

perfectION™

Electrode combinée Chlorure

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 | 7 |
| Entreposage et maintenance de l'électrode | 9 |
| Dilutions en série | 11 |
| 4. Techniques analytiques | 12 |
| Calibrage direct | 14 |
| Calibrage bas niveau | 17 |
| Addition connue | 19 |
| 5. Caractéristiques de l'électrode | 25 |
| Réponse de l'électrode | 25 |
| Reproductibilité | 26 |
| Effets de la température | 26 |
| Interférences | 27 |
| Utilisation de l'agent oxydant de chlorure | 28 |
| Complexation | 28 |
| Principe de fonctionnement | 29 |
| 6. Dépannage | 31 |
| Liste de contrôle de dépannage | 34 |
| 7. Références de commande | 37 |
| 8. Spécifications de l'électrode | 39 |

1. Introduction

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

Electrode combinée Chlorure 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 Chlorure perfectION™ dispose d'un connecteur BNC (n° commande 51344706) et d'un connecteur Lemo (n° commande 51344806) pour les titreur METTLER TOLEDO.

2. Equipement requis

1. Appareil de mesure ISE METTLER TOLEDO comme l'appareil de paillasse SevenMulti™ ou l'appareil portable SevenGo pro™ ou encore un titreur METTLER TOLEDO tels les titreurs Tx (T50, T70, T90) Excellence 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 Chlorure perfectION™
3. Agitateur
4. Ballons volumétriques, cylindres gradués, béchers et pipettes
5. Bandes à polir pour polir une membrane de détection sale ou dépolie.
6. Eau distillée ou désionisée
7. Solution de remplissage de référence électrolytique B (n° commande 51344751)
8. Solution étalon de chlorure 1000 mg/L (n° commande 51344772)
9. Ajusteur de force ionique (ISA) pour électrodes sélectives aux ions solides (n° commande 51344760), pour ajuster la force ionique des échantillons et des étalons.
10. Agent oxydant de chlorure pour éliminer les interférences, voir la section **Utilisation de l'agent oxydant de chlorure.**

Notice de préparation:

Agent oxydant de chlorure – ajoutez 15 g de bromate de sodium (NaBrO_3) de qualité réactif dans un ballon volumétrique de 1000 mL. Ajoutez 950 mL de 1 mol/L d'acide nitrique (HNO_3) et mélangez bien la solution jusqu'à dissolution complète des solides.

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 bécher pour garantir un propre débit. L'orifice de remplissage doit toujours être ouvert pendant les mesurages.

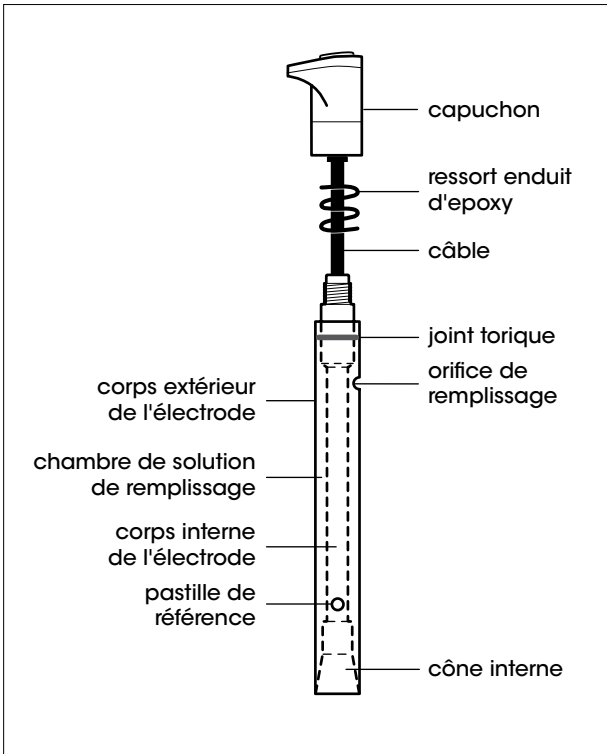


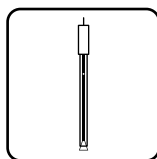
Figure 1 – Electrode combinée Chlorure perfectION™

Contrôle du fonctionnement de l'électrode (pente)

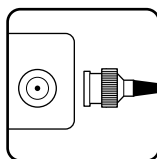
Ce sont des instructions générales qui peuvent s'appliquer à la plupart des appareils de mesure pour contrôler le fonctionnement de l'électrode.

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.

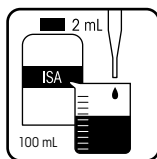
-
1. Si l'électrode a été entreposée sèche, préparez l'électrode comme décrit dans la section **Préparation de l'électrode**.



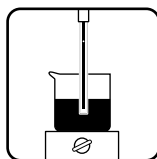
-
2. Connectez l'électrode à un appareil de mesure en mode mV. Réglez l'appareil de mesure en mode mV.



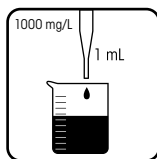
-
3. Placez 100 mL d'eau distillée dans un bécher de 150 mL et ajoutez 2 mL d'ISA. Agitez bien la solution.



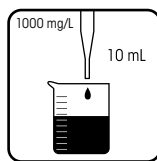
-
4. Rincez l'électrode à l'eau distillée et placez-la dans la solution préparée à l'étape 3.



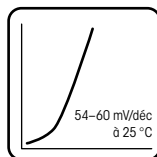
-
5. Sélectionnez un étalon de chlorure de 0,1 mol/L ou de 1000 mg/L. Pipettez 1 mL de l'étalon sélectionné dans le bécher et agitez bien la solution. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez le potentiel d'électrode en mV.



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. La différence entre le premier et le second relevé de potentiel correspond à la pente de l'électrode. La différence doit être comprise dans la plage 54–60 mV/décade lorsque la température de la solution est égale à 25 °C. Si la différence n'est pas comprise dans cette plage, reportez-vous à la section **Dépannage**.



Exigences d'échantillons

Le corps en époxy de l'électrode chlorure résiste aux dommages causés par les solutions inorganiques. 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. La température doit être inférieure à 100 °C.

Conseils de mesurage

La concentration en chlorure peut être mesurée en moles par litre, en équivalents par litre, en parties par million ou en toute autre unité appropriée (voir la **tablette 1**).

