

perfectION™

Electrode combinée Cuivrique

Mesure des ions réussie



METTLER TOLEDO

Table des matières

1. Introduction	1
2. Equipement requis	3
3. Configuration de l'électrode et du mesurage	4
Préparation de l'électrode	4
Contrôle du fonctionnement de l'électrode (pente)	6
Exigences d'échantillons	7
Conseils de mesurage	8
Entreposage et maintenance de l'électrode	10
Dilutions en série	13
4. Techniques analytiques	14
Technique de calibrage direct	16
Technique de calibrage direct de petit volume	20
Technique de calibrage bas niveau	23
Technique de l'addition connue	25
Technique de titrage des ions cuivriques	32
5. Caractéristiques de l'électrode	36
Réponse de l'électrode	36
Reproductibilité	37
Limites de détection	37
Effets de la température	37
Interférences	38
Effets du pH	40
Complexation	41
Principe de fonctionnement	41
6. Dépannage	44
Liste de contrôle de dépannage	46
7. Références de commande	47
8. Spécifications de l'électrode	49

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 cuivriques (ISE). Il contient également les procédures analytiques générales, les caractéristiques des électrodes ainsi que le principe de fonctionnement des électrodes. Les électrodes cuivriques mesurent les ions cuivriques libres des solutions aqueuses de manière rapide, simple, précise et économe.

Electrode combinée Cuivrique 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 Cuivrique perfectION™ dispose d'un connecteur BNC (n° commande 51344712) et d'un connecteur Lemo (n° commande 51344812) 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 combinée sélective d'ions Cuivriques perfectION™
3. Agitateur
4. Ballons volumétriques, cylindres gradués, béchers et pipettes. L'analyse des ions cuivriques de bas niveau requiert du matériel de laboratoire en plastique.
5. Eau distillée ou désionisée
6. Solution de remplissage de référence électrolytique D (n° commande 51344753)
7. Solution étalon cuivrique 1000 mg/L (n° commande 51344774)
8. Ajusteur de force ionique (ISA) pour électrodes sélectives d'ions solides (n° commande 51344760). Pour ajuster la force ionique des échantillons et des étalons.

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 électrolytique D de référence.

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.

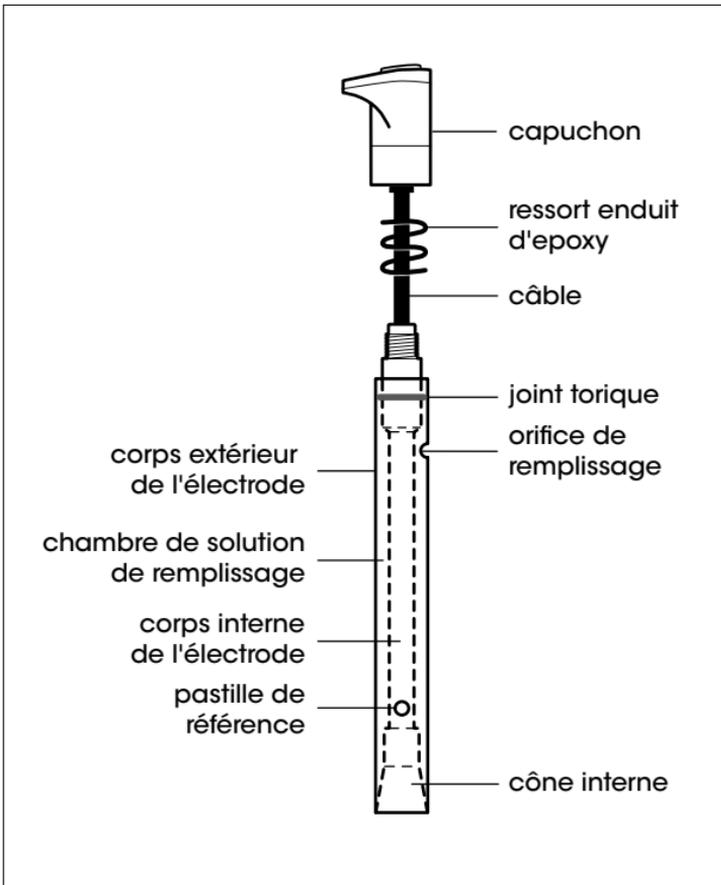


Figure 1 – Electrode combinée Cuivrique perfectionION™

Contrôle du fonctionnement de l'électrode (pente)

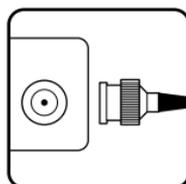
Ces instructions générales peuvent être utilisées sur la plupart des appareils de mesure pour contrôler le fonctionnement des électrodes.

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.

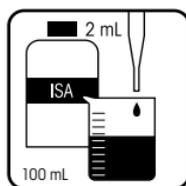
1. Si l'électrode a été entreposée sèche, préparez l'électrode comme décrit dans la section **Préparation de l'électrode**.



