

Électrodes ioniques spécifiques (EIS)



Mode d'emploi

8.109.8042FR / v5 / 2023-10-09



Metrohm AG
CH-9100 Herisau
Suisse
+41 71 353 85 85
info@metrohm.com
www.metrohm.com

Électrodes ioniques spécifiques (EIS)

Mode d'emploi

Technical Communication
Metrohm AG
CH-9100 Herisau

La présente documentation est protégée par les droits d'auteur. Tous droits réservés.

La présente documentation a été élaborée avec le plus grand soin. Cependant, des erreurs ne peuvent être totalement exclues. Veuillez communiquer vos remarques à ce sujet directement à l'adresse citée ci-dessus.

Exclusion de la responsabilité

Les défauts résultant de circonstances dont Metrohm n'est pas responsable, p. ex. stockage inapproprié, utilisation non conforme etc., sont expressément exclus de la garantie. Les modifications non autorisées du produit (par exemple, transformations ou ajouts) excluent toute responsabilité du fabricant pour les dommages qui en résultent et leurs conséquences. La documentation du produit Metrohm fournit des instructions et remarques à respecter strictement. Dans le cas contraire, la responsabilité de Metrohm est exclue.

Table des matières

1	Introduction	1
1.1	Généralités	1
1.2	Structure des électrodes ioniques spécifiques (EIS)	1
1.2.1	Électrodes à membrane cristalline	1
1.2.2	Électrodes à membrane polymère	2
1.3	Électrodes de référence	2
2	Mesurer	4
2.1	Préparer les électrodes	4
2.1.1	Électrodes à membrane cristalline	4
2.1.2	Électrodes à membrane polymère	5
2.1.3	Électrodes à membrane de verre	5
2.2	Titrage	6
2.3	Mesure directe avec calibrage	6
2.4	Addition/Soustraction standard	7
2.5	Nettoyer l'électrode	7
2.6	Solutions ISA/TISAB	8
3	Conserver les électrodes	10
4	Traitement des problèmes	12
4.1	Problèmes liés à l'électrode de référence	12
4.2	Problèmes liés à l'électrode ionique spécifique à membrane cristalline	12
4.3	Problèmes liés à l'électrode ionique spécifique à membrane polymère	13
4.4	Problèmes liés à l'application	13
4.5	Vérifier l'électrode	13
4.6	Ions interférents	14
5	Caractéristiques techniques	16
5.1	Données mesurées	16
5.2	Durée de vie des électrodes à membrane polymère	17
Glossaire		18
Index		21

1 Introduction

1.1 Généralités

Contrôler immédiatement les points suivants à la réception de la livraison :

- Vérifier son intégralité à l'aide du bon de livraison.
- Vérifier que le produit n'est pas endommagé.
- Si la livraison est incomplète ou endommagée, veuillez contacter votre représentant Metrohm local.



REMARQUE

Les capteurs défectueux doivent être retournés dans les deux mois (suivant le jour de livraison) pour contrôler si la garantie est applicable.

Si le défaut est imputable au matériel ou à la fabrication, l'électrode est remplacée sans frais. Les frais de transport sont à la charge du client.

1.2 Structure des électrodes ioniques spécifiques (EIS)

1.2.1 Électrodes à membrane cristalline

Exemples : électrodes à membrane cristalline Cu²⁺, électrodes à membrane cristalline F⁻



1 Capuchon protecteur

À dévisser afin de visser le câble d'électrode

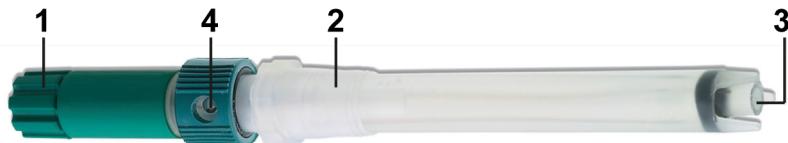
2 Douille de rodage coulissante RN 14/15

