

perfectION™

Electrode combinée Plomb

Mesure des ions réussie



METTLER TOLEDO

Table des matières

1. Introduction	1
<hr/>	
2. Equipement requis	3
<hr/>	
3. Configuration de l'électrode et du mesurage	4
Préparation de l'électrode	4
Contrôle du fonctionnement de l'électrode (pente)	6
Exigences d'échantillons	8
Conseils de mesurage	8
Entreposage et maintenance de l'électrode	10
Dilutions en série	12
<hr/>	
4. Techniques analytiques	13
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
Technique de titrage du plomb	31
Technique de titrage du sulfate	32
<hr/>	
5. Caractéristiques de l'électrode	34
Réponse de l'électrode	34
Limites de détection	34
Reproductibilité	34
Effets de la température	34
Interférences	35
Complexation	36
Effets du pH	36
Principe de fonctionnement	37
<hr/>	
6. Dépannage	39
Liste de contrôle de dépannage	40
<hr/>	
7. Références de commande	43
<hr/>	
8. Spécifications de l'électrode	45
<hr/>	

1. Introduction

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

Electrode combinée Plomb 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 Plomb perfectION™ dispose d'un connecteur BNC (n° commande 51344730) et d'un connecteur Lemo (n° commande 51344830) 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 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 Plomb perfectION™
3. Agitateur
4. Ballons volumétriques, cylindres gradués, béchers et pipettes. L'analyse du plomb 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 de plomb 1000 mg/L (n° commande 51344780)
8. Méthanol-formaldéhyde: La solution de méthanol-formaldéhyde diminue la solubilité et retarde l'oxydation de la membrane de détection de l'électrode. Ajoutez la solution de méthanol-formaldéhyde dans un rapport 1:1 à tous les échantillons et les étalons.

Notice de préparation:

Solution méthanol-formaldéhyde – Ajoutez 3 gouttes de formaldéhyde à 37% à un litre de méthanol de qualité réactif.

9. Ajusteur de force ionique (ISA) plomb: L'ISA procure une force ionique du fond constante pour les échantillons et les étalons.

Notice de préparation:

5 mol/L de NaClO₄ – Ajoutez 80,25 g de NaClO₄ • H₂O de qualité réactif à un ballon volumétrique de 100 mL. Ajoutez 50 mL d'eau distillée et mélangez la solution jusqu'à dissolution des solides. Diluez au volume à l'eau distillée et mélangez bien la solution.

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.

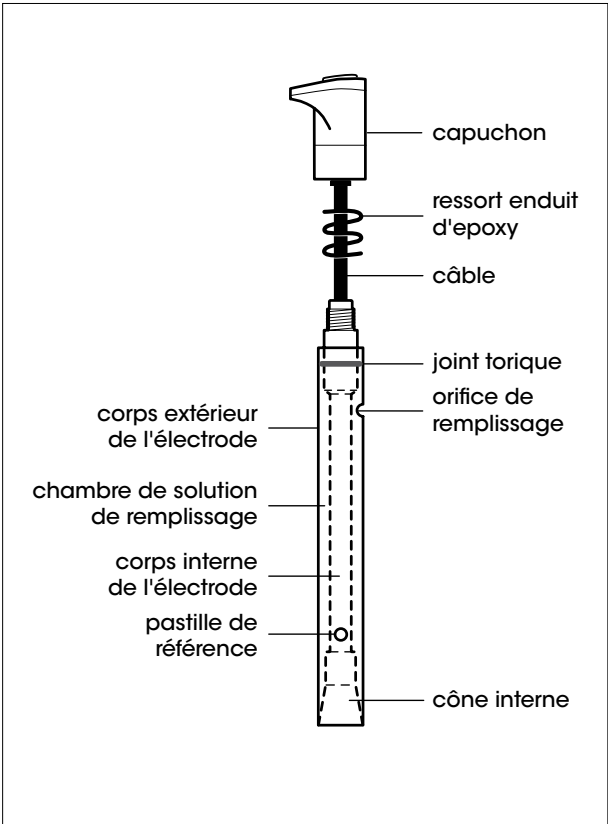


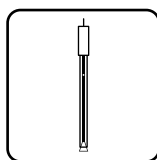
Figure 1 – Electrode combinée Plomb perfectION™

Contrôle du fonctionnement de l'électrode (pente)

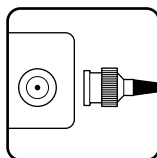
Ces instructions générales peuvent être utilisées sur la plupart des appareils de mesure pour contrôler le fonctionnement des électrodes.