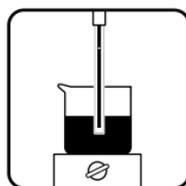
2. Connectez l'électrode à un appareil de mesure en mode mV. Réglez l'appareil de mesure en mode mV.



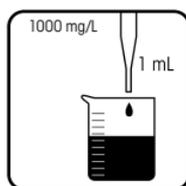
3. Ajoutez 100 mL d'eau distillée et 2 mL d'ISA dans un bécher de 150 mL. Agitez bien la solution.



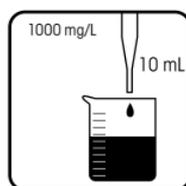
4. Rincez l'électrode à l'eau distillée et placez-la dans la solution préparée à l'étape 3.



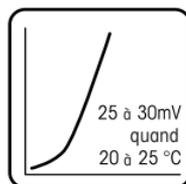
5. Sélectionnez un étalon cuivrique de 0,1 mol/L ou de 1000 mg/L. Pipettez 1 mL d'étalon dans le bécher et agitez bien la solution. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez le potentiel d'électrode en mV.



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



-
7. Il doit y avoir une différence de 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  poxyle de l'électrode cuivrique résiste aux dommages causés par les solutions aqueuses. L'électrode peut être utilisée de manière intermittente dans des solutions contenant du méthanol, du benzène ou de l'acétone.

Les échantillons et les étalons doivent être à la même température. Une différence de 1  C de température pour une solution d'ions cuivriques de 10^{-3} mol/L augmentera la marge d'erreur à environ 2%. La température de la solution doit être inférieure à 80  C.

Les échantillons cuivriques doivent être en dessous du pH 6 pour éviter la précipitation du $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Acidifiez les échantillons avec 1 mol/L de HNO_3 si nécessaire. Reportez-vous à la section **Effets du pH** pour déterminer la plage de pH optimal pour votre échantillon.

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

Conseils de mesurage

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

Table 1 – Facteurs de conversion des unités de concentration en ions cuivriques

mol/L	mg/L
1,0	63550
10^{-1}	6355
$1,57 \times 10^{-2}$	1000
10^{-2}	635,5
10^{-3}	63,55
10^{-4}	6,355
$1,57 \times 10^{-5}$	1

- Agitez tous les étalons et les échantillons uniformément et modérément. Placez un isolant comme de la mousse de polystyrène ou du carton entre l'agitateur magnétique et le bécber 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.
- Laissez tous les étalons et échantillons atteindre la même température en vue de mesurages précis.
- Les échantillons concentrés (plus de 10^{-1} mol/L d'ions cuivriques) doivent être dilués avant d'effectuer les mesurages.
- 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 temporaire pouvant aller jusqu'à une semaine, entreposez l'électrode dans une solution de chlorure de potassium de 4 mol/L contenant du cuivre. La concentration en ions cuivriques de la solution d'entreposage doit être proche de l'étalon cuivrique de calibrage le moins concentré. N'ajoutez pas d'ISA à la solution d'entreposage. 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 une bande 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 cuivrique d'1 mg/L ou de 10^{-5} mol/L pendant dix minutes.

Rinçage de l'électrode

Si la zone située entre le manchon d'électrode et le cône intérieur 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 l'électrode. 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.

Démontage et remontage de l'électrode

Remarque: Le démontage 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 l'électrode.
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 interne 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.
5. 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 du manchon.
6. 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.
7. 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 cuivrique de 100 mg/L** – Pipettez 10 mL de l'étalon de 1000 mg/L dans un ballon volumétrique de 100 mL. Diluez jusqu'au repère à l'eau désionisée et mélangez bien.
2. **Préparation d'un étalon de 10 mg/L** – Pipettez 10 mL de l'étalon de 100 mg/L dans un ballon volumétrique de 100 mL. Diluez jusqu'au repère à l'eau désionisée et mélangez bien.
3. **Préparation d'un étalon de 1 mg/L** – Pipettez 10 mL de l'étalon de 10 mg/L dans un ballon volumétrique de 100 mL. Diluez jusqu'au repère à l'eau désionisée et mélangez bien.

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

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$

C_1 = concentration de l'étalon d'origine

V_1 = volume de l'étalon d'origine

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

V_2 = volume de l'étalon après dilution

Par exemple, pour préparer 1000 mL d'un étalon cuivrique de 100 mg/L à partir d'un étalon cuivrique de 6355 mg/L:

C_1 = 6355 mg/L

V_1 = inconnu

C_2 = 100 mg/L

V_2 = 1000 mL

$6355 \text{ mg/L} * V_1 = 100 \text{ mg/L} * 1000 \text{ mL}$

$V_1 = (100 \text{ mg/L} * 1000 \text{ mL}) / 6355 \text{ mg/L} = 15,7 \text{ mL}$

4. Techniques analytiques

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

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

Le **calibrage bas niveau** est similaire à la technique de calibrage direct. Cette méthode est recommandée lorsque la concentration en cuivre prévue de l'échantillon est inférieure à 0,6 mg/L ou à 10^{-5} mol/L. Un calibrage trois points minimum est recommandé pour compenser la réponse non-linéaire de l'électrode à ces concentrations. Le meilleur moyen de préparer les étalons de calibrage bas niveau consiste à appliquer une procédure de préparation d'étalon de calibrage spécial (page 23).

