

perfectION™

Electrode combinée Cyanure

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	15
Technique de calibrage direct de petit volume	19
Technique de calibrage bas niveau	22
Technique de l'addition connue	24
5. Caractéristiques de l'électrode	31
Réponse de l'électrode	31
Reproductibilité	31
Durée de vie de l'électrode	31
Effets de la température	32
Interférences	33
Limites de détection	34
Complexation	34
Principe de fonctionnement	35
6. Dépannage	37
Liste de contrôle de dépannage	39
7. Références de commande	41
8. Spécifications de l'électrode	43

Introduction

Equipement requis

Configuration de l'électrode et du mesurage

Techniques analytiques

Caractéristiques de l'électrode

Dépannage

Références de commande

Spécifications de l'électrode

Avis toxicologique

*Le gaz HCN, émis par les solutions acides de cyanure, est extrêmement toxique, qu'il soit inhalé dans les poumons ou absorbé par la peau. Utilisez l'ISA recommandé pour conserver le pH de la solution au-dessus de 10. Si l'acidification des solutions est nécessaire (voir la section **Complexation**), elle doit être effectuée sous hotte. Les solutions de cyanure sont également extrêmement toxiques. Utilisez toujours un réservoir de pipette. Ne pipettez jamais à la bouche.*

1. Introduction

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

Electrode combinée Cyanure 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 Cyanure perfectION™ dispose d'un connecteur BNC (n° commande 51344709) et d'un connecteur Lemo (n° commande 51344809) pour les titreur METTLER TOLEDO.

2. Équipement requis

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

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

2. Electrode combinée sélective d'ions cyanure perfectION™
3. Agitateur
4. Ballons volumétriques, cylindres gradués, béchers et pipettes. L'analyse du cyanure de bas niveau requiert du matériel de laboratoire en plastique.
5. Eau distillée ou désionisée
6. Solution de remplissage de référence électrolytique B (n° commande 51344751)
7. Solution étalon cyanure 1000 mg/L (n° commande 51344773)
8. Ajusteur de force ionique (ISA) cyanure: 10 mol/L de NaOH (réactif alcalin)

L'ISA ajuste le pH de la solution à la plage de fonctionnement de l'électrode et une force ionique du fond constante pour les échantillons et les 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 B 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 béccher pour garantir un propre débit. L'orifice de remplissage doit toujours être ouvert pendant les mesurages.

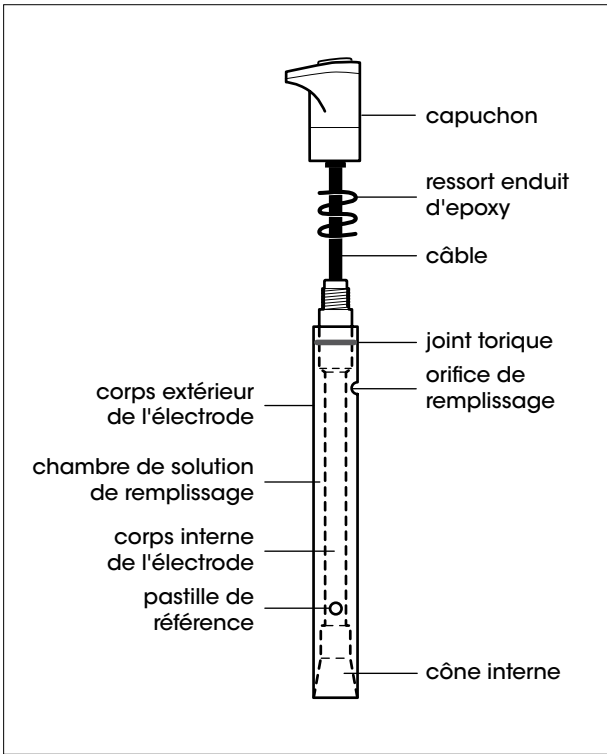


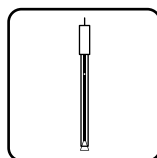
Figure 1 – Electrode combinée cyanure perfectION™

Contrôle du fonctionnement de l'électrode (pente)

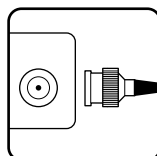
Ces instructions générales peuvent être utilisées sur la plupart des appareils de mesure pour contrôler le fonctionnement des électrodes.