Tablette 1 – Facteurs de conversion des unités de concentration de chlorure

| mol/L | mg/L Cl ⁻ | % NaCl |
|------------------|----------------------|----------|
| 10 ⁻¹ | 3550 | 0,58% |
| 10 ⁻² | 355 | 0,058% |
| 10 ⁻³ | 35,5 | 0,0058% |
| 10 ⁻⁴ | 3,55 | 0,00058% |

- Pipettez 2 mL d'ISA par 100 mL d'étalon ou d'échantillon.
- Agitez tous les étalons et les échantillons uniformément pendant le mesurage. Les agitateurs magnétiques peuvent générer suffisamment de chaleur pour changer la température de la solution. Placez un isolant comme du liège, du carton ou de la mousse de polystyrène entre l'agitateur et le bécher.
- Vérifiez le calibrage toutes les deux heures en plaçant des électrodes dans la première solution d'étalon utilisée pour le calibrage. Si la valeur a changé, reprocédez au calibrage.
- Utilisez toujours des solutions étalon fraîches pour le calibrage.
- Rincez toujours les électrodes à l'eau désionisée entre les mesurages (voir **Préparation de l'électrode**). Secouez l'électrode après le rinçage pour éviter le report d'échantillon. N'essuyez pas et ne frottez pas la membrane de détection.
- Laissez tous les étalons et échantillons atteindre la température ambiante en vue de mesurages précis.
- Après immersion dans la solution, vérifiez qu'il n'y a pas de bulles d'air à la surface de la membrane de détection et s'il y en a, retirez l'électrode dans la solution.
- Si la réponse de l'électrode est lente, la membrane de détection est peut-être recouverte de dépôts. Restaurez la performance de l'électrode en la polissant avec une bande à polir. Coupez une longueur de 2,5 cm de bande à polir et polissez la membrane de détection d'un mouvement circulaire pendant environ 30 secondes. Rincez et trempez dans une solution étalon pendant environ 5 minutes avant utilisation.
- Pour des échantillons à force ionique élevée, préparez des étalons dont la composition du fond est similaire à celle de l'échantillon.
- 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

La solution de l'électrode combinée Chlorure ne doit pas s'évaporer au risque de cristallisation. Pour des périodes de courte durée et jusqu'à une semaine, entre les mesurages, entreposez l'électrode dans un étalon de chlorure de 0,01 mol/L.

Pour un entreposage de plus d'une semaine ou pour une période indéterminée, vidangez l'électrode. Rincez l'intérieur à l'eau distillée et entreposez l'électrode sèche avec le capuchon recouvrant la membrane de détection.

Démontage et nettoyage

Lorsque la zone située entre le manchon d'électrode et le cône interne est colmatée par l'échantillon ou le précipité de la solution de remplissage, la chambre peut être nettoyée en la rinçant avec de la solution de remplissage. (Tenez le corps de l'électrode et appuyez sur le capuchon pour vider la chambre.) Si la chambre n'est pas entièrement propre, répétez la procédure. Remplissez de solution de remplissage.

Remarque: *Le démontage n'est généralement pas requis ni recommandé. Si un nettoyage intégral s'impose, l'électrode peut être démontée à l'aide des instructions suivantes:*

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 de l'électrode et appuyez sur le capuchon pour vider la chambre.
2. Dévissez le capuchon, remontez le capuchon et le ressort enrobé de résine époxy le long du câble.
3. Tenez le manchon extérieur d'une main et appuyez fermement sur la partie filetée avec le pouce et l'index pour séparer le corps intérieur du manchon.
4. Saisissez le cône avec un chiffon propre et retirez le corps du manchon par de légères torsions. Ne touchez pas la pastille AgCl au-dessus du cône. Rincez l'extérieur du corps d'électrode et le manchon entier à l'eau distillée. Laissez sécher à l'air.

Assemblage

1. Mouillez le joint torique du corps d'électrode avec une goutte de solution de remplissage. Insérez l'extrémité filetée du corps d'électrode dans l'extrémité conique à la masse du manchon.
2. Introduisez le corps dans le manchon par de légères torsions jusqu'à ce que la membrane de détection du cône interne affleure l'extrémité conique du manchon.
3. Placez le ressort sur le corps d'électrode et vissez le capuchon. Suivez les instructions de remplissage consignées dans la section Préparation des électrodes. L'électrode est prête à l'emploi.

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 chlorure 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 chlorure d'1 mg/L à partir d'un étalon de chlorure de 100 mg/L:

C_1 = 100 mg/L de chlorure

V_1 = inconnu

C_2 = 1 mg/L de chlorure

V_2 = 100 mL

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

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

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

4. Techniques analytiques

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

Le **calibrage direct** est une procédure simple qui permet de mesurer un grand nombre d'échantillons. Un seul relevé de mesurage est nécessaire pour chaque échantillon. Le calibrage est réalisé dans 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.

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

- L'**addition connue** est une méthode alternative 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. Les électrodes sont immergées dans la solution d'échantillon et une aliquote de solution étalon contenant l'espèce mesurée est ajoutée à l'échantillon. La concentration de l'échantillon d'origine est déterminée par le changement de potentiel avant et après l'addition.
- La **soustraction connue** est utile pour réaliser une version rapide d'un titrage ou pour mesurer une espèce pour laquelle il n'existe pas d'étalons stables. Il est nécessaire de connaître la relation stœchiométrique entre l'étalon et l'échantillon. La technique de soustraction connue utilise une électrode qui détecte l'espèce de l'échantillon. Des étalons stables d'une espèce réagissant complètement à l'échantillon dans une réaction de stœchiométrie connue, sont nécessaires.

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

Les **titrages** sont des techniques analytiques quantitatives servant à mesurer la concentration d'une espèce par l'addition incrémentale d'un réactif (solution titrée) qui réagit à l'espèce de l'échantillon. Les électrodes de détection peuvent être utilisées pour déterminer le point d'équivalence de titrage. Les électrodes ioniques sélectives sont utiles pour la détection de points d'équivalence car elles ne sont pas affectées par la couleur des échantillons ni par leur turbidité. Les titrages sont environ 10 fois plus précis que les calibrages directs mais prennent plus de temps.

Calibrage direct

Configuration de l'électrode combinée Chlorure

1. Retirez le capuchon en caoutchouc recouvrant la pointe d'électrode.
2. Remplissez l'électrode en suivant les instructions consignées à la section **Préparation de l'électrode**.
3. Connectez l'électrode à l'appareil de mesure.
4. Préparez deux étalons qui ensèrent la plage d'échantillon prévue et différent en concentration par un facteur de dix. Les étalons peuvent être préparés dans n'importe quelle unité de concentration adaptée aux exigences particulières de l'analyse. Tous les étalons doivent être à la même température que les échantillons (pour de plus amples informations sur les effets qu'exerce la température sur la performance des électrodes, reportez-vous à la section **Effets de la température**).