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 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.

La **méthode de titrage par indicateur** est utile pour mesurer des espèces ioniques lorsqu'il n'existe pas d'électrode ionique spécifique. Dans cette méthode, les électrodes détectent l'espèce réactive qui a été ajoutée à l'échantillon avant le titrage. L'électrode cuivrique peut être utilisée dans les titrages par indicateur pour de nombreux ions métalliques différents.

	Direct	Petit volume direct	Bas niveau	Addition connue	Titrage
[Cu ⁺²] < 0,6 mg/L			✓		
[Cu ⁺²] < 0,6 mg/L	✓			✓	✓
[Cu ⁺²] < 1,0 mg/L		✓			
Précision accrue					✓
Echantillonnage occasionnel				✓	
Petit volume d'échantillon		✓		✓	
Grand nombre d'échantillons	✓		✓	✓	
Usage chimique réduit		✓			
Mesurage terrain	✓				
Force ionique supérieure à 0,1 mol/L	✓			✓	
Analyse d'autres métaux					✓ (Titration par indicateur)

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.

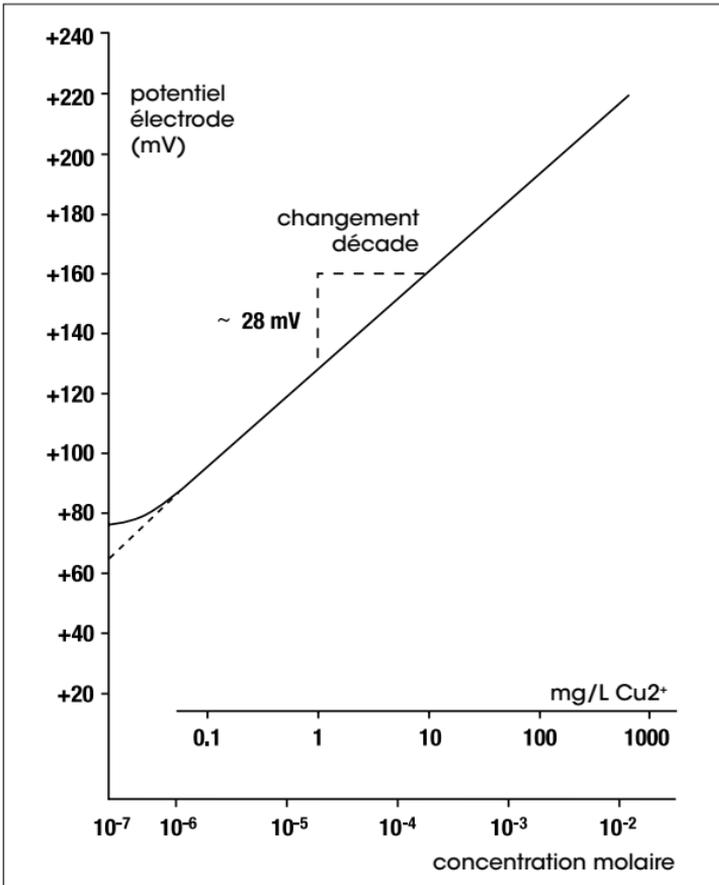


Figure 2 – Courbe type du calibrage direct

Vue d'ensemble du calibrage direct

Les procédures de calibrages directs sont recommandées pour réaliser des mesurages de niveau modéré à haut niveau. Tous les échantillons doivent figurer dans la plage linéaire de l'électrode; supérieure à 0,6 mg/L ou 10^{-5} mol/L de cuivre. 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 plus d'informations spécifiques.

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

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

Technique de calibrage direct de petit volume

Tirez avantage des fonctions de conception spéciale disponibles sur l'électrode combinée Cuivrique perfectION™ pour répondre à tous vos besoins de mesure. Grâce à la référence Click & Clear™, cette électrode est capable de mesurer des volumes d'échantillon aussi petits que 5 mL en utilisant la procédure modifiée de calibrage direct. Un volume moindre de solution requise réduit d'autant l'utilisation chimique des étalons cuivriques et d'ISA. La concentration en ions cuivriques de tous les échantillons doit être supérieure à 1 mg/L ou à $1,57 \times 10^{-5}$ mol/L. 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 qu'exerce 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 ions cuivriques est inférieure à 0,6 mg/L (10^{-5} mol/L). Pour les solutions à faible concentration en ions cuivriques 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 cuivre de bas niveau.
- Laissez le temps nécessaire à l'électrode de se stabiliser. Les mesurages de bas niveau requièrent un temps de réponse plus long.
- Agitez tous les étalons et les échantillons uniformément.