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

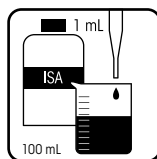
1. Si l'électrode a été entreposée sèche, préparez l'électrode comme décrit dans la section **Préparation de l'électrode**.



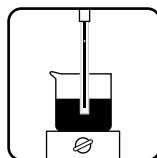
2. Connectez l'électrode à un appareil de mesure en mode mV. Réglez l'appareil de mesure en mode mV.



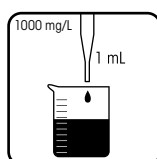
3. Ajoutez 100 mL d'eau distillée et 1 mL d'ISA dans un bécher de 150 mL. Agitez bien la solution.



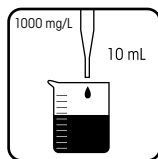
4. Rincez l'électrode à l'eau distillée et placez-la dans la solution préparée à l'étape 3.



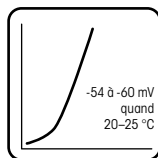
5. Sélectionnez un étalon de cyanure de 10^{-2} mol/L ou de 1000 mg/L. Pipettez 1 mL d'étalon dans le bécher et agitez bien la solution. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez le potentiel d'électrode en mV.



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



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



Exigences d'échantillons

Le corps en époxy de l'électrode cyanure 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 ions cyanure érodent lentement la membrane de détection de l'électrode. Les mesurages de concentrations supérieures à 25 mg/L ou de 10^{-3} mol/L de cyanure doivent rester occasionnels. Diluez si possible les échantillons à moins de 25 mg/L ou de 10^{-3} mol/L de cyanure. Il peut être parfois nécessaire de polir la membrane de détection de l'électrode avec une bande à polir. Voir la section **Maintenance de l'électrode**.

Les échantillons et les étalons doivent être à la même température. Une différence de température de 1 °C de la solution de cyanure donne lieu à une marge d'erreur de mesurage supérieure à 2%. La température de la solution doit être inférieure à 80 °C.

Les échantillons et les étalons doivent être au-dessus du pH 10 pour que le cyanure soit sous forme de CN^- plutôt que de HCN. L'utilisation de l'ISA garantit un pH approprié d'échantillon et d'étalon. 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 cyanure 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 cyanure

mol/L	mg/L de cyanure (CN)
1,0	19000
10 ⁻¹	1900
10 ⁻²	190
10 ⁻³	19
10 ⁻⁴	1,9

- 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 bécher pour éviter des erreurs de mesurage dues au transfert de chaleur vers l'échantillon.
- Utilisez toujours des solutions étalon fraîchement préparées pour le calibrage.
- Rincez systématiquement l'électrode à l'eau distillée entre les mesurages et agitez l'électrode pour éliminer l'eau et empêcher le report d'échantillon. N'essuyez pas et ne frottez pas la membrane de détection de l'électrode.
- Laissez tous les étalons et échantillons atteindre la même température en vue de mesurages précis.
- Les échantillons concentrés (plus de 25 mg/L ou de 10⁻³ mol/L de cyanure) 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. 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 et trempez-la dans un étalon de cyanure 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 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 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 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 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 de cyanure de 100 mg/L** – Pipettez 10 mL de l'étalon de 1000 mg/L dans un ballon volumétrique de 100 mL. Diluez jusqu'au repère à l'eau désionisée et mélangez bien.
2. **Préparation d'un étalon de 10 mg/L** – Pipettez 10 mL de l'étalon de 100 mg/L dans un ballon volumétrique de 100 mL. Diluez jusqu'au repère à l'eau désionisée et mélangez bien.
3. **Préparation d'un étalon de 1 mg/L** – Pipettez 10 mL de l'étalon de 10 mg/L dans un ballon volumétrique de 100 mL. Diluez jusqu'au repère à l'eau désionisée et mélangez bien.