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.

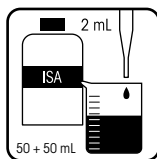
-
1. Si l'électrode a été entreposée sèche, préparez l'électrode comme décrit dans la section **Préparation de l'électrode**.



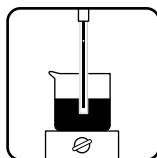
-
2. Connectez l'électrode à un appareil de mesure en mode mV. Réglez l'appareil de mesure en mode mV.



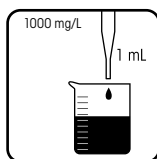
-
3. Ajoutez 50 mL d'eau distillée, 50 mL de solution de méthanol-formaldéhyde et 2 mL d'ISA dans un bécher de 150 mL. Agitez bien la solution.



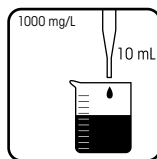
-
4. Rincez l'électrode à l'eau distillée et placez-la dans la solution préparée à l'étape 3.



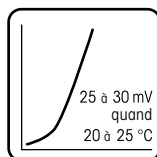
-
5. Sélectionnez un étalon de plomb de 0,1 mol/L ou de 1000 mg/L. Pipettez 1 mL d'étalon dans le bécher et agitez bien la solution. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez le potentiel d'électrode en mV.



-
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 époxy de l'électrode plomb 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 de plomb de 10^{-3} mol/L augmentera la marge d'erreur à environ 2%. La température de la solution doit être inférieure à 50 °C.

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 plomb 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 plomb

mol/L	mg/L de plomb (Pb ²⁺)
1,0	207200
10 ⁻¹	20720
10 ⁻²	2072
4,83 x 10 ⁻³	1000
10 ⁻³	207,2
10 ⁻⁴	20,72
4,83 x 10 ⁻⁶	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 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.
- Utilisez toujours la solution de méthanol-formaldéhyde lorsqu'elle est recommandée.

- 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 de plomb) 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, puis trempez-la dans un étalon de plomb 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 fileté 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 fileté 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 plomb 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 de plomb de 100 mg/L à partir d'un étalon de plomb de 20720 mg/L:

C_1 = 20720 mg/L de plomb

V_1 = inconnu

C_2 = 100 mg/L de plomb

V_2 = 1000 mL

$20720 \text{ mg/L} * V_1 = 100 \text{ mg/L} * 1000 \text{ mL}$

$V_1 = (100 \text{ mg/L} * 1000 \text{ mL}) / 20720 \text{ mg/L} = 4,8 \text{ mL}$

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 1 mg/L ou à 5×10^{-6} mol/L de plomb. 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.

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.

	Direct	Petit volume direct	Bas niveau	Addition connue	Titrage
[Pb ⁺²] < 1,0 mg/L			✓		
[Pb ⁺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				✓	
Fond compliqué					✓

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 de réponse linéaire de l'électrode. Les procédures de mesurage bas niveau sont présentées dans la section suivante pour procéder à des mesurages dans la région de l'électrode non-linéaire.