Configuration bas niveau

1. Préparez l'électrode comme décrit à la section **Préparation de l'électrode**.
2. Connectez l'électrode à l'appareil de mesure. Réglez l'appareil de mesure en mode mV.
3. Préparez l'ISA de bas niveau en pipettant 20 mL de l'ISA (N° commande 5134476) 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 un étalon cuivrique de 10 mg/L ou un étalon cuivrique de 10^{-4} mol/L. Pour préparer l'étalon de 10 mg/L, pipettez 10 mL de l'étalon de 1000 mg/L dans un ballon volumétrique de 1 L. Diluez jusqu'au repère à l'eau distillée et mélangez bien la solution.

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 cuivrique 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 **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)
1	0,1 mL	0,01 mL	0,001
2	0,1 mL	0,1 mL	0,011
3	1,0 mL	0,9 mL	0,100
4	10 mL	6,0 mL	0,662

Etape	Taille de la pipette	Volume ajouté	Concentration (mol/L)
1	0,1 mL	0,01 mL	$1,0 \times 10^{-8}$
2	0,1 mL	0,1 mL	$1,11 \times 10^{-7}$
3	1,0 mL	0,9 mL	$1,0 \times 10^{-6}$
4	10 mL	10 mL	$9,9 \times 10^{-6}$

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 0,6 mg/L de cuivre) 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 ions cuivriques de l'échantillon lorsqu'elle est ajoutée à la solution d'échantillon. Reportez-vous aux indications de la **table 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.

Table 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. Pipettez la quantité appropriée de solution étalon dans le bécher. Agitez bien la solution.
5. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la concentration de l'échantillon.

Addition connue sur un appareil de mesure en mode millivolt

1. Réglez l'appareil de mesure en mode mV relatif. Si le mode mV relatif n'est pas disponible, utilisez le mode mV.
2. Mesurez 100 mL de l'échantillon et 2 mL d'ISA, puis versez les solutions dans un bécher de 150 mL. Agitez bien la solution.
3. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez l'électrode dans le bécher. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la valeur mV instantanée.
4. Pipettez la quantité appropriée de la solution étalon dans le bécher. Agitez bien la solution.
5. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la valeur mV. 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
3,0	0,2512	0,2550	0,2586	0,2623
3,5	0,2196	0,2230	0,2264	0,2298
4,0	0,1941	0,1973	0,2005	0,2036
4,5	0,1732	0,1762	0,1791	0,1821
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
7,5	0,0992	0,1012	0,1033	0,1054
7,6	0,0976	0,0997	0,1017	0,1037
7,8	0,0946	0,0966	0,0986	0,1006
8,0	0,0917	0,0936	0,0956	0,0976
8,2	0,0889	0,0908	0,0928	0,0947
8,4	0,0863	0,0882	0,0900	0,0919
8,6	0,0837	0,0856	0,0874	0,0893
8,8	0,0813	0,0831	0,0849	0,0868
9,0	0,0790	0,0808	0,0825	0,0843
9,2	0,0767	0,0785	0,0803	0,0820
9,4	0,0746	0,0763	0,0780	0,0798
9,6	0,0725	0,0742	0,0759	0,0776
9,8	0,0706	0,0722	0,0739	0,0755
10,0	0,0687	0,0703	0,0719	0,0735
10,2	0,0668	0,0684	0,0700	0,0716
10,4	0,0651	0,0666	0,0682	0,0698
10,6	0,0634	0,0649	0,0665	0,0680
10,8	0,0617	0,0633	0,0648	0,0663
11,0	0,0602	0,0617	0,0631	0,0646
11,2	0,0586	0,0601	0,0616	0,0630
11,4	0,0572	0,0586	0,0600	0,0615

ΔE	Rapport concentration Q			
	28,6	29,1	29,6	30,1
11,6	0,0557	0,0572	0,0586	0,0600
11,8	0,0544	0,0558	0,0572	0,0585
12,0	0,0530	0,0544	0,0558	0,0572
12,2	0,0518	0,0531	0,0545	0,0558
12,4	0,0505	0,0518	0,0532	0,0545
12,6	0,0493	0,0506	0,0519	0,0532
12,8	0,0481	0,0494	0,0507	0,0520
13,0	0,0470	0,0483	0,0495	0,0508
13,2	0,0459	0,0472	0,0484	0,0497
13,4	0,0449	0,0461	0,0473	0,0485
13,6	0,0438	0,0450	0,0462	0,0474
13,8	0,0428	0,0440	0,0452	0,0464
14,0	0,0419	0,0430	0,0442	0,0454
14,2	0,0409	0,0421	0,0432	0,0444
14,4	0,0400	0,0411	0,0423	0,0434
14,6	0,0391	0,0402	0,0413	0,0425
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
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