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

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$

C_1 = concentration de l'étalon d'origine

V_1 = volume de l'étalon d'origine

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

V_2 = volume de l'étalon après dilution

Par exemple, pour préparer 100 mL d'un étalon de cyanure de 100 mg/L à partir d'un étalon de cyanure de 260 mg/L:

C_1 = 260 mg/L de cyanure

V_1 = inconnu

C_2 = 100 mg/L de cyanure

V_2 = 100 mL

$260 \text{ mg/L} * V_1 = 100 \text{ mg/L} * 100 \text{ mL}$

$V_1 = (100 \text{ mg/L} * 100 \text{ mL}) / 260 \text{ mg/L} = 38,5 \text{ mL}$

4. Techniques analytiques

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

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

Le **calibrage bas niveau** est similaire à la technique de calibrage direct. Cette méthode est recommandée lorsque la concentration prévue de l'échantillon est inférieure à 0,4 mg/L ou à 5×10^{-6} mol/L de cyanure. Un calibrage trois points minimum est recommandé pour compenser la réponse non-linéaire de l'électrode à ces concentrations. Une procédure de préparation d'étalon de calibrage spécial est le meilleur moyen de préparation des étalons de calibrage bas niveau.

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

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

Technique de calibration directe

Courbe type du calibration directe

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

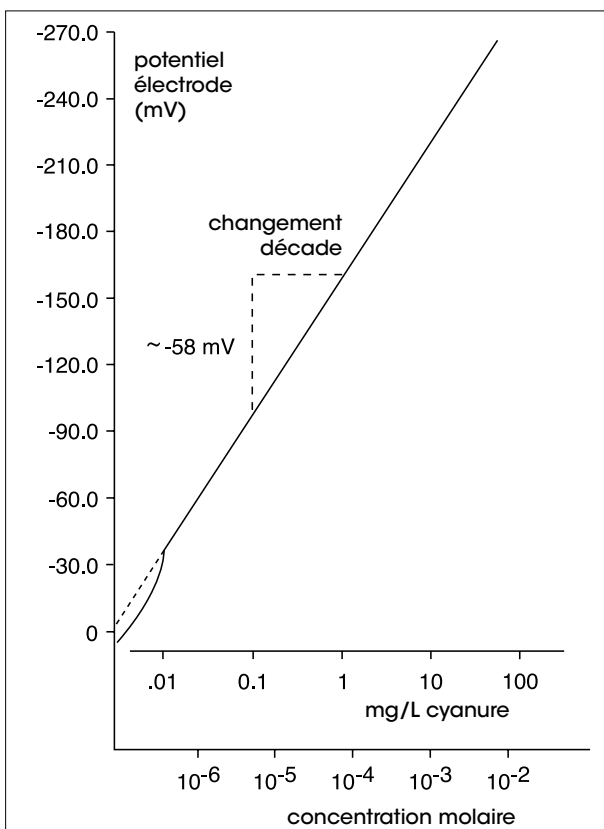


Figure 2 – Courbe type du calibration directe

Vue d'ensemble du calibrage direct

Les procédures de calibrages directs sont recommandées pour réaliser des mesurages de niveau modéré à haut niveau. Les échantillons doivent figurer dans la plage linéaire de l'électrode – supérieure à 0,5 mg/L ou à 2×10^{-5} mol/L de cyanure. 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 1 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 1 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 1 mL d'ISA dans un second bécher de 150 mL, puis agitez bien la solution.
4. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez-la dans le bécher avec l'étalon le plus concentré. Attendez d'obtenir une valeur stable, puis réglez l'appareil de mesure pour afficher la deuxième valeur de l'étalon comme décrit dans le guide d'utilisation de l'appareil.
5. Enregistrez la valeur de pente résultante. La pente doit être comprise entre -54 et -60 mV lorsque la température des étalons est comprise entre 20 et 25 °C.
6. Ajoutez 100 mL d'échantillon et 1 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 100:1.

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 1 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 1 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 d'échantillon et 1 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 100:1.