En cas d'utilisation d'un appareil de mesure avec relevé direct des concentrations

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

1. Mesurez 100 mL de l'étalon le plus dilué dans un bécher de 150 mL. Ajoutez 2 mL d'ISA. Agitez bien.
2. Rincez l'électrode à l'eau désionisée, séchez-la et placez-la dans le bécher. Attendez d'obtenir une valeur stable, puis calibrez l'appareil de mesure pour afficher la valeur de l'étalon, comme décrit dans le guide d'utilisation de l'appareil.
3. Mesurez 100 mL de l'étalon le plus concentré dans un deuxième bécher de 150 mL. Ajoutez 2 mL d'ISA. Agitez bien.
4. Rincez l'électrode à l'eau désionisée, séchez-la 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 valeur du deuxième étalon, comme décrit dans le guide d'utilisation de l'appareil.
5. Mesurez 100 mL de l'échantillon dans un bécher de 150 mL. Ajoutez 2 mL d'ISA. Agitez bien. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez-la et placez-la dans l'échantillon. La concentration est affichée sur l'appareil de mesure.

Courbe type du calibrage direct

La procédure de calibrage direct comprend la construction d'une courbe de calibrage 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, seuls trois étalons suffisent pour déterminer une courbe de calibrage. Dans les régions non-linéaires, plus de points sont nécessaires. Les procédures de calibrage direct décrites dans le guide d'utilisation sont destinées aux concentrations comprises dans la région linéaire de la réponse de l'électrode. Pour les mesurages situés en dehors de la région non-linéaire, il y a lieu d'utiliser les procédures de mesurage bas niveau.

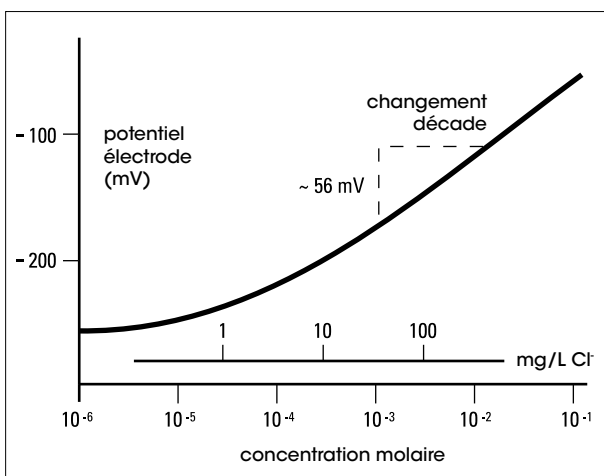


Figure 2 – Courbe type de calibrage de l'électrode chlorure

En cas d'utilisation d'un appareil de mesure avec relevé en millivolt uniquement

1. Réglez l'appareil de mesure sur mV.
2. Mesurez 100 mL de l'étalon le plus dilué dans un bécher de 150 mL. Ajoutez 2 mL d'ISA. Agitez bien.
3. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez-la et placez-la dans le bécher. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la valeur mV et la concentration étalon correspondante.
4. Mesurez 100 mL de l'étalon le plus concentré dans un deuxième bécher de 150 mL. Ajoutez 2 mL d'ISA. Agitez bien.
5. Rincez l'électrode à l'eau désionisée, séchez-la et placez-la dans le second bécher. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la valeur mV et la concentration étalon correspondante.
6. Sur du papier semi-logarithmique, préparez une courbe de calibrage en relevant les valeurs en mV sur l'axe linéaire et les valeurs de concentration étalon sur l'axe logarithmique.
7. Mesurez 100 mL de l'échantillon dans un bécher de 150 mL. Ajoutez 2 mL d'ISA. Agitez bien.
8. Rincez l'électrode à l'eau désionisée, séchez-la 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.

Calibrage bas niveau

Ces procédures s'appliquent aux solutions de faible force ionique présentant une concentration en chlorure inférieure à 10^{-4} mol/L. Pour les solutions à faible concentration en chlorure mais de haut niveau en force ionique totale, réalisez la même procédure avec un changement, en préparant une solution de calibrage de composition similaire à l'échantillon. Pour obtenir des mesurages précis, les conditions suivantes doivent être remplies:

- Laissez le temps nécessaire à l'électrode de se stabiliser. A bas niveau, le temps de réponse est plus long.
- Agitez tous les étalons et les échantillons uniformément.
- Si vous utilisez un appareil de mesure doté uniquement d'une échelle en mV sans procédures spéciales bas niveau ou sans correction à blanc, préparez une courbe de calibrage comme décrit ci-dessous.

Configuration

1. Retirez le capuchon en plastique recouvrant la pointe d'électrode.
2. Remplissez l'électrode avec la solution de remplissage sélectionnée. Voir les instructions à la section **Préparation de l'électrode**.
3. Connectez les électrodes à l'appareil de mesure. Réglez l'appareil en mode mV.
4. Utilisez 1000 mg/L ou 10^{-2} mol/L de solution étalon de chlorure.
5. Préparez une solution d'ISA bas niveau (1,0 mol/L NaNO_3) en diluant 20 mL d'ISA à l'eau distillée pour arriver à 100 mL. Utilisez cette solution d'ISA bas niveau pour les mesurages bas niveau uniquement.

Mesurage

1. Mesurez 100 mL d'eau distillée dans un bécher de 150 mL. Ajoutez 1 mL d'ISA bas niveau.
2. Rincez l'électrode à l'eau désionisée et placez-la dans le bécher. Agitez bien.
3. Ajoutez des incréments de l'étalon de chlorure de 1000 mg/L ou de 10^{-2} mol/L dans le bécher en suivant les étapes décrites dans la **tablette 2**. Enregistrez la valeur stable en mV après chaque incrément. Sur du papier semi-logarithmique, relevez les points de concentration (axe logarithmique) par rapport au potentiel en mV (axe linéaire). Voir **Figure 2**. Préparez quotidiennement une nouvelle courbe de calibrage avec des étalons frais.
4. Mesurez 100 mL de l'échantillon dans un bécher. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez-la et placez-la dans l'échantillon. Ajoutez 1 mL d'ISA bas niveau à 100 mL d'échantillon.
5. Agitez bien. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la valeur mV.
6. Déterminez la concentration d'échantillon correspondant au potentiel mesuré dans la courbe de calibrage bas niveau.