ΔE	Rapport concentration Q			
	28,6	29,1	29,6	30,1
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
46,5	0,0022	0,0024	0,0025	0,0027
47,0	0,0021	0,0023	0,0024	0,0026
47,5	0,0020	0,0022	0,0023	0,0025
48,0	0,0019	0,0021	0,0022	0,0024
48,5	0,0019	0,0020	0,0021	0,0023
49,0	0,0018	0,0019	0,0021	0,0022
49,5	0,0017	0,0018	0,0020	0,0021
50,0	0,0017	0,0018	0,0019	0,0020
50,5	0,0016	0,0017	0,0018	0,0019
51,0	0,0015	0,0016	0,0018	0,0019
51,5	0,0015	0,0016	0,0017	0,0018
52,0	0,0014	0,0015	0,0016	0,0017
52,5	0,0013	0,0015	0,0016	0,0017
53,0	0,0013	0,0014	0,0015	0,0016
53,5	0,0012	0,0013	0,0014	0,0015
54,0	0,0012	0,0013	0,0014	0,0015
54,5	0,0011	0,0012	0,0013	0,0014
55,0	0,0011	0,0012	0,0013	0,0014
55,5	0,0011	0,0011	0,0012	0,0013
56,0	0,0010	0,0011	0,0012	0,0013
56,5	0,0010	0,0011	0,0011	0,0012
57,0	0,0009	0,0010	0,0011	0,0012
57,5	0,0009	0,0010	0,0011	0,0011
58,0	0,0009	0,0009	0,0010	0,0011
58,5	0,0008	0,0009	0,0010	0,0010
59,0	0,0008	0,0009	0,0009	0,0010
59,5	0,0008	0,0008	0,0009	0,0010
60,0	0,0007	0,0008	0,0009	0,0009

Technique de titrage des ions cuivriques

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

L'EDTA complexe d'autres cations en dehors des ions cuivriques. Les interférences des ions alcalinoterreux et d'autres ions, dont les complexes de l'EDTA sont stables uniquement à un pH haut, peuvent être éliminées en effectuant le titrage des ions cuivriques à un pH bas. 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 des ions cuivriques

1. Préparez l'électrode comme décrit à la section **Préparation de l'électrode**.
2. Connectez l'électrode à l'entrée du capteur mV du titreur.
3. Préparez 1 mol/L de solution-mère d'EDTA en ajoutant 38,0 g de Na_4EDTA de qualité réactif dans un ballon volumétrique de 100 mL. 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 cuivre total doit être au moins égale à 10^{-3} mol/L.

Procédure du titrage des ions cuivriques

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

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

là

Q = VEQ * c * TITRE

VEQ = Volume au point d'équivalence

c = concentration de consigne du réactif EDTA

TITRE = Titre du réactif EDTA

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

m = volume de la solution d'échantillon

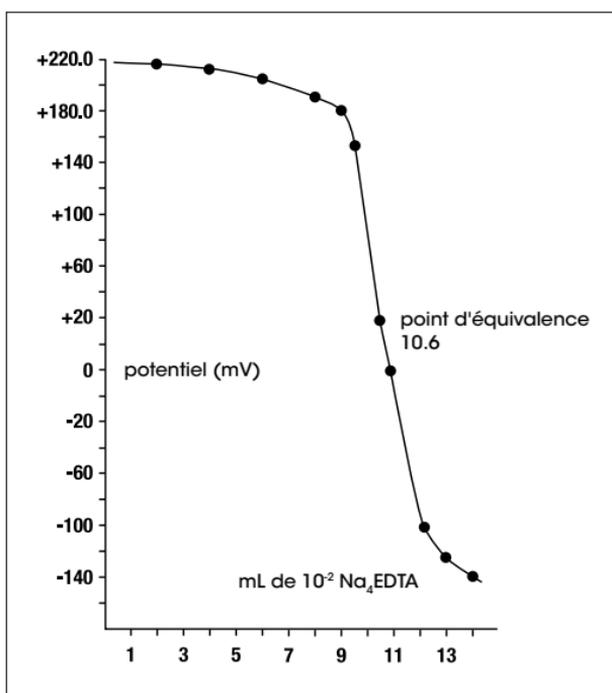


Figure 3 – Titrage type de 10^{-3} mol/L de CuCl_2 avec 10^{-2} mol/L de Na_4EDTA

Titrages par indicateurs

L'électrode peut être utilisée pour détecter le point d'équivalence des titrages d'autres ions métalliques. Une petite quantité de complexe de cuivre est ajoutée à l'échantillon et un titrage complexométrique est réalisé. Le volume du point d'équivalence du réactif est utilisé pour calculer la concentration de l'échantillon. Le niveau minimum des ions de l'échantillon pouvant être déterminé par un titrage par indicateur est supérieur à 10^{-4} mol/L. La **tablette 6** répertorie plusieurs espèces dont le titrage est possible et indique les solutions et réactifs appropriés.