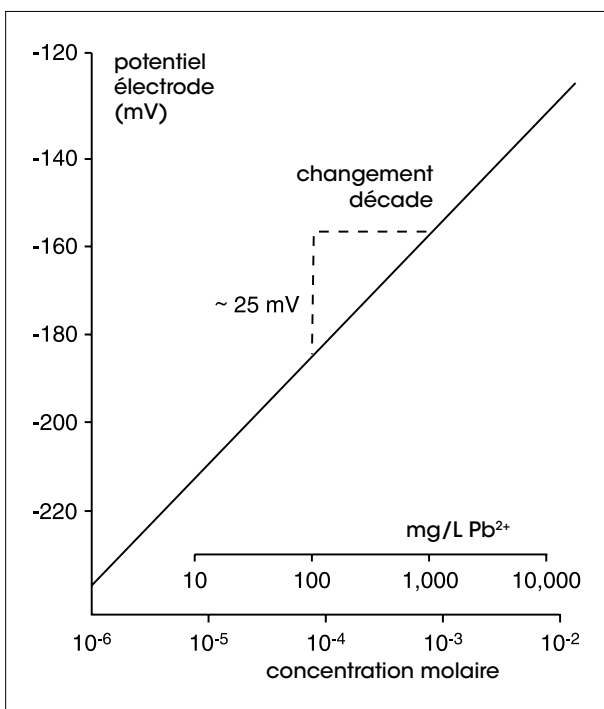


Figure 2 – Courbe type du calibration directe

Vue d'ensemble du calibrage direct

Les procédures de calibrages directes 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 1 mg/L ou à 5×10^{-6} mol/L de plomb. 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 et 50 mL de la solution de méthanol-formaldéhyde par 50 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'électrodes**.
2. Connectez l'électrode à l'appareil de mesure.
3. Préparez au moins deux étalons qui ensèrent la plage d'échantillon prévue et diffèrent en concentration par un facteur de dix. Les étalons peuvent être préparés dans n'importe quelle unité de concentration adaptée aux exigences 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 50 mL de l'étalon le moins concentré, 50 mL de la solution de méthanol-formaldéhyde 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 50 mL de l'étalon le plus concentré, 50 mL de la solution de méthanol-formaldéhyde 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 50 mL d'échantillon, 50 mL de la solution de méthanol-formaldéhyde 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 de la solution au méthanol-formaldéhyde de 50:50:2.

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 50 mL de l'étalon le moins concentré, 50 mL de la solution de méthanol-formaldéhyde 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 50 mL de l'étalon le plus concentré, 50 mL de la solution de méthanol-formaldéhyde et 2 mL d'ISA dans un second 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 50 mL d'échantillon, 50 mL de la solution de méthanol-formaldéhyde 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 de la solution au méthanol-formaldéhyde de 50:50:2.

Technique de calibrage direct de petit volume

Tirez avantage des fonctions de conception spéciale disponibles sur l'électrode combinée Plomb perfectION™ pour répondre à tous vos besoins de mesurage. Grâce à la référence Click & Clear™, cette électrode est capable de mesurer des volumes d'échantillon aussi petits que 5 mL en utilisant la procédure modifiée de calibrage direct. Un volume moindre de solution requise réduit d'autant l'utilisation chimique des étalons de plomb et d'ISA. La concentration en plomb de tous les échantillons doit être supérieure à 1 mg/L ou à 5×10^{-6} 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.
- Maintenez toujours le rapport de la solution au méthanol-formaldéhyde et à l'ISA, à 50:50:2.
- Dans le cas d'échantillons dont la force ionique est égale ou supérieure à 0,1 mol/L, préparez des étalons dont la composition du fond est similaire à celle des échantillons ou mesurez les échantillons à l'aide de la méthode de l'addition connue.
- Pendant le calibrage, commencez par mesurer l'étalon le moins concentré et finissez par le plus concentré.
- Pour le calibrage utilisez un volume d'étalon égal au volume d'échantillon disponible pour l'analyse.

Configuration du calibrage direct de petit volume

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

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

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

1. Ajoutez 25 mL de l'étalon le moins concentré, 25 mL de la solution de méthanol-formaldéhyde et 1 mL d'ISA dans un bécher de 50 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 25 mL de l'étalon le plus concentré, 25 mL de la solution de méthanol-formaldéhyde et 1 mL d'ISA dans un second bécher de 50 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 25 mL d'échantillon, 25 mL de la solution de méthanol-formaldéhyde et 1 mL d'ISA dans un bécher de 50 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 de la solution au méthanol-formaldéhyde de 50:50:2.

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, 25 mL de la solution de méthanol-formaldéhyde et 1 mL d'ISA dans un bécher de 50 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 25 mL de l'étalon le plus concentré, 25 mL de la solution de méthanol-formaldéhyde et 1 mL d'ISA dans un second bécher de 50 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 25 mL d'échantillon, 25 mL de la solution de méthanol-formaldéhyde et 1 mL d'ISA dans un bécher de 50 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. 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 de la solution au méthanol-formaldéhyde de 50:50:2.