Tablette 2 – Calibrage en série pour les mesurages bas niveau

Additions d'étalons de 1000 mg/L ou de 10^{-2} mol/L à 100 mL d'eau distillée, plus 1 mL d'ISA bas niveau.

| Etape | Taille de pipette graduée | Volume ajouté | Concentration mg/L | Molarité |
|----------|---------------------------|---------------|--------------------|----------------------|
| 1 | 1 mL | 0,1 mL | 1,0 | $1,0 \times 10^{-5}$ |
| 2 | 1 mL | 0,1 mL | 2,0 | $2,0 \times 10^{-5}$ |
| 3 | 1 mL | 0,2 mL | 4,0 | $4,0 \times 10^{-5}$ |
| 4 | 1 mL | 0,2 mL | 6,0 | $6,0 \times 10^{-5}$ |
| 5 | 1 mL | 0,4 mL | 9,9 | $9,9 \times 10^{-5}$ |
| 6 | 2 mL | 2,0 mL | 29 | $2,9 \times 10^{-4}$ |
| 7 | 2 mL | 2,0 mL | 48 | $4,8 \times 10^{-4}$ |

Addition connue

L'addition connue est une technique commode pour mesurer les échantillons car elle ne requiert aucune courbe de calibrage. Elle peut être utilisée pour vérifier les résultats d'un calibrage direct ou pour mesurer la concentration totale d'un ion en présence d'un grand excès d'agent complexant. Le potentiel d'échantillon est mesuré avant et après l'addition d'une solution étalon. Pour obtenir des mesurages précis, les conditions suivantes doivent être remplies:

- La concentration doit approximativement doubler en raison de l'addition.
- La concentration de l'échantillon doit être connue dans un facteur de trois.
- En règle générale, la présence d'agents complexants est soit impossible, soit présente en grand nombre.
- L'addition de l'étalon ne doit pas modifier le rapport de l'ion non complexé à l'ion complexé.
- Tous les échantillons et les étalons doivent être à la même température.

Configuration

1. Retirez le capuchon en plastique recouvrant la pointe d'électrode.
2. Remplissez l'électrode avec la solution de remplissage sélectionnée. Voir les instructions à la section **Préparation de l'électrode**.
3. Connectez l'électrode à l'appareil de mesure.
4. Préparez une solution étalon qui ajoutée à l'échantillon doublera la concentration en ions chlorure. Reportez-vous à la **tablette 3** à titre d'indication (volume d'échantillon de 100 mL).
5. Déterminez la pente de l'électrode en appliquant la procédure décrite à la section **Contrôle du fonctionnement de l'électrode (pente)**.
6. Rincez les électrodes entre les solutions à l'eau désionisée.

Tablette 3

| 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.

En cas d'utilisation d'un appareil de mesure avec affichage direct des additions connues

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 dans un bécher. Rincez l'électrode à l'eau distillée et placez-la dans la solution d'échantillon. Ajoutez 2 mL d'ISA. Agitez bien.
3. Lorsque la valeur affichée est stable, réglez l'appareil de mesure comme décrit dans le guide d'utilisation de l'appareil.
4. Pipettez la quantité appropriée de solution étalon dans le bécher. Agitez bien.
5. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la concentration de l'échantillon.

Analyse sur un appareil de mesure avec relevé en millivolt uniquement

Utilisez cette procédure en l'absence d'instructions disponibles pour la méthode des additions connues dans le guide d'utilisation de l'appareil de mesure.

1. Réglez l'appareil de mesure en mode mV relatif.
2. Mesurez 100 mL de l'échantillon dans un bécher de 150 mL. Ajoutez 2 mL d'ISA. Agitez bien.
3. Rincez l'électrode à l'eau distillée, séchez-la et placez-la dans le bécher. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la valeur mV.
4. Pipettez la quantité appropriée de la solution étalon dans le bécher. Agitez bien.
5. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la valeur mV. Soustrayez la première valeur de la seconde pour obtenir ΔE .
6. Utilisez la **tabelle 4** 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:

$$C_{\text{éch}} = QC_{\text{étal}}$$

là

$C_{\text{étal}}$ = concentration de l'étalon

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

Q = relevé de la table d'addition connue

La table des valeurs Q est calculée pour un changement de volume de 10% pour les électrodes présentant une pente de 58 mV. L'équation suivante permet de calculer Q pour des pentes et changements de volume différents.

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

là

Q = relevé de la table d'addition connue

ΔE = $E_2 - E_1$

S = pente de l'électrode

$p = \frac{\text{volume de l'étalon}}{\text{volume de l'échantillon}}$

Table 4 – Valeurs d'addition connue pour Q vs. ΔE à 25 °C pour 10% de volume Addition. Pente (en-têtes des colonnes) exprimée en mV/décade