Pousser complètement la douille de rodage en butée supérieure pour les opérations avec passeur d'échantillons

3 Surface du capteur

1.2.2 Électrodes à membrane polymère

Exemples : électrodes à membrane polymère K⁺, électrodes à membrane polymère Ca²⁺



1 Capuchon protecteur

À dévisser afin de visser le câble d'électrode

2 Douille de rodage coulissante RN 14/15

Pousser complètement la douille de rodage en butée supérieure pour les opérations avec passeur d'échantillons

3 Surface du capteur

4 Orifice de remplissage

Permet d'introduire la solution d'électrolyte

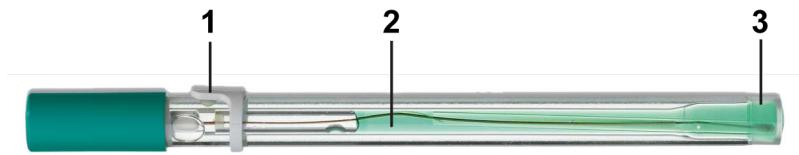
1.3 Électrodes de référence

En cas de mesure avec des électrodes ioniques spécifiques combinées, le système de référence est intégré dans le corps des électrodes ; pour les électrodes ioniques spécifiques ne possédant pas de système de référence intégré, il faut une électrode de référence séparée.

Metrohm recommande d'utiliser l'EIS LL de référence, 6.0750.100, comme électrode de référence externe. Grâce à son diaphragme rodé fixe, l'EIS LL de référence est insensible à la contamination et délivre des signaux de mesure à faible bruit. L'EIS LL de référence contient comme électrolyte de référence et intermédiaire du c(KCl) = 3 mol/L.

Si K⁺ ou Cl⁻ interfèrent (par ex. parce qu'il s'agit de l'ion mesuré ou en raison de sensibilité interférente), l'EIS LL de référence doit être remplie avec un électrolyte intermédiaire adapté, par ex. KNO₃, NaCl ou NH₄Cl.

Le capteur a besoin de temps pour que le système se stabilise à nouveau une fois l'électrolyte remplacé.

**1 Orifice de remplissage**

Permet d'introduire l'électrolyte intermédiaire, par ex. $c(KCl) = 3 \text{ mol/L}$. Faire l'ap-point chaque semaine et le remplacer de temps en temps

2 Système de référence

Ag/AgCl avec gel KCl

3 Diaphragme rodé

2 Mesurer



ATTENTION

- Ne pas toucher la surface du capteur avec les doigts.
- Ne pas conserver l'électrode dans de l'eau distillée.
- Ne pas frotter l'électrode avec un chiffon sec après le rinçage.
- Éviter tout contact entre les électrodes à membrane polymère (par ex. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NO_3^-) et les solvants organiques.
Les électrodes à membrane cristalline peuvent être brièvement utilisées dans des solvants organiques (acétone, méthanol, benzène).
- Protéger l'électrode Cu des rayons directs du soleil et ne pas l'utiliser dans des conditions de fortes variations de lumière (l'électrode est photosensible).
- L'électrode Pb ne doit pas être utilisée dans des solutions qui contiennent de l'acétate (interférences avec le matériau de la membrane).

2.1 Préparer les électrodes

L'électrode ionique spécifique doit être préparée dans les cas suivants :

- Avant la première utilisation
- après une pause prolongée
- entre titrages par précipitation

2.1.1 Électrodes à membrane cristalline

Électrodes F^-

Nettoyer la surface du capteur avec un détergent fortement alcalin, p. ex. Deconex universal ou dentifrice.

Ne pas la polir avec le jeu de polissage !

Pour toutes les autres électrodes à membrane cristalline (électrodes 6.0502.XXX : Ag⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, S²⁻)

Polir avec le jeu de polissage 6.2802.000. Appliquer de la poudre sur le support de polissage, humidifier et polir la surface du capteur en exerçant une légère pression.