Technique de calibrage bas niveau

Ces procédures sont destinées aux solutions dont la concentration en plomb est inférieure à 1 mg/L (5×10^{-6} mol/L). Pour les solutions à faible concentration en plomb 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 plomb 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 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 de plomb de 10 mg/L ou un étalon de plomb de 10^{-4} .

Pour préparer l'étalon de 10 mg/L, pipettez 10 mL de l'étalon de 1000 mg/L dans un ballon volumétrique d'1 L. Diluez jusqu'au repère à l'eau distillée et mélangez bien la solution.

Calibrage et mesurage bas niveau

1. Ajoutez 50 mL d'eau distillée, 50 mL de solution de méthanol-formaldéhyde et 1 mL d'ISA bas niveau dans un bécher de 150 mL.
2. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez et placez-la dans le bécher. Agitez bien la solution.
3. Ajoutez des incréments de l'étalon de plomb 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. Ajoutez 50 mL d'échantillon, 50 mL de solution de méthanol-formaldéhyde et 1 mL d'ISA bas niveau 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	1 mL	1,0 mL	0,20
2	1 mL	1,0 mL	0,39
3	2 mL	2,0 mL	0,77
4	2 mL	2,0 mL	1,13

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

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 plomb) 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 systématiquement 2 mL d'ISA et 50 mL de la solution de méthanol-formaldéhyde pour chaque 50 mL d'étalon ou 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 50:1. 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 plomb 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 50 mL d'échantillon, 50 mL de solution de méthanol-formaldéhyde et 2 mL d'ISA, puis versez les solutions dans un bécher de 150 mL. 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 50 mL d'échantillon, 50 mL de solution de méthanol-formaldéhyde 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	50
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
5,0	0,3114	0,3170	0,3225	0,3281
5,2	0,2990	0,3044	0,3098	0,3152
5,4	0,2874	0,2927	0,2979	0,3032
5,6	0,2764	0,2816	0,2867	0,2919
5,8	0,2661	0,2712	0,2762	0,2812
6,0	0,2564	0,2614	0,2663	0,2711
6,2	0,2473	0,2521	0,2569	0,2616
6,4	0,2386	0,2433	0,2480	0,2527
6,6	0,2304	0,2350	0,2396	0,2441
6,8	0,2226	0,2271	0,2316	0,2361
7,0	0,2152	0,2196	0,2240	0,2284
7,2	0,2082	0,2125	0,2168	0,2211
7,4	0,2015	0,2058	0,2099	0,2141
7,6	0,1952	0,1993	0,2034	0,2075
7,8	0,1891	0,1932	0,1972	0,2012
8,0	0,1833	0,1873	0,1912	0,1951
8,2	0,1778	0,1817	0,1855	0,1894
8,4	0,1725	0,1763	0,1801	0,1839
8,6	0,1674	0,1712	0,1749	0,1786
8,8	0,1626	0,1662	0,1699	0,1735
9,0	0,1579	0,1615	0,1651	0,1687
9,2	0,1535	0,1570	0,1605	0,1640
9,4	0,1492	0,1527	0,1561	0,1595
9,6	0,1451	0,1485	0,1519	0,1552
9,8	0,1411	0,1445	0,1478	0,1511
10,0	0,1373	0,1406	0,1439	0,1471
10,2	0,1337	0,1369	0,1401	0,1433
10,4	0,1302	0,1333	0,1364	0,1396
10,6	0,1268	0,1298	0,1329	0,1360
10,8	0,1235	0,1265	0,1296	0,1326
11,0	0,1203	0,1233	0,1263	0,1293
11,2	0,1173	0,1202	0,1231	0,1261
11,4	0,1143	0,1172	0,1201	0,1230
11,6	0,1115	0,1143	0,1172	0,1200
11,8	0,1087	0,1115	0,1143	0,1171
12,0	0,1061	0,1088	0,1116	0,1143
12,2	0,1035	0,1062	0,1089	0,1116
12,4	0,1010	0,1037	0,1063	0,1090
12,6	0,0986	0,1012	0,1038	0,1064
12,8	0,0963	0,0988	0,1014	0,1040
13,0	0,0940	0,0965	0,0991	0,1016
13,2	0,0918	0,0943	0,0968	0,0993
13,4	0,0897	0,0922	0,0946	0,0971
13,6	0,0876	0,0901	0,0925	0,0949
13,8	0,0856	0,0880	0,0904	0,0928
14,0	0,0837	0,0860	0,0884	0,0907
14,2	0,0818	0,0841	0,0864	0,0887
14,4	0,0800	0,0823	0,0845	0,0868
14,6	0,0782	0,0804	0,0827	0,0849
14,8	0,0765	0,0787	0,0809	0,0831