1. Préparez la solution de 10^{-2} mol/L avec l'étalon cuivrique et le réactif (voir la **tablette 6**) à un rapport molaire égal des ions Cu^{2+} et de l'agent complexant et diluez comme il convient.
2. Préparez une solution titrée environ 10 fois plus concentrée que l'échantillon.
3. Placez l'électrode dans 50 à 100 mL de l'échantillon. Enregistrez le volume d'échantillon. Ajoutez 1 mL de réactif à l'échantillon. Réglez l'échantillon sur pH 9 en effectuant un titrage en point d'équivalence sur un titreux compact Tx Excellence ou G20 compacts équipé d'une électrode en verre à pH calibré.
4. Réalisez un titrage au point d'équivalence en utilisant un modèle de méthode de titrage au point d'équivalence standard disponible sur les titreux Tx Excellence et G20 compacts. Le point d'équivalence du titrage correspond au point de la plus grande pente (point d'inflexion). Voir **Figure 4**.
5. La concentration de la solution d'échantillon est calculée à l'aide de l'équation suivante:

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

là

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

VEQ = Volume au point d'équivalence

c = concentration de consigne du réactif EDTA

TITRE = Titre du réactif EDTA

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

m = volume de la solution d'échantillon

Table 6 – Réactifs et solutions titrées des titrages à indicateurs

Indicator Titrations with the Solid-State Cupric Ion Selective Electrode, Ross, J.W., and Frant, mol/L.S.; Anal. Chem., 1969, 41(13), 1900.

Espèce	Réactif (10^{-2} mol/L)	Solution titrée
Baryum	CuCDTA	CDTA
Calcium	CuEGTA	EGTA
Cobalt (2+)	CuEDTA	EDTA
Magnésium	CuEDTA	EDTA
Manganèse (2+)	CuEDTA	EDTA
Nickel	CuTEPA	TEPA
Strontium	CuEDTA	EDTA
Vanadium	CuEDTA	EDTA
Zinc	CuTEPA	TEPA

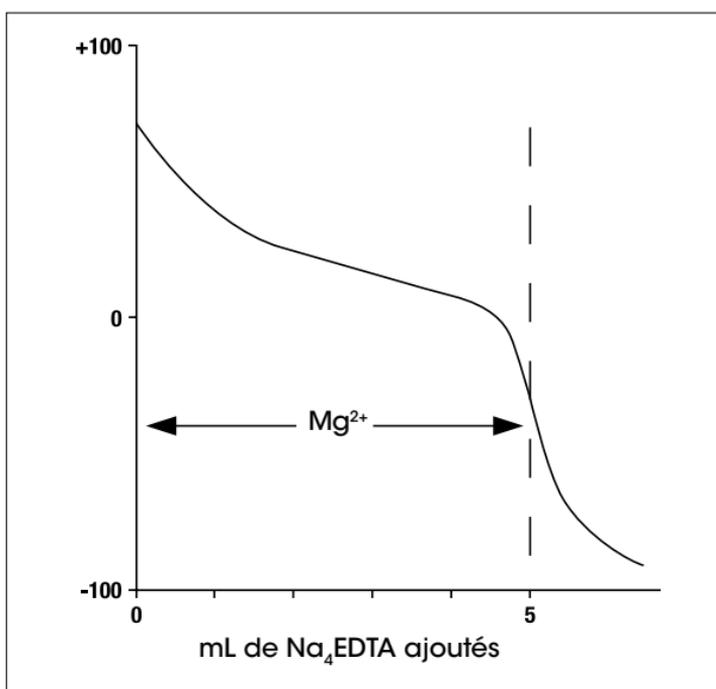


Figure 4 – Titration of 100 mL of 10^{-3} mol/L of Mg^{2+} (Indicator CuEDTA added to the sample)

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.

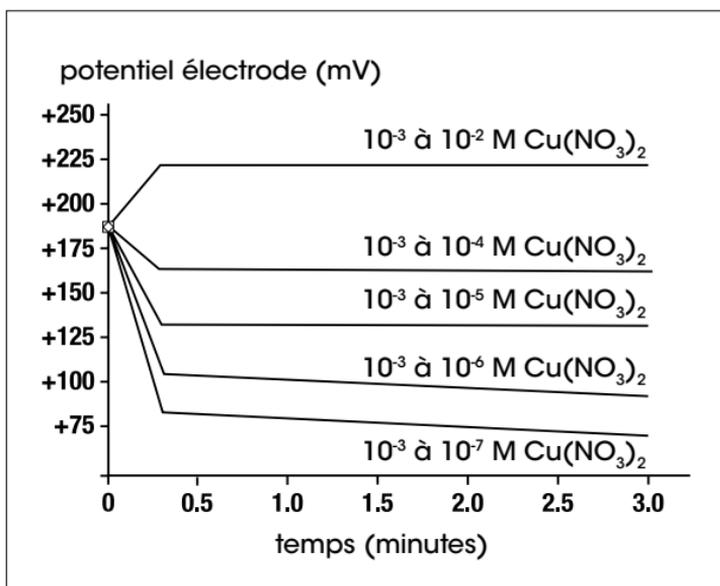


Figure 5 – Réponse type de l'électrode aux changements soudains de la concentration en $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

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 neutres, les concentrations en ions cuivriques peuvent être mesurées à des niveaux aussi bas que 10^{-8} mol/L (6×10^{-4} mg/L). Un soin extrême doit être apporté dans les déterminations inférieures à 10^{-5} mol/L (0,6 mg/L) afin d'éviter la contamination des échantillons ou l'absorption des ions cuivriques sur les parois des récipients.