Technique de calibrage direct de petit volume

Tirez avantage des fonctions de conception spéciale disponibles sur l'électrode combinée cyanure perfectION™ pour répondre à tous vos besoins de mesurage. Grâce à la référence Click & Clear™, cette électrode est capable de mesurer des volumes d'échantillon aussi petits que 5 mL en utilisant la procédure de calibrage direct modifiée. Un volume moindre de solution requise réduit d'autant l'utilisation chimique des étalons cyanure et d'ISA. Cette méthode convient également aux mesurages sur le terrain car l'électrode combinée cyanure ne nécessite pas d'électrode de référence séparée. La concentration en cyanure de tous les échantillons doit être supérieure à 1 mg/L ou à $3,84 \times 10^{-5}$ mol/L. Un calibrage deux points est suffisant même si plus de points peuvent être utilisés. La procédure suivante recommande l'utilisation de 20 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 100:1.
- 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 combinée cyanure 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 20 mL de l'étalon le moins concentré et 0,2 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 20 mL de l'étalon le plus concentré et 0,2 mL d'ISA dans un deuxième bécher de 50 mL, puis agitez bien la solution pour mélanger.
4. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez-la dans le bécher avec l'étalon le plus concentré. Attendez d'obtenir une valeur stable, puis réglez l'appareil de mesure pour afficher la deuxième valeur de l'étalon, comme décrit dans le guide d'utilisation de l'appareil.
5. Enregistrez la valeur de pente résultante. La pente doit être comprise entre -54 et -60 mV lorsque la température des étalons est comprise entre 20 et 25 °C.
6. Ajoutez 20 mL de l'échantillon et 0,2 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 100:1.

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 20 mL de l'étalon le moins concentré et 0,2 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 20 mL de l'étalon le plus concentré et 0,2 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 20 mL de l'échantillon et 0,2 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 100:1.

Technique de calibrage bas niveau

Ces procédures sont destinées aux solutions dont la concentration en cyanure est inférieure à 0,5 mg/L (2×10^{-5} mol/L). Pour les solutions à faible concentration en cyanure 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 mesurages précis en dessous de ces niveaux, une technique par indicateur réalisée avec l'électrode argent/sulfure perfectION™ dotée d'un connecteur BNC (N° pce 51344700) ou LEMO (N° pce 51344800) peut s'avérer préférable.

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 du matériel de laboratoire en plastique pour tous les mesurages de cyanure 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. Utilisez un étalon de cyanure de 10 mg/L ou de 10^{-3} . Pour préparer l'étalon de cyanure de 10 mg/L, pipettez 1 mL de l'étalon de 1000 mg/L dans un ballon volumétrique de 100 mL. 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 dans un bécher de 150 mL.
2. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez-la dans le bécher. Agitez bien la solution.
3. Ajoutez des incréments de l'étalon de cyanure de 10 mg/L ou 10^{-3} mol/L dans le bécher en suivant les étapes décrites dans la **table 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 d'échantillon et 1 mL d'ISA, puis versez les solutions dans un bécher de 150 mL. 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 2 – Courbe de calibrage des calibrages de bas niveau

Additions d'étalon à 100 mL d'eau distillée et 1 mL d'ISA

Etape	Taille de la pipette	Volume ajouté	Concentration (mg/L)
1	1 mL	0,1 mL	0,01
2	1 mL	0,4 mL	0,05
3	1 mL	0,8 mL	0,13
4	2 mL	2,0 mL	0,32

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

Technique de l'addition connue

L'addition connue est une technique adaptée au mesurage d'échantillons dans la plage linéaire de l'électrode (plus de 0,5 mg/L de cyanure) 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 1 mL d'ISA à chaque 100 mL d'échantillon avant l'analyse.
- Le volume d'addition d'étalon ne doit pas être supérieur à 10% du volume de l'échantillon. En cas contraire, vous devez pré-traiter l'étalon à l'ISA dans un rapport 100:1. Voir la **tablette 3**.