ΔE	Rapport concentration Q			
	28,6	29,1	29,6	30,1
15,0	0,0748	0,0770	0,0792	0,0813
15,5	0,0708	0,0729	0,0750	0,0771
16,0	0,0671	0,0691	0,0711	0,0732
16,5	0,0636	0,0655	0,0675	0,0695
17,0	0,0603	0,0622	0,0641	0,0660
17,5	0,0573	0,0591	0,0609	0,0627
18,0	0,0544	0,0561	0,0579	0,0597
18,5	0,0517	0,0534	0,0551	0,0568
19,0	0,0491	0,0508	0,0524	0,0541
19,5	0,0468	0,0483	0,0499	0,0515
20,0	0,0445	0,0460	0,0476	0,0491
20,5	0,0424	0,0439	0,0454	0,0469
21,0	0,0404	0,0418	0,0432	0,0447
21,5	0,0385	0,0399	0,0413	0,0427
22,0	0,0367	0,0380	0,0394	0,0407
22,5	0,0350	0,0363	0,0376	0,0389
23,0	0,0334	0,0346	0,0359	0,0372
23,5	0,0318	0,0331	0,0343	0,0355
24,0	0,0304	0,0316	0,0328	0,0340
24,5	0,0290	0,0302	0,0313	0,0325
25,0	0,0277	0,0288	0,0300	0,0311
25,5	0,0265	0,0276	0,0286	0,0297
26,0	0,0253	0,0263	0,0274	0,0285
26,5	0,0242	0,0252	0,0262	0,0273
27,0	0,0231	0,0241	0,0251	0,0261
27,5	0,0221	0,0231	0,0240	0,0250
28,0	0,0211	0,0221	0,0230	0,0239
28,5	0,0202	0,0211	0,0220	0,0229
29,0	0,0193	0,0202	0,0211	0,0220
29,5	0,0185	0,0194	0,0202	0,0211
30,0	0,0177	0,0185	0,0194	0,0202
30,5	0,0170	0,0178	0,0186	0,0194
31,0	0,0162	0,0170	0,0178	0,0186
31,5	0,0155	0,0163	0,0171	0,0178
32,0	0,0149	0,0156	0,0163	0,0171
32,5	0,0143	0,0150	0,0157	0,0164
33,0	0,0137	0,0143	0,0150	0,0157
33,5	0,0131	0,0137	0,0144	0,0151
34,0	0,0125	0,0132	0,0138	0,0145
34,5	0,0120	0,0126	0,0133	0,0139
35,0	0,0115	0,0121	0,0127	0,0134
35,5	0,0110	0,0116	0,0122	0,0128
36,0	0,0106	0,0111	0,0117	0,0123
36,5	0,0101	0,0107	0,0112	0,0118
37,0	0,0097	0,0102	0,0108	0,0114
37,5	0,0093	0,0098	0,0104	0,0109
38,0	0,0089	0,0094	0,0099	0,0105
38,5	0,0086	0,0090	0,0095	0,0101
39,0	0,0082	0,0087	0,0092	0,0097
39,5	0,0079	0,0083	0,0088	0,0093