REMARQUE

Un jeu de polissage ne doit servir que pour un seul type d'EIS. Si plusieurs électrodes ioniques spécifiques doivent être polies, réservé un jeu de polissage spécifique pour chaque type d'EIS.

2.1.2 Électrodes à membrane polymère

Électrode à membrane polymère séparée (par ex. Na^+ , Ca^{2+})

Rincer l'électrode à l'eau distillée.

Électrode à membrane polymère combinée, Ca^{2+}

L'électrode ionique spécifique (EIS) combinée est directement opérationnelle dans la plupart des échantillons et ne requiert pas de traitement préliminaire spécial.

L'électrode est livrée avec du $c(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 1 \text{ mol/L}$ (6.2327.000) comme électrolyte de référence. Cet électrolyte de référence ne contient pas de chlorure pouvant interférer avec des applications impliquant des titrages parallèles de chlorure.

En fonction des besoins, par ex. pour des mesures potentiométriques directes, il est également possible d'utiliser du $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$ comme électrolyte de référence. Pour une EIS ayant déjà été remplie avec l'électrolyte de référence $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$, Metrohm recommande de ne pas réutiliser de $c(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 1 \text{ mol/L}$, car des traces de chlorure peuvent fausser les potentiels.

Électrode à membrane polymère combinée NO_3^-

L'électrode contient $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$ (6.2308.020) comme électrolyte de référence.

Électrode à membrane polymère combinée K^+

L'électrode contient l'électrolyte de référence $c(\text{CH}_3\text{COOLi}) = 1 \text{ mol/L}$ (6.2328.000).

2.1.3 Électrodes à membrane de verre

Électrode Na^+ 6.0501.100 : l'immerger dans une solution de $c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol/L}$ pendant quelques heures.



2.2 Titrage

Les électrodes ioniques spécifiques sont parfaitement adaptées aux titrages potentiométriques. Les courbes de titrage en résultant sont généralement en forme de S et peuvent être facilement évaluées dans des systèmes de titrage automatisés.

Conseils sur l'utilisation des électrodes ioniques spécifiques sur www.metrohm.com.

2.3 Mesure directe avec calibrage

L'activité ionique de l'échantillon est interpolée sur la base d'une courbe de calibrage. Créer la courbe de calibrage avec les solutions standard.

L'activité ionique escomptée de l'échantillon devrait se situer dans la plage de concentration moyenne des solutions standard.

Travailler avec une force ionique fixée, car la concentration d'un ion doit en général être déterminée (et non pas son activité ionique). La force ionique est mesurée dans une solution ISA (Ionic Strength Adjuster) ou dans une solution TISAB (tampon d'ajustement de la force ionique totale). Les solutions ISA/TISAB présentent une force ionique élevée qui rend négligeables les différentes contributions de l'ion de mesure à la force ionique. En outre, la solution TISAB tamponne simultanément le pH.



REMARQUE

Mesurer les échantillons et les standards de calibrage dans des conditions de mesure identiques. La température des solutions standard et des solutions d'échantillon devrait être identique dans la mesure du possible et la température doit varier le moins possible pendant la mesure.

- Afin d'obtenir des résultats fiables, effectuer périodiquement (par exemple quotidiennement) une mesure de contrôle avec un standard de calibrage.
- Si un écart intolérable est constaté, il est conseillé de créer une nouvelle courbe de calibrage.

2.4 Addition/Soustraction standard

L'addition standard consiste à ajouter une quantité définie de l'ion à déterminer à un volume connu de l'échantillon (en plusieurs étapes). Normalement, cette opération est faite dans les solutions ISA/TISAB. La concentration inconnue peut être calculée à partir des différences de tension obtenues entre l'échantillon et l'échantillon avec la solution standard ajoutée. Le calcul est effectué automatiquement par des ionomètres modernes.

