à la section **Préparation de l'électrode** pour vérifier quelle solution de remplissage est correcte.

Le sulfure est oxydé – utilisez systématiquement de l'eau désaérée lorsque vous préparez des étalons de sulfure pour éviter l'oxydation du sulfure. Diluez les échantillons de sulfure dans un rapport 1:1 avec le tampon anti-oxydant de sulfure tels qu'ils sont captés, sauf lorsque vous utilisez la technique de mesurage de soustraction d'analyte.

Niveau total des espèces dissoutes supérieur à 1 mol/L – diluez les solutions.

Mise à la masse incorrecte de l'appareil de mesure ou de l'agitateur – rectifiez les problèmes de mise à la masse de l'appareil de mesure ou de l'agitateur.

Chaleur générée par l'agitateur magnétique – Placez un isolant thermique entre l'agitateur magnétique et le bécher.

7. Références de commande

Pièces	N° de commande
Electrode combinée Argent/Sulfure avec connecteur BNC perfectION™ comb Ag ⁺ /S ²⁻ :	51344700
Electrode combinée Argent/Sulfure avec connecteur Lemo perfectION™ comb Ag ⁺ /S ²⁻ Lemo:	51344800
Ion Electrolyte B:	51344751
Ion Electrolyte C (argent précis):	51344752
Ion Electrolyte A (sulfure précis):	51344750
Solution étalon argent 1000 mg/L:	51344770
Solution étalon sulfure 1000 mg/L:	51344781
ISE à l'état solide d'ISA:	51344760
Cône démontable:	00022986

8. Spécifications de l'électrode

Type de membrane

état solide

Plage de concentration

Argent: 10^{-7} à 1 mol/L
0,01 à 108 000 mg/L

Sulfure: 10^{-7} à 1 mol/L
0,003 à 32 000 mg/L

Plage pH

pH 2 à 12

Plage de température

0 à 80 °C utilisation continue,
80 à 100 °C utilisation intermittente

Résistance de l'électrode

Moins de 1 M Ω

Reproductibilité

Argent $\pm 2\%$

Sulfure $\pm 4\%$

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-51710851