ΔE	Rapport concentration Q			
	28,6	29,1	29,6	30,1
39,0	0,0082	0,0087	0,0092	0,0097
39,5	0,0079	0,0083	0,0088	0,0093
40,0	0,0075	0,0080	0,0085	0,0089
40,5	0,0072	0,0077	0,0081	0,0086
41,0	0,0069	0,0074	0,0078	0,0082
41,5	0,0067	0,0071	0,0075	0,0079
42,0	0,0064	0,0068	0,0072	0,0076
42,5	0,0061	0,0065	0,0069	0,0073
43,0	0,0059	0,0063	0,0066	0,0070
43,5	0,0056	0,0060	0,0064	0,0068
44,0	0,0054	0,0058	0,0061	0,0065
44,5	0,0052	0,0055	0,0059	0,0062
45,0	0,0050	0,0053	0,0057	0,0060
45,5	0,0048	0,0051	0,0054	0,0058
46,0	0,0046	0,0049	0,0052	0,0055
46,5	0,0044	0,0047	0,0050	0,0053
47,0	0,0042	0,0045	0,0048	0,0051
47,5	0,0041	0,0043	0,0046	0,0049
48,0	0,0039	0,0042	0,0044	0,0047
48,5	0,0037	0,0040	0,0043	0,0046
49,0	0,0036	0,0038	0,0041	0,0044
49,5	0,0034	0,0037	0,0040	0,0042
50,0	0,0033	0,0035	0,0038	0,0041
50,5	0,0032	0,0034	0,0036	0,0039
51,0	0,0030	0,0033	0,0035	0,0038
51,5	0,0029	0,0031	0,0034	0,0036
52,0	0,0028	0,0030	0,0032	0,0035
52,5	0,0027	0,0029	0,0031	0,0033
53,0	0,0026	0,0028	0,0030	0,0032
53,5	0,0025	0,0027	0,0029	0,0031
54,0	0,0024	0,0026	0,0028	0,0030
54,5	0,0023	0,0025	0,0027	0,0029
55,0	0,0022	0,0024	0,0026	0,0027
55,5	0,0021	0,0023	0,0025	0,0026
56,0	0,0020	0,0022	0,0024	0,0025
56,5	0,0019	0,0021	0,0023	0,0024
57,0	0,0019	0,0020	0,0022	0,0024
57,5	0,0018	0,0019	0,0021	0,0023
58,0	0,0017	0,0019	0,0020	0,0022
58,5	0,0017	0,0018	0,0019	0,0021
59,0	0,0016	0,0017	0,0019	0,0020
59,5	0,0015	0,0017	0,0018	0,0019
60,0	0,0015	0,0016	0,0017	0,0019

Technique de titrage du plomb

L'électrode plomb constitue un détecteur de point d'équivalence extrêmement sensible pour les titrages d'échantillons de plomb à l'EDTA. Une technique minutieuse permet de réaliser des titrages précis à $\pm 0,3\%$ près de la concentration totale en ions plomb de l'échantillon.

L'EDTA complexe d'autres cations en dehors des ions plomb. Les interférences des ions alcalinoterreux et d'autres ions, dont les complexes de l'EDTA sont stables uniquement à certaines valeurs de pH, peuvent être éliminées en réglant le pH de l'échantillon dans la bonne plage avant d'effectuer le titrage. Dans de nombreux cas, d'autres interférences peuvent être éliminées par le bon choix du pH de l'échantillon et en ajoutant des agents masquants à la solution de l'échantillon. Une liste exhaustive des méthodes est donnée dans le Handbook of Analytical Chemistry, L. Meites, (ed.) McGraw Hill Book Co., New York, (1st edit.), pp. 3-76, 3-225.

Configuration du titrage de plomb

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 une solution-mère de 0,01 mol/L d'EDTA en ajoutant 3,772 g de Na_4EDTA de qualité réactif à un ballon volumétrique d'1 L. Ajoutez 50 mL de solution de méthanol-formaldéhyde et agitez la solution pour dissoudre les solides. Diluez jusqu'au repère à l'eau distillée et mélangez bien la solution.

Procédure du titrage de plomb

1. Mettez 50 mL d'échantillon et 50 mL de la solution de méthanol-formaldéhyde 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

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

VEQ = Volume au point d'équivalence

c = concentration de consigne du réactif EDTA

TITRE = Titre du réactif EDTA

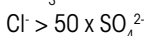
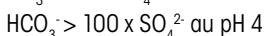
C = $1/z$, $z = 1$ (nombre d'équivalents du réactif EDTA)

m = volume de la solution d'échantillon

Technique de titrage du sulfate

L'électrode plomb constitue un détecteur de point d'équivalence sensible pour le titrage des ions sulfate au perchlorate de plomb. La méthode est plus simple et prend moins de temps que les déterminations de sulfate par les méthodes gravimétriques ou turbidimétriques, tout en offrant une précision égale ou accrue dans les solutions que les dilutions de 10^{-4} mol/L (10 mg/L) de sulfate.