Le volume des solutions standard ajoutées devrait s'élever à 25 % au maximum du volume de l'échantillon et leur concentration devrait être la plus élevée possible (pour pouvoir négliger les effets de dilution). Les différences de tension entre les incrémentations devraient être à peu près constantes et se monter au moins à 10 mV. Éviter les différences de température entre la solution standard et la solution d'échantillon.

La soustraction standard consiste à ajouter une solution qui supprime l'ion à déterminer (formation d'un complexe ou précipitation). Sinon, ce sont les mêmes conditions que pour l'addition standard qui s'appliquent. Il faut noter, toutefois, que cette méthode n'est que rarement utilisée.

2.5 Nettoyer l'électrode

1 Rincer l'électrode avec de l'eau distillée après chaque mesure ou chaque titrage.

2 Vérifier que la surface de mesure de l'électrode est propre.



REMARQUE

La surface doit toujours être propre avant la mesure.



ATTENTION

- **Ne jamais** nettoyer les électrodes au bain à ultrasons, car cela peut les endommager.
- Ne pas nettoyer les électrodes à membrane polymère avec des solvants organiques : ceux-ci altèrent le polymère et le détériorent de façon irréversible.



2.6 Solutions ISA/TISAB

Le tableau suivant indique des exemples de solutions ISA/TISAB possibles :

Ion mesuré	ISA/TISAB	Pour solution 100 mL	Remarques
Ag ⁺	KNO ₃ 1 mol/L	10,11 g	
Br ⁻	KNO ₃ 1 mol/L ou NaNO ₃ 2 mol/L	10,11 g 17,00 g	
Ca ²⁺	KCl 1 mol/L	7,46 g	
Cl ⁻	KNO ₃ 1 mol/L ou KNO ₃ Acétate d'ammonium Acide acétique glacial ou NaNO ₃ 2 mol/L	10,11 g 5,06 g 3,85 g 2,8 mL 17,00 g	
CN ⁻	NaOH 0,1 mol/L	0,40 g	S ²⁻ interfère.
Cu ²⁺	KNO ₃ 1 mol/L	10,11 g	
F ⁻	NaCl Acide acétique glacial Trans-1, 2-diaminocyclohexane-N, N, N', N'-acide tétraacétique monohydraté (CDTA, complexe IV)	5,84 g 5,75 mL 0,45 g	Définir pH 5,5 avec c(NaOH) = 8 mol/L (AB-082).
I ⁻	KNO ₃ 1 mol/L ou NaNO ₃ 2 mol/L	10,11 g 17,00 g	
K ⁺	NaCl 0,1 à 1 mol/L	0,584 à 5,844 g	AB-134

Ion mesuré	ISA/TISAB	Pour solution 100 mL	Remarques
Na ⁺ (G)	Tris(hydroxyméthyl)aminométhane [(HOH ₂ C) ₃ CNH ₂] 1 mol/L ou Triéthanolamine	12,11 g 7,50 mL	Définir pH 8 à pH 10 avec HNO ₃ (AB-083).
Na ⁺ (P)	CaCl ₂ 1 mol/L CaCl ₂ ·2 H ₂ O	14,70 g	AB-083
NO ₃ ⁻	[(NH ₄) ₂ SO ₄] 1 mol/L ou [Al ₂ (SO ₄) ₃] 0,1 mol/L	13,21 g 3,42 g	
Pb ²⁺	NaClO ₄ ·H ₂ O 1 mol/L	14,05 g	Définir pH 5 à pH 9 en cas des concentrations faibles en Pb ²⁺
S ²⁻	NaOH 2 mol/L	8,00 g	pH ≥ 13

Abréviations utilisées :

AB : Application Bulletin de Metrohm

Na⁺ (G) : électrode à membrane de verre

Na⁺ (P) : électrode à membrane polymère

Le pH de la solution est réglé à 5,5 avec c(NaOH) = 8 mol/L.