| ΔE | Rapport concentration Q | | | |
|-------------|-------------------------|--------|--------|--------|
| | Monovalent | (57,2) | (58,2) | (59,2) |
| 5,0 | 0,2894 | 0,2933 | 0,2972 | 0,3011 |
| 5,2 | 0,2806 | 0,2844 | 0,2883 | 0,2921 |
| 5,4 | 0,2722 | 0,2760 | 0,2798 | 0,2835 |
| 5,6 | 0,2642 | 0,2680 | 0,2717 | 0,2754 |
| 5,8 | 0,2567 | 0,2604 | 0,2640 | 0,2677 |
| 6,0 | 0,2495 | 0,2531 | 0,2567 | 0,2603 |
| 6,2 | 0,2426 | 0,2462 | 0,2498 | 0,2533 |
| 6,4 | 0,2361 | 0,2396 | 0,2431 | 0,2466 |
| 6,6 | 0,2298 | 0,2333 | 0,2368 | 0,2402 |
| 6,8 | 0,2239 | 0,2273 | 0,2307 | 0,2341 |
| 7,0 | 0,2181 | 0,2215 | 0,2249 | 0,2282 |
| 7,2 | 0,2127 | 0,2160 | 0,2193 | 0,2226 |
| 7,4 | 0,2074 | 0,2107 | 0,2140 | 0,2172 |
| 7,6 | 0,2024 | 0,2056 | 0,2088 | 0,2120 |
| 7,8 | 0,1975 | 0,2007 | 0,2039 | 0,2071 |
| 8,0 | 0,1929 | 0,1961 | 0,1992 | 0,2023 |
| 8,2 | 0,1884 | 0,1915 | 0,1946 | 0,1977 |
| 8,4 | 0,1841 | 0,1872 | 0,1902 | 0,1933 |
| 8,6 | 0,1800 | 0,1830 | 0,1860 | 0,1890 |
| 8,8 | 0,1760 | 0,1790 | 0,1820 | 0,1849 |
| 9,0 | 0,1722 | 0,1751 | 0,1780 | 0,1809 |
| 9,2 | 0,1685 | 0,1714 | 0,1742 | 0,1771 |
| 9,4 | 0,1649 | 0,1677 | 0,1706 | 0,1734 |
| 9,6 | 0,1614 | 0,1642 | 0,1671 | 0,1698 |
| 9,8 | 0,1581 | 0,1609 | 0,1636 | 0,1664 |
| 10,0 | 0,1548 | 0,1576 | 0,1603 | 0,1631 |
| 10,2 | 0,1517 | 0,1544 | 0,1571 | 0,1598 |
| 10,4 | 0,1487 | 0,1514 | 0,1540 | 0,1567 |
| 10,6 | 0,1458 | 0,1484 | 0,1510 | 0,1537 |
| 10,8 | 0,1429 | 0,1455 | 0,1481 | 0,1507 |
| 11,0 | 0,1402 | 0,1427 | 0,1453 | 0,1479 |
| 11,2 | 0,1375 | 0,1400 | 0,1426 | 0,1451 |
| 11,4 | 0,1349 | 0,1374 | 0,1399 | 0,1424 |
| 11,6 | 0,1324 | 0,1349 | 0,1373 | 0,1398 |
| 11,8 | 0,1299 | 0,1324 | 0,1348 | 0,1373 |

| ΔE | Q1 Rapport de concentration | | | |
|-------------|------------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| | Monovalent | (57,2) | (58,2) | (59,2) |
| 12,0 | 0,1276 | 0,1300 | 0,1324 | 0,1348 |
| 12,2 | 0,1253 | 0,1277 | 0,1301 | 0,1324 |
| 12,4 | 0,1230 | 0,1254 | 0,1278 | 0,1301 |
| 12,6 | 0,1208 | 0,1232 | 0,1255 | 0,1278 |
| 12,8 | 0,1187 | 0,1210 | 0,1233 | 0,1256 |
| 13,0 | 0,1167 | 0,1189 | 0,1212 | 0,1235 |
| 13,2 | 0,1146 | 0,1169 | 0,1192 | 0,1214 |
| 13,4 | 0,1127 | 0,1149 | 0,1172 | 0,1194 |
| 13,6 | 0,1108 | 0,1130 | 0,1152 | 0,1174 |
| 13,8 | 0,1089 | 0,1111 | 0,1133 | 0,1155 |
| 14,0 | 0,1071 | 0,1093 | 0,1114 | 0,1136 |
| 14,2 | 0,1053 | 0,1075 | 0,1096 | 0,1118 |
| 14,4 | 0,1036 | 0,1057 | 0,1079 | 0,1100 |
| 14,6 | 0,1019 | 0,1040 | 0,1061 | 0,1082 |
| 14,8 | 0,1003 | 0,1024 | 0,1045 | 0,1065 |
| 15,0 | 0,0987 | 0,1008 | 0,1028 | 0,1048 |
| 15,5 | 0,0949 | 0,0969 | 0,0989 | 0,1009 |
| 16,0 | 0,0913 | 0,0932 | 0,0951 | 0,0971 |
| 16,5 | 0,0878 | 0,0897 | 0,0916 | 0,0935 |
| 17,0 | 0,0846 | 0,0865 | 0,0883 | 0,0901 |
| 17,5 | 0,0815 | 0,0833 | 0,0852 | 0,0870 |
| 18,0 | 0,0786 | 0,0804 | 0,0822 | 0,0839 |
| 18,5 | 0,0759 | 0,0776 | 0,0793 | 0,0810 |
| 19,0 | 0,0733 | 0,0749 | 0,0766 | 0,0783 |
| 19,5 | 0,0708 | 0,0724 | 0,0740 | 0,0757 |
| 20,0 | 0,0684 | 0,0700 | 0,0716 | 0,0732 |
| 20,5 | 0,0661 | 0,0677 | 0,0693 | 0,0708 |
| 21,0 | 0,0640 | 0,0655 | 0,0670 | 0,0686 |
| 21,5 | 0,0619 | 0,0634 | 0,0649 | 0,0664 |
| 22,0 | 0,0599 | 0,0614 | 0,0629 | 0,0643 |
| 22,5 | 0,0580 | 0,0595 | 0,0609 | 0,0624 |
| 23,0 | 0,0562 | 0,0576 | 0,0590 | 0,0605 |
| 23,5 | 0,0545 | 0,0559 | 0,0573 | 0,0586 |
| 24,0 | 0,0528 | 0,0542 | 0,0555 | 0,0569 |
| 24,5 | 0,0512 | 0,0526 | 0,0539 | 0,0552 |
| 25,0 | 0,0497 | 0,0510 | 0,0523 | 0,0536 |
| 25,5 | 0,0482 | 0,0495 | 0,0508 | 0,0521 |
| 26,0 | 0,0468 | 0,0481 | 0,0493 | 0,0506 |
| 26,5 | 0,0455 | 0,0467 | 0,0479 | 0,0491 |
| 27,0 | 0,0442 | 0,0454 | 0,0466 | 0,0478 |
| 27,5 | 0,0429 | 0,0441 | 0,0453 | 0,0464 |