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

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

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

ΔE	Rapport concentration Q			
	-57,2	-58,2	-59,2	-60,1
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	0,1066
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
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

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

5. Caractéristiques de l'électrode

Réponse de l'électrode

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

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

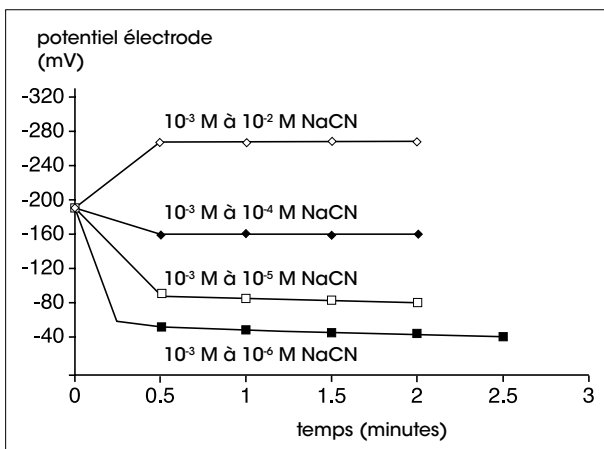


Figure 3 – Réponse type de l'électrode

Reproductibilité

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

Durée de vie des électrodes

A cause de la dissolution de la membrane de détection par les ions cyanure, la durée de vie de l'électrode est gravement affectée par l'exposition à de hauts niveaux de cyanure. Les mesurages de concentrations supérieures à 10^{-3} mol/L ne peuvent être qu'intermittents.

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 2%. Le potentiel absolu de l'électrode de référence change lentement avec la température à cause des équilibres de solubilité dont l'électrode dépend. La pente de l'électrode varie également avec la température comme indiqué par le facteur S dans l'équation de Nernst. Les valeurs théoriques de la pente à différentes températures sont données dans la **table 6**. En cas de changement de température, l'appareil de mesure et l'électrode doivent être recalibrés.

L'électrode peut être utilisée à des températures comprises entre 0 et 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 6 – Pente théorique en fonction des valeurs de température

Température (°C)	Pente (mV)
0	-54,2
10	-56,2
20	-58,2
25	-59,2
30	-60,1
40	-62,1
50	-64,1

Interférences

Il y aura dysfonctionnement de l'électrode si les ions répertoriés à la **tablette 7**, qui forment des sels insolubles, sont présents à des concentrations suffisamment élevées pour former une couche de sel à la surface de la membrane de détection. En outre, l'électrode ne doit pas être placée dans des solutions fortement réductrices comme les révélateurs photographiques qui forment une couche de métal sur la membrane de détection de l'électrode. Si la surface de la membrane de détection est contaminée, restaurez les performances de l'électrode en polissant la surface de la membrane de détection.

La **tablette 7** donne la concentration maximale admissible des ions perturbateurs courants, exprimée par le rapport de la concentration en ions perturbateurs à la concentration en cyanure de l'échantillon. Si le rapport est dépassé, l'électrode fonctionne mal. Si le rapport est inférieur à celui mentionné dans la tablette, ni précision de mesurage ni la surface de la membrane d'électrode ne sont affectées.

Tablette 7 – Interférences de l'électrode cyanure

Interférences	Rapport maximum (mol/L)	Rapport maximum (mg/L)
Cl ⁻	10 ⁶	1.4 x 10 ⁶
I ⁻	0,1	0.49
Br ⁻	5 x 10 ³	1.5 x 10 ⁴
S ²⁻	Présence exclue	Présence exclue

Exemple

Quel est le niveau maximum d'iodure tolérable dans un échantillon dont la concentration en cyanure est de 10⁻⁴ mol/L ?

Si on se réfère à la **tablette 7**, le rapport maximum correspond à :

$$[I^-] / [CN^-] = 0,1.$$

$$[I^-] = 0,1 * [CN^-] = 0,1 * 10^{-4} = 10^{-5} \text{ mol/L (concentration maximale en iodure)}$$

Limites de détection

Bien que l'électrode réponde à des niveaux de cyanure allant de 8×10^{-6} mol/L à 10^{-2} mol/L, les ions cyanure attaquent la membrane de détection. En conséquence, les mesurages de concentrations supérieurs à 10^{-3} mol/L ne peuvent être qu'intermittents.

La limite inférieure de détection est déterminée par la très légère solubilité de l'eau de la membrane de détection. A des concentrations de bas niveau, l'électrode répond au cyanure contenu dans l'échantillon ainsi qu'aux ions dissous de la membrane de détection. La divergence entre la réponse linéaire théorique et les courbes (en trait plein) de la réponse réelle est due à la réponse aux ions dissous de la membrane de détection.