3 Conserver les électrodes

Électrode	Type	Conservation	
		Pour une courte durée	Pour une longue durée
Ag ⁺	K	au sec	au sec, avec capuchon protecteur
Br ⁻	K	KBr 0,1 mol/L	au sec, avec capuchon protecteur
Ca ²⁺	P	CaCl ₂ 0,01 mol/L	au sec, dans le récipient de conservation*)
Cl ⁻	K	NaCl 0,1 mol/L	au sec, avec capuchon protecteur
CN ⁻	K	au sec, avec capuchon protecteur	au sec, avec capuchon protecteur
Cu ²⁺	K	Cu(NO ₃) ₂ 0,1 mol/L	au sec, avec capuchon protecteur
F ⁻ (séparée)	K	NaF 0,1 mol/L	au sec, avec capuchon protecteur
F ⁻ (combinée)	K	NaF 0,1 mol/L	Électrolyte de référence, KCl 3 mol/L
I ⁻	K	KI 0,1 mol/L	au sec, avec capuchon protecteur
K ⁺	P	KCl 0,1 mol/L	au sec, dans le récipient de conservation*)
Na ⁺ (G)	G	NaCl 0,1 mol/L	au sec, dans le récipient de conservation
Na ⁺ (P)	P	au sec	au sec, dans le récipient de conservation
NO ₃ ⁻	P	KNO ₃ 0,01 mol/L	au sec, dans le récipient de conservation*)
Pb ²⁺	K	au sec	au sec, avec capuchon protecteur
S ²⁻	K	au sec	au sec, avec capuchon protecteur

Électrode	Type	Conservation
*) Un peu d'humidité résiduelle (eau déionisée) sur l'électrode permet de maintenir l'électrode de référence opérationnelle.		

Abréviations utilisées :

G : électrode à membrane de verre

K : électrode à membrane cristalline

P : électrode à membrane polymère



4 Traitement des problèmes

Les dysfonctionnements suivants peuvent apparaître :

- Signal de mesure instable
- Temps de réponse long (« valeur mesurée en cours »)
- Pente d'électrode trop faible
- Déplacement du point zéro d'électrode ($E(0)$)
- Gamme de linéarité réduite

Les problèmes peuvent résider au niveau de l'électrode de référence ou de l'électrode ionique spécifique.

4.1 Problèmes liés à l'électrode de référence

- La quantité d'électrolyte intermédiaire introduite est-elle suffisante ?
- L'électrolyte intermédiaire a-t-il été introduit sans bulles d'air ?
- Desserrer et nettoyer le diaphragme rodé afin d'augmenter l'écoulement de l'électrolyte intermédiaire.
- Le câble d'électrode est-il correctement vissé et branché ?
- Le câble d'électrode est-il défectueux ?
- Le temps d'attente après avoir remplacé l'électrolyte intermédiaire a-t-il été suffisant ?

4.2 Problèmes liés à l'électrode ionique spécifique à membrane cristalline

- Polir la surface du capteur conformément au *chapitre 2.1.1, page 4*.
- Éliminer ou masquer les substances toxiques pour les électrodes(*voir Chapitre 4.6, page 14*).
- Le câble d'électrode est-il correctement vissé et branché ?
- Le câble d'électrode est-il défectueux ?
- La surface du capteur est peut-être détériorée. Utiliser une électrode neuve.

4.3 Problèmes liés à l'électrode ionique spécifique à membrane polymère

- L'électrode combinée ne doit pas être conservée dans un électrolyte de référence, car ce dernier entraîne une lixiviation trop rapide de l'ionophore.
- Ne pas utiliser de solvants organiques.
- Tous les autres composants susceptibles de détériorer la surface du capteur doivent être éliminés de l'échantillon.
- Éliminer ou masquer les substances toxiques pour les électrodes (*voir Chapitre 4.6, page 14*).
- Le câble d'électrode est-il correctement vissé et branché ?
- Le câble d'électrode est-il défectueux ?
- La surface du capteur est peut-être détériorée. Utiliser une électrode neuve.
- L'électrode est peut-être trop vieille (l'ionophore est lixivié). Utiliser une électrode neuve.