| ΔE | Q1 Rapport de concentration | | | |
|-------------|-----------------------------|--------|--------|--------|
| | Monovalent | (57,2) | (58,2) | (59,2) |
| 28,0 | 0,0417 | 0,0428 | 0,0440 | 0,0452 |
| 28,5 | 0,0405 | 0,0417 | 0,0428 | 0,0439 |
| 29,0 | 0,0394 | 0,0405 | 0,0416 | 0,0427 |
| 29,5 | 0,0383 | 0,0394 | 0,0405 | 0,0416 |
| 30,0 | 0,0373 | 0,0383 | 0,0394 | 0,0405 |
| 31,0 | 0,0353 | 0,0363 | 0,0373 | 0,0384 |
| 32,0 | 0,0334 | 0,0344 | 0,0354 | 0,0364 |
| 33,0 | 0,0317 | 0,0326 | 0,0336 | 0,0346 |
| 34,0 | 0,0300 | 0,0310 | 0,0319 | 0,0328 |
| 35,0 | 0,0285 | 0,0294 | 0,0303 | 0,0312 |
| 36,0 | 0,0271 | 0,0280 | 0,0288 | 0,0297 |
| 37,0 | 0,0257 | 0,0266 | 0,0274 | 0,0283 |
| 38,0 | 0,0245 | 0,0253 | 0,0261 | 0,0269 |
| 39,0 | 0,0233 | 0,0241 | 0,0249 | 0,0257 |
| 40,0 | 0,0222 | 0,0229 | 0,0237 | 0,0245 |
| 41,0 | 0,0211 | 0,0218 | 0,0226 | 0,0233 |
| 42,0 | 0,0201 | 0,0208 | 0,0215 | 0,0223 |
| 43,0 | 0,0192 | 0,0199 | 0,0205 | 0,0212 |
| 44,0 | 0,0183 | 0,0189 | 0,0196 | 0,0203 |
| 45,0 | 0,0174 | 0,0181 | 0,0187 | 0,0194 |
| 46,0 | 0,0166 | 0,0172 | 0,0179 | 0,0185 |
| 47,0 | 0,0159 | 0,0165 | 0,0171 | 0,0177 |
| 48,0 | 0,0151 | 0,0157 | 0,0163 | 0,0169 |
| 49,0 | 0,0145 | 0,0150 | 0,0156 | 0,0162 |
| 50,0 | 0,0138 | 0,0144 | 0,0149 | 0,0155 |
| 51,0 | 0,0132 | 0,0137 | 0,0143 | 0,0148 |
| 52,0 | 0,0126 | 0,0131 | 0,0136 | 0,0142 |
| 53,0 | 0,0120 | 0,0125 | 0,0131 | 0,0136 |
| 54,0 | 0,0115 | 0,0120 | 0,0125 | 0,0130 |
| 55,0 | 0,0110 | 0,0115 | 0,0120 | 0,0124 |
| 56,0 | 0,0105 | 0,0110 | 0,0115 | 0,0119 |
| 57,0 | 0,0101 | 0,0105 | 0,0110 | 0,0114 |
| 58,0 | 0,0096 | 0,0101 | 0,0105 | 0,0109 |
| 59,0 | 0,0092 | 0,0096 | 0,0101 | 0,0105 |
| 60,0 | 0,0088 | 0,0092 | 0,0096 | 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. Voir **Figure 2**.

Le temps de réponse de l'électrode, à savoir le temps nécessaire pour atteindre un relevé de potentiel stable à 99%, varie de plusieurs secondes dans les solutions concentrées jusqu'à plusieurs minutes près de la limite de détection. Voir **Figure 3**.

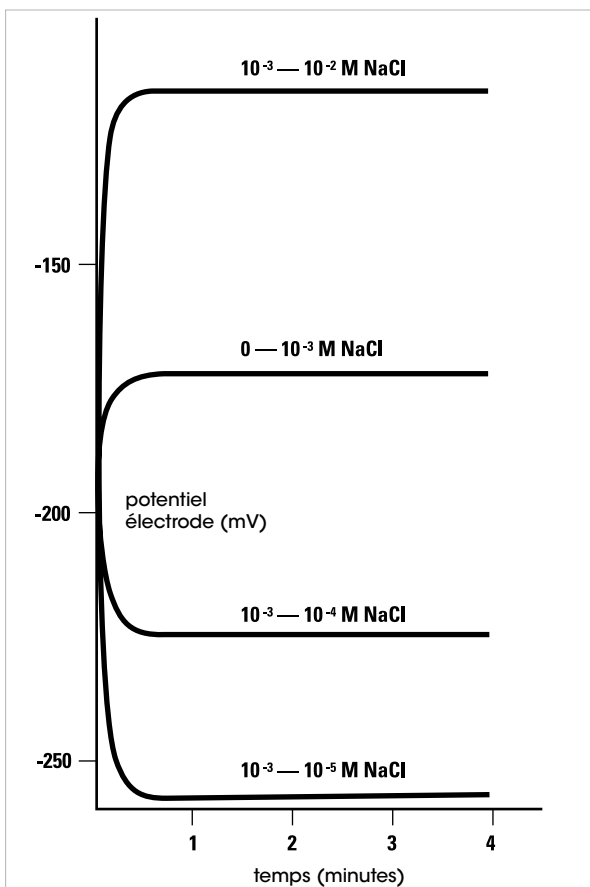


Figure 3 – Réponse type de l'électrode aux changements par étape de NaCl

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 $\pm 2\%$.

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 ne doit pas dépasser $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 2\text{ }^{\circ}\text{F}$). Au niveau de 10^{-3} mol/L , une différence de température égale à $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ entraîne une marge d'erreur de 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 chlorure varie également avec la température comme indiqué par le facteur S dans l'équation de Nernst. Les valeurs du facteur de Nernst correspondant aux ions chlorure sont indiquées dans la **tablette 5**. En cas de changement de température, l'appareil de mesure et les électrodes doivent être recalibrés.

L'électrode peut être utilisée à des températures comprises entre 0 et $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, à condition que l'équilibre de température se soit produit. Pour une utilisation à des températures substantiellement différentes de la température ambiante, des temps d'équilibre pouvant durer jusqu'à une heure sont recommandés. L'utilisation de l'électrode à des températures supérieures à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ne peut être qu'intermittente.

Tablette 5 – Valeurs de pente théorique d'électrode en fonction de la température

| T °C | S | T °C | S |
|------|------|------|------|
| 0 | 54,2 | 30 | 60,1 |
| 10 | 56,2 | 40 | 62,1 |
| 20 | 58,2 | 50 | 64,1 |
| 25 | 59,2 | | |

Interférences

De hauts niveaux d'ions qui forment des sels d'argent très insolubles peuvent déposer une couche de sel sur la membrane et entraîner un dysfonctionnement de l'électrode. De plus, les solutions fortement réductrices peuvent former une couche d'argent en surface. Dans un ou l'autre cas, restaurez la performance de l'électrode par un polissage ou rinçage complet, puis utilisez une nouvelle solution pour le remplissage. Les échantillons ne doivent pas contenir de mercure.

Les mesurages peuvent être effectués dans des solutions contenant des agents oxydants tels que Cu^{2+} , Fe^{3+} et MnO_4^- .