A bas niveau, prenez soin de ne pas perdre de cyanure. Utilisez du matériel de laboratoire en plastique. Couvrez les béchers de parafilm. Permettez un temps de stabilisation plus long avant l'enregistrement des mesurages pour assurer de meilleurs résultats.

Complexation

L'électrode est fortement sélective au cyanure et détecte non seulement les ions cyanure mais aussi le cyanure présent dans certains complexes faibles avec des métaux. La réponse dépend de la stabilité du complexe métallique cyanuré. Dans le cas d'un complexe de zinc ou de cadmium, si la solution est diluée à une concentration en cyanure comprise entre 10^{-2} et 10^{-5} mol/L, l'électrode donne le cyanure total présent indépendamment de la quantité de zinc ou de cadmium de la solution. Les complexes plus forts comme le cuivre, l'argent ou l'or donnent uniquement les ions cyanure libres.

De nombreux ions métalliques comme le cuivre et le nickel complexent fortement le cyanure. Les complexes peuvent être morcelés à l'EDTA.

1. Pour les échantillons dont la concentration en cyanure est inférieure à 10 mg/L (environ 10^{-3} mol/L), ajoutez suffisamment d'acide acétique pour permettre à la solution d'échantillon d'atteindre un pH de 4, puis ajoutez de l'EDTA tétrasodique à un niveau de 0,02 mol/L (0,76 g de Na_4EDTA par 100 mL d'échantillon). Diluez les échantillons plus concentrés et appliquez ensuite la même procédure.
2. Chauffez la solution sous hotte à environ 50 °C pendant cinq minutes pour accélérer la décomplexation. Laissez refroidir la solution à la température ambiante.
3. Ajoutez de l'ISa pour élever le pH à 13. Les complexes EDTA des métaux se morcellent très lentement de façon à ce que les ions cyanure restent libres suffisamment longtemps pour permettre de mesurer les concentrations.

Principe de fonctionnement

L'électrode cyanure 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 cyanure, un potentiel d'électrode se développe dans la membrane de détection. Ce potentiel qui dépend du niveau d'ions cyanure 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 cyanure 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 cyanure dans la solution

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

S = (2,3 R T) / nF

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

n = charge ionique

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

$$A = \gamma * C_r$$

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

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

C_i = concentration en ions i

Z_i = charge d'ions i

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

Si la force ionique du fond est élevée et constante relativement à la concentration en ions détectés, le coefficient d'activité est constant et l'activité est directement proportionnelle à la concentration. L'ajusteur de force ionique (ISA) est ajouté à tous les étalons et échantillons de cyanure de façon à ce que la force ionique du fond soit élevée et constante relativement aux concentrations variables en cyanure. Pour le cyanure, l'ISA recommandé est 10 mol/L de NaOH. 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 cyanure.

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 perfectION™ sont conçues spécialement pour remplir toutes les conditions de l'électrode de référence.

6. Dépannage

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

Appareil de mesure/titreur

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

Électrode

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

Echantillon/application

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

La meilleure méthode de préparation des étalons est la dilution en série. Reportez-vous à la section **Dilution en série**. L'électrode et l'appareil de mesure peuvent fonctionner avec les étalons mais pas avec l'échantillon. Dans ce cas, contrôlez la composition de l'échantillon et voyez s'il y a des interférences, des incompatibilités ou des effets dus à la température. Reportez-vous aux sections **Exigences 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 cyanure avec connecteur BNC perfectION™ comb CN:	51344709
Electrode combinée cyanure avec connecteur Lemo perfectION™ comb CN Lemo:	51344809
Ion Electrolyte B:	51344751
Solution étalon de cyanure 1000 mg/L:	51344773
Cône démontable:	00022986

8. Spécifications de l'électrode

Type de membrane

état solide

Plage de concentration

8×10^{-6} mol/L à 10^{-2} mol/L

0,2 mg/L à 260 mg/L

Plage de pH

pH 0 à 14

(une plage de pH de l'échantillon compris entre 10 et 14 est fortement recommandée)

Plage de température

0 à 80 °C

Résistance de l'électrode

Moins de 30 MΩ

Reproductibilité

±2%

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-51710845