Les ions mentionnés ci-après sont connus pour perturber le titrage s'ils sont présents en quantité (sur une base molaire) supérieure aux indications suivantes:



Présence exclue de phosphate et de calcium

Une solution étalon de 0,1 mol/L de $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ est utilisée comme solution titrée et peut être diluée dans la plage appropriée pour la concentration prévue dans l'échantillon. En règle générale, la concentration en perchlorate de plomb doit être environ dix fois plus importante que la concentration en ions sulfate attendue de l'échantillon. La solution titrée peut être standardisée avec une solution de sulfate de sodium.

Les échantillons sont dilués à l'isopropanol dans un rapport 1:1 avant de réaliser le titrage.

La méthode décrite ci-dessous est adaptée aux échantillons contenant approximativement 10^{-3} mol/L d'ions sulfate. Pour les concentrations en sulfate inférieures, la solution titrée doit être diluée en conséquence.

1. Préparez une solution titrée de 0,01 mol/L de $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ en ajoutant 100 mL de la solution étalon de 0,1 mol/L de $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ à un flacon volumétrique d'1 L et diluez jusqu'au repère à l'eau distillée.
2. Placez 50 mL de l'échantillon et 50 mL d'isopropanol dans un bécher de 150 mL. Ajoutez 1 mL de 1 mol/L de HClO_4 pour acidifier l'échantillon. Placez l'électrode dans l'échantillon et agitez bien la solution.
3. 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**.
4. 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

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

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

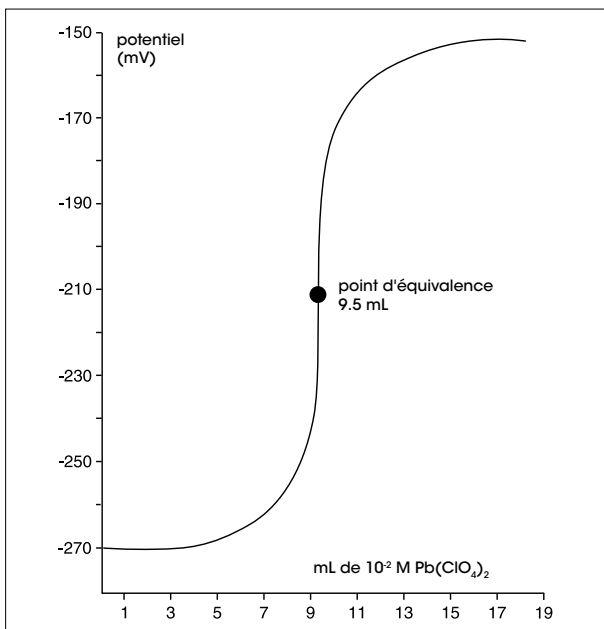


Figure 3 – Titration de sulfate type

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.

Limites de détection

Dans les solutions neutres, la concentration en ions plomb peut être mesurée à des niveaux aussi bas que 10^{-6} mol/L (0,2 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 plomb sur les parois des récipients.

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 $\pm 4\%$.

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. Les valeurs théoriques de la pente à différentes températures sont données dans la **tablette 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	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 B incluse avec l'électrode, minimise les potentiels de jonction et procure une température optimale et un temps de réponse optimal.

Interférences

L'électrode ne répond pas aux anions et à la plupart des cations. Les ions cuivre, mercure et argent empoisonnent la membrane de détection de l'électrode plomb et ne doivent pas être présents dans la solution de l'échantillon. Les ions ferriques et cadmium affectent également la surface de la membrane si le niveau d'ions ferriques ou cadmium est supérieur au niveau d'ions plomb présents dans l'échantillon. Si le niveau d'ions ferriques ou cadmium est inférieur au niveau des ions plomb, aucune interférence ne se produit. Les ions ferriques peuvent être éliminés en ajustant le pH de l'échantillon au-dessus de 4 avec l'hydroxyde de sodium.

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**.