La **tablette 6** donne la concentration maximale admissible des ions perturbateurs les plus courants, exprimée par le rapport de la molarité des ions perturbateurs à la molarité du chlorure de l'échantillon. Si le rapport est dépassé, les valeurs relevées seront erronées. Si le rapport est inférieur à celui mentionné dans la tablette, la précision de mesurage et la surface de la membrane d'électrode ne sont pas affectées. Pour convertir la molarité en mg/L, voir la **tablette 1** à la section **Conseils de mesurage**.

Tablette 6 – Rapport maximum admissible d'ions perturbateurs au chlorure

| Interférence | Taux d'interférence maximale admissible au chlorure |
|---------------------------------|---|
| (a) OH^- | 80 |
| (b) Br | 3×10^{-3} |
| (b) I^- | 5×10^{-7} |
| (c) S^{2-} | 10^{-6} |
| (c) CN^- | 2×10^{-7} |
| (d) NH_3 | 0,12 |
| (d) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | 0,01 |

- (a) L'interférence des ions hydroxyde peut être éliminée en acidifiant au pH 4 avec 1 mol/L HNO_3 .
- (b) Les halogénures mixtes présents dans la solution peuvent être mesurés en utilisant l'agent oxydant de chlorure pour éliminer les interférences ou par un titrage de Gran. Une procédure d'utilisation de l'agent oxydant de chlorure est indiquée ci-après.
- (c) L'élimination du sulfure et du cyanure intervient en ajoutant une solution de nickel (+2) ou en utilisant un agent oxydant de chlorure.
- (d) Représente une espèce complexante. Le niveau maximum peut être dépassé sans endommager l'électrode. La valeur indiquée correspond à une erreur de 1%.

Utilisation de l'agent oxydant de chlorure

Les interférences au mesurage du chlorure peuvent être minimisées en ajoutant l'agent oxydant de chlorure qui peut oxyder jusqu'à 500 mg/mL S^{2-} , 100 mg/L Br ou I, 100 mg/L NH_3 , ou un excès centuple de CN^- sur Cl⁻. Le chlorure peut être mesuré en présence d'autres halogénures sans titrage de Gran. En raison de la nature très oxydante des agents, la manipulation des solutions doit avoir lieu dans un endroit bien ventilé, de préférence sous une hotte d'aspiration.

Agent oxydant de chlorure

Notice de préparation:

Agent oxydant de chlorure – Ajoutez 15 g de bromate de sodium ($NaBrO_3$) de qualité réactif dans un ballon volumétrique de 1000 mL. Ajoutez 950 mL de 1 mol/L d'acide nitrique (HNO_3) et mélangez bien la solution jusqu'à dissolution complète des solides.

Procédure: Mélangez l'échantillon ou l'étalon à l'agent oxydant de chlorure dans un rapport 1:1.

Par exemple: 50 mL d'agent oxydant de chlorure à 50 mL d'étalon ou 50 mL d'échantillon. Mélangez l'agent oxydant de chlorure aux échantillons et aux étalons en quantité égale. Laissez reposer les solutions dix minutes avant le mesurage. Jetez les étalons mélangés à l'agent oxydant de chlorure une fois les mesurages effectués en raison de l'oxydation du chlorure en station prolongée. Préparez un mélange frais d'étalon et d'agent oxydant de chlorure pour chaque calibrage. Suivez les procédures décrites à la section **Calibrage direct** après l'ajout de l'agent oxydant de chlorure.

Complexation

Les ions chlorure forment des complexes avec certains ions métalliques. Comme l'électrode répond uniquement aux ions chlorure libres, la présence d'agents complexants abaisse la concentration mesurée. La **tablette 7** répertorie les niveaux des métaux complexants responsables d'une erreur de 10% à 10^{-4} mol/L de chlorure.

La concentration totale en présence d'un grand excès (par un facteur d'au moins 50 à 100) d'agents complexants peut être mesurée en utilisant la méthode des additions connues décrite précédemment.

Table 7 – Niveaux d'agents complexants responsables d'une erreur de 10% à 10^{-4} mol/L de chlorure

| | |
|------------------|--------------------------------------|
| Bi^{3+} | 4×10^{-4} mol/L (80 mg/L) |
| Cd^{2+} | 2×10^{-3} mol/L (200 mg/L) |
| Mn^{2+} | 2×10^{-2} mol/L (1100 mg/L) |
| Pb^{2+} | 2×10^{-3} mol/L (400 mg/L) |
| Sn^{2+} | 6×10^{-3} mol/L (700 mg/L) |
| Tl^{3+} | 4×10^{-5} mol/L (8 mg/L) |

Principe de fonctionnement

L'électrode chlorure 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 chlorure, un potentiel d'électrode se développe dans la membrane de détection. Ce potentiel qui dépend du niveau d'ions chlorure libres dans la solution est mesuré par rapport à un potentiel constant de référence sur un appareil numérique pH/mV ou sur un appareil de mesure ionique spécifique. Le potentiel mesuré correspondant au niveau d'ions chlorure de la solution est décrit par l'équation de Nernst.

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

là

E = potentiel d'électrode mesuré

E_0 = potentiel de référence (une constante)

A = niveau d'activité ionique chlorure dans la solution

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

Le niveau d'ions chlorure, A , représente l'activité ou la « concentration effective » des ions chlorure libres dans la solution. L'activité ionique chlorure est reliée à la concentration en ions chlorure libres, C_f , par le coefficient d'activité, g :

$$A = g * C_f$$

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

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

là

C_i = concentration en ions i

Z_i = charge d'ions i

et \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 chlorure de façon à ce que la force ionique du fond soit élevée et constante relativement aux concentrations variables des ions chlorure. NaNO_3 est l'ISA recommandé pour l'électrode chlorure. 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 aux ions chlorure. 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.

Toutefois, il y a quelques échantillons où aucune solution de remplissage ne remplit pas la condition indiquée ci-dessus. Les échantillons contenant de hauts niveaux d'acides forts (pH 0–2) ou de bases fortes (pH 12–14) sont particulièrement difficiles. La grande mobilité des ions hydrogène et hydroxyde dans les échantillons rend impossible la neutralisation de leur effet sur le potentiel de jonction à toute concentration d'un sel équitransportant. Pour ces solutions, il est recommandé de calibrer dans la même plage de pH que l'échantillon ou d'utiliser une méthode par incréments connus pour procéder au mesurage ionique.