4.4 Problèmes liés à l'application

- Le capteur a-t-il été conditionné suffisamment longtemps ?
- Avez-vous attendu que le signal de mesure soit stable avant de lire les valeurs ?
- Les solutions ISA/TISAB sont-elles récentes ?

4.5 Vérifier l'électrode

1 Mesurer la $c(\text{ion mesuré}) = 10^{-4}$ mol/L de la solution standard et noter le potentiel.

2 Mesurer la $c(\text{ion mesuré}) = 10^{-3}$ mol/L de la solution standard et noter le potentiel.

3 Calculer la variation de potentiel à partir des 2 potentiels mesurés auparavant :

Pour un ion monovalent, cette valeur doit être supérieure ou égale à 47,3 mV à 25 °C (80 % de la pente théorique)

Pour un ion bivalent, cette valeur doit être supérieure ou égale à 23,7 mV à 25 °C (80 % de la pente théorique)



Si la valeur correspondante n'est pas atteinte, l'électrode doit être remplacée.

4.6 Ions interférents

Le tableau suivant indique les concentrations, en mol/L, des ions interférents sources d'une erreur d'analyse d'environ 10 % dans une solution de l'ion mesuré ($c = 10^{-3}$ mol/L).

Ion de mesure	Interférences
Ag^+ (K)	Hg^{2+} doit être absent. Les protéines doivent également être absentes.
Br^- (K)	Hg^{2+} doit être absent. $c(\text{OH}^-) < 0,19$; $c(\text{Cl}^-) < 2,7 \cdot 10^{-2}$; $c(\text{I}^-) < 2,2 \cdot 10^{-5}$; $c(\text{S}^{2-}) < 3 \cdot 10^{-7}$; $c(\text{CN}^-) < 2,7 \cdot 10^{-4}$; $c(\text{NH}_4^+) < 0,65$; $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) < 3,1 \cdot 10^{-5}$
Ca^{2+} (P)	$c(\text{Na}^+) < 0,24$; $c(\text{K}^+) < 0,4$; $c(\text{Mg}^{2+}) < 18$; $c(\text{H}^+) < 0,12$; $c(\text{OH}^-) < 0,11$; $c(\text{Cu}^{2+}) < 8 \cdot 10^{-2}$; $c(\text{Pb}^{2+}) < 3,5 \cdot 10^{-2}$; $c(\text{Zn}^{2+}) < 0,22$; $c(\text{Fe}^{2+}) < 0,45$
Cl^- (K)	Hg^{2+} doit être absent. $c(\text{I}^-) < 5,9 \cdot 10^{-5}$; $c(\text{Br}^-) < 2,6 \cdot 10^{-5}$; $c(\text{CN}^-) < 3,4 \cdot 10^{-5}$; $c(\text{OH}^-) < 1,2 \cdot 10^{-2}$; $c(\text{S}^{2-}) < 1,3 \cdot 10^{-5}$; $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) < 7,6 \cdot 10^{-6}$; $c(\text{NO}_3^-) < 3,8 \cdot 10^{-2}$
CN^- (K)	Les substances complexantes S^{2-} et Ag^+ doivent être absentes. $c(\text{I}^-) < 3,2 \cdot 10^{-5}$; $c(\text{Br}^-) < 3,9 \cdot 10^{-2}$; $c(\text{Cl}^-) < 3$; $c(\text{OH}^-) < 0,44$; $c(\text{NO}_3^-) < 23$
Cu^{2+} (K)	Ag^+ , Hg^{2+} et S^{2-} doivent être absents. Cl^- , Br^- , I^- , Fe^{3+} et Cd^{2+} perturbent si leur concentration est supérieure à la concentration de l'ion de mesure.
F^- (K)	$c(\text{OH}^-) < 10^{-4}$
I^- (K)	Hg^{2+} doit être absent. $c(\text{Br}^-) < 0,17$; $c(\text{Cl}^-) < 8,6$; $c(\text{CN}^-) < 1,9 \cdot 10^{-3}$; $c(\text{S}^{2-}) < 2,9 \cdot 10^{-6}$; $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) < 6,0 \cdot 10^{-3}$; $c(\text{NO}_3^-) < 350$
K^+ (P)	$c(\text{Na}^+) < 3,8$; $c(\text{Cs}^+) < 3,7 \cdot 10^{-2}$; $c(\text{Li}^+) < 12$; $c(\text{TRIS}) < 24$; $c(\text{H}^+) < 13$; $c(\text{OH}^-) < 26$; $c(\text{NH}_4^+) < 3,8 \cdot 10^{-3}$
Na^+ (G)	$c(\text{H}^+) < 4,1 \cdot 10^{-6}$; $c(\text{Rb}^+) < 6,5 \cdot 10^{-3}$; $c(\text{NH}_4^+) < 1,1 \cdot 10^{-2}$; $c(\text{K}^+) < 1,9 \cdot 10^{-2}$; $c(\text{Li}^+) < 9,4 \cdot 10^{-3}$; $c(\text{Ag}^+) < 1,5 \cdot 10^{-6}$
Na^+ (P)	SCN^- et les ions organiques et lipophiles (par ex. acétate) doivent être absents. $c(\text{K}^+) < 2,6 \cdot 10^{-2}$; $c(\text{Ca}^{2+}) < 1,4 \cdot 10^3$; $c(\text{Li}^+) < 0,36$; $c(\text{Mg}^{2+}) < 6,1 \cdot 10^3$; $c(\text{H}^+) < 1,1$; $c(\text{NH}_4^+) < 1,6$