Complexation

Les ions plomb forment des complexes avec de nombreuses espèces chimiques courantes présentes dans la solution comme les ions acétate, citrate, thiosulfate, pyrophosphate et hydroxyde. L'électrode ne répond pas aux ions plomb liés aux agents complexants mais elle répond aux ions libres restants de la solution. Dans certaines instances, les complexes peuvent être séparés par un réglage approprié du pH. Voir **Figure 4**. Si le niveau d'agent complexant est connu, les mesurages de concentration totale peuvent être effectués à l'aide d'étalons du fond similaire. En présence d'un large excédent d'agent complexant, la technique de l'addition connue peut être utilisée pour mesurer la concentration totale en plomb.

Effets du pH

La **Figure 4** indique la réponse de l'électrode aux ions plomb de la solution à différentes valeurs de pH. Bien que l'électrode soit utilisable sur une large plage de pH, les ions hydrogène interfèrent avec les mesurages de bas niveaux des ions plomb. La zone ombrée en bordure gauche de la **Figure 4** indique le pH minimum auquel il est possible de réaliser des mesurages de plomb bas niveau sans interférence des ions hydrogène.

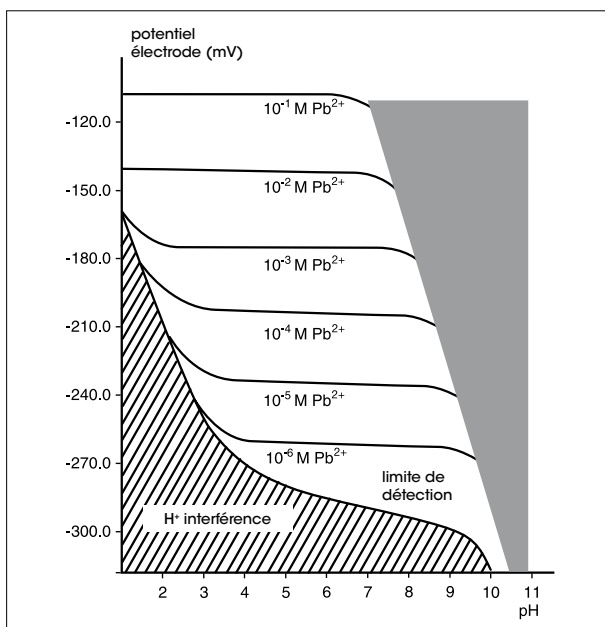


Figure 4 – Comportement du potentiel d'électrode en fonction du pH des solutions de $Pb(ClO_4)_2$ pur à 25 °C

Principe de fonctionnement

L'électrode plomb 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 plomb, un potentiel d'électrode se développe dans la membrane de détection. Ce potentiel qui dépend du niveau d'ions plomb 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 plomb de la solution est décrit par l'équation de Nernst.

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

E = potentiel d'électrode mesuré

E_0 = potentiel de référence (une constante)

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

$$A = \gamma \cdot C_p$$

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 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 plomb de façon à ce que la force ionique du fond soit élevée et constante relativement aux concentrations variables en plomb. Pour le plomb, l'ISA recommandé est 5 mol/L de NaClO_4 . 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 plomb.

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

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

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

6. Dépannage

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

Appareil de mesure/titreur

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

Électrode

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

Echantillon/application

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

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

Technique

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

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

Liste de contrôle de dépannage

- Aucune solution de remplissage de référence ajoutée – remplissez l'électrode jusqu'à l'orifice de remplissage avec la solution de remplissage. Reportez-vous à la section **Préparation de l'électrode** pour plus de détails.
- Solution de remplissage de référence utilisée incorrecte – reportez-vous à la section **Préparation de l'électrode** pour vérifier quelle solution de remplissage de l'électrode est correcte
- La jonction de l'électrode est sèche – appuyez sur le capuchon pour laisser s'échapper quelques gouttes de solution de remplissage de l'électrode.
- L'électrode est colmatée ou sale – reportez-vous à la section **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 Plomb avec connecteur BNC perfectION™ comb Pb ²⁺ :	51344730
Electrode combinée Plomb avec connecteur Lemo perfectION™ comb Pb ²⁺ Lemo:	51344830
Ion Electrolyte B:	51344751
Solution étalon de plomb 1000 mg/L:	51344780
Cône démontable:	00022986

8. Spécifications de l'électrode

Type de membrane

état solide

Plage de concentration

10⁻⁶ mol/L à 0,1 mol/L
0,2 mg/L à 20 700 mg/L

Plage pH

pH 4 à 7

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-51710848