Effets de la température

Etant donné que les changements de température affectent les potentiels d'électrode, l'écart de température entre les solutions étalons et échantillons doit être de ± 1 °C (± 2 °F). A un niveau de 10^{-3} mol/L, un écart de température de 1 °C entraîne une marge d'erreur supérieure à 4%. 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 (voir page 41). 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 80 °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 °C ne peut être qu'intermittente.

Table 7 – 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
50	32,1

La solution de remplissage de référence électrolytique D incluse avec l'électrode, minimise les potentiels de jonction et procure une température optimale et un temps de réponse optimal.

Interférences

Les ions mercure et argent empoisonnent la membrane de détection de l'électrode cuivrique et ne doivent pas être présents dans la solution de l'échantillon. Si l'électrode est exposée à l'une de ces espèces à une concentration supérieure à 10^{-7} mol/L, il est nécessaire de polir la membrane de détection de l'électrode. Les ions ferriques affectent la membrane de détection uniquement si le niveau d'ions ferriques est supérieur à un dixième du niveau d'ions cuivriques (les ions ferriques peuvent être éliminés de l'échantillon en ajoutant du fluorure de sodium et en réglant l'échantillon à un pH compris entre 4 et 6).

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 polissant. Reportez-vous à la section **Maintenance de l'électrode**.

Dans certains cas, les ions chlorure et bromure interfèrent avec le fonctionnement de l'électrode. L'interférence dépend du niveau des ions chlorure et bromure par rapport au niveau des ions cuivriques de l'échantillon et se produit uniquement si les concentrations (en moles par litre) sont situées en dehors des limites:

$$(\text{Cu}^{2+})(\text{Cl})_2 > 1,6 \times 10^{-6}$$

$$(\text{Cu}^{2+})(\text{Br})_2 > 1,3 \times 10^{-12}$$

La **Figure 6** indique les régions situées au-dessus des lignes dans lesquelles les niveaux d'ions cuivriques et d'ions chlorure ou bromure sont suffisamment élevés pour entraîner un dysfonctionnement de l'électrode.

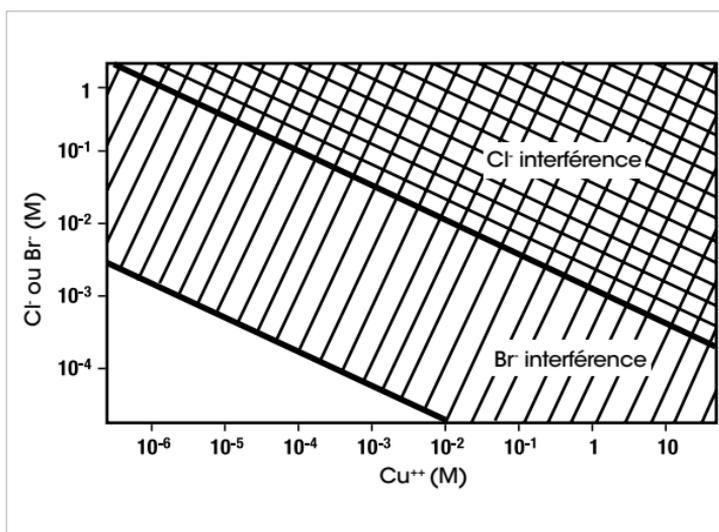


Figure 6 – Interférence des ions chlorure et bromure

Effets du pH

La formation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ insoluble limite la plage de pH au-dessus de laquelle les mesures d'ions cuivriques sont possibles. Le **Figure 7** indique les effets de OH^- dans les solutions de différentes concentrations en ions cuivriques. La région ombrée indique la plage de pH dans laquelle la concentration en ions hydroxyde est suffisamment élevée pour entraîner la précipitation du $\text{Cu}(\text{OH})_2$, réduisant ainsi le niveau d'ions cuivriques libres de l'échantillon. Comme la figure l'indique, plus la concentration en ions cuivriques est élevée, plus le pH dans lequel les ions cuivriques sont précipités par les ions hydroxyde est bas. Le réglage des échantillons et des étalons en dessous d'un pH 6 évite la précipitation par les ions hydroxyde.