6. Dépannage

Le principe le plus important du dépannage consiste à isoler les composants du système et les vérifier tour à tour. Les composants du système sont: (1) l'appareil de mesure, (2) l'électrode, (3) l'étalon, (4) l'échantillon et (5) la technique.

Appareil de mesure/titreur

L'appareil de mesure/titreur est le composant le plus facile à éliminer comme cause possible d'erreur. Consultez le guide d'utilisation de l'appareil de mesure ou du titreur pour les consignes à suivre, vérifiez que l'instrument fonctionne comme indiqué et est stable à toutes les étapes.

Électrode

1. Rincez l'électrode entièrement à l'eau distillée.
2. Appliquez la procédure décrite à la section **Contrôle du fonctionnement de l'électrode (pente)**.
3. Si la procédure échoue, polissez l'électrode chlorure comme indiqué dans **Conseils de mesurage**.
4. Répétez la procédure décrite à la section **Contrôle du fonctionnement de l'électrode (pente)**.
5. Si la stabilité et la pente sont correctes 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. Reportez-vous aux sections **Etalon, Echantillon** et **Technique**.
6. Avant de remplacer une électrode défectueuse ou si une autre électrode n'est pas disponible pour effectuer les tests, consultez le guide d'utilisation et assurez-vous de:
 - Bien nettoyer l'électrode
 - Préparer correctement l'électrode
 - Utiliser la solution de remplissage, l'ISA et les étalons appropriés
 - Mesurer correctement
 - Consultez la **Liste de contrôle de dépannage**

Étalon

La qualité des résultats dépend pour une grande part 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. Cela 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.

Echantillon

Si les électrodes fonctionnent correctement dans les étalons mais pas dans les échantillons, recherchez des interférences, des agents complexants ou des substances susceptibles d'affecter la réponse ou d'endommager l'électrode de détection ou l'électrode de référence. Si possible, déterminez la composition des échantillons et recherchez les problèmes. Voir **Exigences des échantillons**, **Interférences** et **Exigences du pH**.

Technique

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

Assurez-vous aussi que la concentration prévue de l'ion d'intérêt figure bien dans les limites de détection de l'électrode.

Si le problème persiste, consultez les procédures et les guides d'utilisation pour vérifier que la technique appropriée a été employée. Relisez les **Conseils de mesurage** et **Techniques analytiques**.

Liste de contrôle de dépannage

| Symptôme | Causes possibles |
|--|---|
| Relevé hors échelle ou hors plage | Appareil de mesure/titreux défectueux |
| | Branchement incorrect des électrodes |
| | Electrode non remplie |
| | Présence de bulles d'air sur la membrane de détection |
| | L'électrode n'est pas dans la solution |
| Relevés bruyants ou instables (changement continu ou accéléré des relevés) | Electricité statique |
| | Appareil de mesure/titreux défectueux |
| | Mise à la masse incorrecte de l'appareil/du titreux ou de l'agitateur |
| | Présence de bulles d'air sur la membrane de détection |
| Dérive (le relevé change lentement dans une direction) | ISA inutilisé |
| | Les échantillons et les étalons sont à des températures différentes |
| | Membrane de détection sale ou dépolie |
| | Solution de remplissage de référence incorrecte |
| Pente basse ou pas de pente | Etalons contaminés ou mal préparés |
| | ISA inutilisé |
| | Electrode défectueuse |
| | Membrane de détection sale ou dépolie |
| « Mauvaise réponse » (mais courbe de calibrage correcte) | Mise à l'échelle incorrecte du papier semi-logarithmique |
| | Signe incorrect |
| | Etalons incorrects |
| | Mauvaises unités utilisées |
| | Présence d'agents complexants dans l'échantillon |
| | Interférences |

Etape suivante

| |
|---|
| Voir le guide d'utilisation de l'appareil de mesure/du titreur |
| Rebranchez l'électrode et recommencez |
| Assurez-vous que l'électrode est remplie avec la bonne solution de remplissage de référence |
| Éliminez les bulles en retremnant l'électrode dans la solution |
| Mettez l'électrode dans la solution |
| Essuyez les parties en plastique de l'appareil/du titreur avec une solution détergente |
| Voir le guide d'utilisation de l'appareil de mesure/du titreur |
| Vérifiez la mise à la masse de l'appareil/du titreur et de l'agitateur |
| Éliminez les bulles en retremnant l'électrode dans la solution |
| Utilisez l'ISA recommandé |
| Laissez le temps aux solutions d'atteindre la température ambiante avant d'effectuer les mesures |
| Polissez la membrane de détection (voir Conseils de mesurage) |
| Utilisez les solutions de remplissage de référence recommandées |
| Préparez des étalons frais |
| Utilisez l'ISA recommandé |
| Reportez-vous à la section Dépannage |
| Polissez la membrane de détection (voir Conseils de mesurage) |
| Transcrivez les millivolts sur l'axe linéaire. Sur l'axe logarithmique, vérifiez que les valeurs de concentration de chaque décade augmentent avec la concentration |
| Assurez-vous de noter correctement le signe de la valeur en millivolts |
| Préparez des étalons frais |
| Appliquez le bon facteur de conversion: 10^{-3} mol/L = 35,5 mg/L de Cl ⁻ |
| Utilisez les techniques des additions connues ou de titrage ou bien appliquez une procédure de décomplexation |
| Éliminez-les en utilisant l'agent oxydant de chlorure (Voir Utilisation de l'agent oxydant de chlorure) |

7. Références de commande

| Pièces | N° commande |
|---|--------------------|
| Electrode combinée Chlorure avec connecteur BNC perfectION™ comb Cl: | 51344706 |
| Electrode combinée Chlorure avec connecteur Lemo perfectION™ comb Cl Lemo: | 51344806 |
| Ion Electrolyte B: | 51344751 |
| Solution étalon chlorure 1000 mg/L: | 51344772 |
| ISE à l'état solide d'ISA: | 51344760 |
| Cône démontable: | 00022986 |

8. Spécifications de l'électrode

Type de membrane

état solide

Plage de concentration

1 mol/L à 5×10^{-5} mol/L
35 500 à 1,8 mg/L

Plage pH

pH 2 à 12

Plage de température

0 à 80 °C

Résistance de l'électrode

Moins de 1 M Ω

Reproductibilité

$\pm 2\%$

Taille minimum d'échantillon

3 mL dans un bécher de 50 mL

Taille

Longueur de l'électrode: 110 mm
Diamètre: 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-51710843