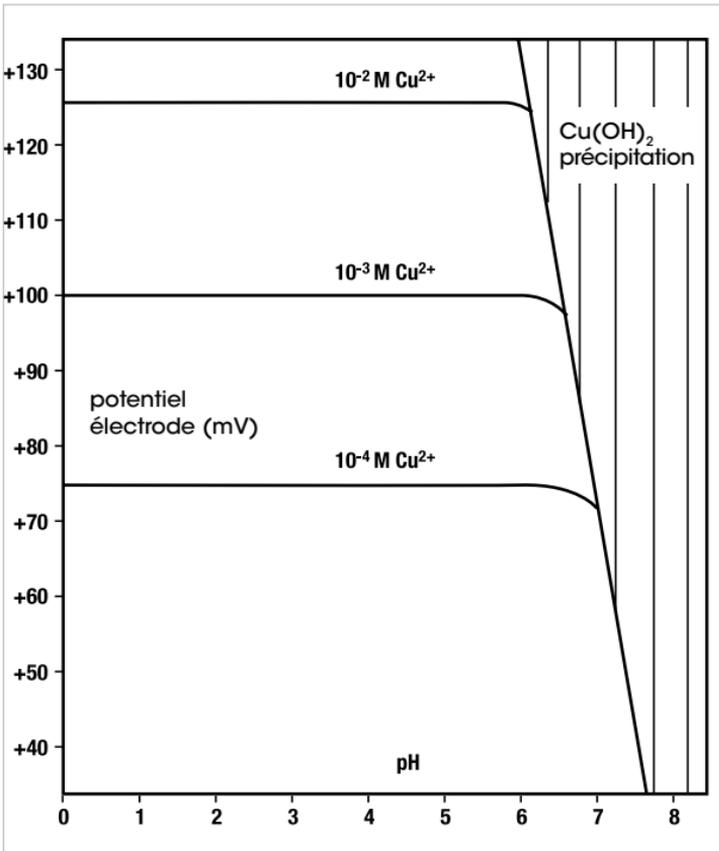


Figure 7 – Précipitation des ions cuivriques par les ions hydroxyde

Complexation

Le cuivre forme des complexes avec une grande variété d'espèces notamment l'acétate, l'ammoniac et les aminés organiques, le citrate, les acides aminés et l'EDTA. L'ampleur de la complexation dépend de la concentration en ions cuivriques, de la concentration de l'agent complexant et de la solution pH. Etant donné que l'électrode répond uniquement aux ions cuivriques libres, la complexation réduit la concentration mesurée. En présence d'agents complexants en grand excès (50 à 100 fois), la concentration totale en ions cuivriques peut être mesurée avec la méthode des additions connues.

Les sels de cuivre solubles sont précipités par les ions sulfure, phosphate et hydroxyde et par d'autres ions. La formation d'un précipité dépend du niveau d'ions cuivriques, d'ions précipitants dans la solution d'échantillon et du pH de la solution.

Principe de fonctionnement

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

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

E = potentiel d'électrode mesuré

E₀ = potentiel de référence (une constante)

A = niveau d'activité des ions cuivriques 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 cuivriques, A , représente l'activité ou la « concentration effective » des ions cuivriques libres dans la solution. L'activité des ions cuivriques est reliée à la concentration en ions cuivriques libres, C_f , par le coefficient d'activité, γ .

$$A = \gamma * C_f$$

L'électrode cuivrique mesure l'activité des ions cuivriques de la même manière qu'une électrode pH mesure l'activité ionique hydrogène. Ceci peut être utile dans l'étude des effets biologiques et pour comprendre la spéciation du cuivre. Pour mesurer l'activité des ions cuivriques, des valeurs d'activité sont affectées aux étalons de cuivre et aucun réglage ISE ou pH n'est réalisé sur les échantillons. Les activités estimées des ions cuivriques de l'étalon de nitrate de cuivre sont indiquées ci-dessous. Pour les autres solutions cuivriques, la présence d'autres espèces affectent l'activité ionique.

Table 8 – Valeurs de concentration et d'activité des solutions étalon de nitrate de cuivre à 25 °C

Concentration (mol/L)	Activité (mol/L)
10^{-1}	$3,2 \times 10^{-2}$
5×10^{-2}	$9,6 \times 10^{-3}$
10^{-2}	$5,5 \times 10^{-3}$
5×10^{-3}	$1,4 \times 10^{-3}$
10^{-3}	$7,9 \times 10^{-4}$
10^{-4}	$9,2 \times 10^{-5}$
10^{-5}	10^{-5}

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

\sum symbolise la somme de tous les types d'ions contenus 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 cuivriques de façon à ce que la force ionique du fond soit élevée et constante relativement aux concentrations variables en ions cuivriques. Pour le cuivre, l'ISA recommandé est 5 mol/L de NaNO_3 . 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 cuivre.

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

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

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

6. Dépannage

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

Appareil de mesure/titreur

L'appareil de mesure 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 des 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 des échantillons**, **Effets de la 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 **Maintenance de l'électrode** pour consulter les instructions de nettoyage.
- La membrane de détection est sale ou dépolie – reportez-vous à la section **Maintenance de l'électrode** 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/au titreur.
- 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 Cuivrique avec connecteur BNC perfectION™ comb Cu ²⁺ :	51344712
Electrode combinée Cuivrique avec connecteur Lemo perfectION™ comb Cu ²⁺ Lemo:	51344812
Ion Electrolyte D:	51344753
Solution étalon cuivrique 1000 mg/L:	51344774
ISE à l'état solide d'ISA:	51344760
Cône démontable:	00022986

8. Spécifications de l'électrode

Type de membrane

état solide

Plage de concentration

10⁻⁸ mol/L à 0,1 mol/L
6,4 x 10⁻⁴ mg/L à 6354 mg/L

Plage de pH

pH 2 à 12

Plage de température

0 à 80 °C utilisation continue

Résistance de l'électrode

Moins de 1 MΩ

Reproductibilité

±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-51710844