Ion de mesure	Interférences
NO_3^- (P)	$c(\text{Cl}^-) < 2 \cdot 10^{-2}$; $c(\text{Br}^-) < 6,8 \cdot 10^{-4}$; $c(\text{F}^-) < 6,2$; $c(\text{NO}_2^-) < 1,5 \cdot 10^{-3}$; $c(\text{SO}_4^{2-}) < 1,8$; $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) < 1,1$; $c(\text{H}^+) < 2 \cdot 10^{-2}$; $c(\text{OH}^-) < 0,3$
Pb^{2+} (K)	Ag^+ , Hg^{2+} et Cu^{2+} doivent être absents. Fe^{3+} et Cd^{2+} perturbent si leur concentration est supérieure à la concentration de l'ion de mesure.
S^{2-} (K)	Hg^{2+} doit être absent. Les protéines doivent également être absentes.

Abréviations utilisées :

(G) : électrode à membrane de verre

(P) : électrode à membrane polymère

(K) : électrode à membrane cristalline

5 Caractéristiques techniques

5.1 Données mesurées

Électrode	Gamme de mesure [mol/L]	Reproductibilité	Gamme de pH	Gamme de température [°C]	Résistance de la membrane [MΩ]	Résistance de référence [kΩ]
Ag ⁺	1·10 ⁻⁷ à 1	±2 %	2 à 8	0 à 80	≤ 1	–
Br ⁻	1·10 ⁻⁶ à 1	±2 %	0 à 14	0 à 50	≤ 0,1	–
Ca ²⁺ (séparée)	5·10 ⁻⁷ à 1	±4 %	2 à 12	0 à 40	1 à 6	–
Ca ²⁺ (combinée)	5·10 ⁻⁷ à 1	±4 %	2 à 12	0 à 40	1 à 6	< 10
Cl ⁻	1·10 ⁻⁵ à 1	±2 %	0 à 14	0 à 50	≤ 0,1	–
CN ⁻	8·10 ⁻⁶ à 10 ⁻²	±2 %	10 à 14 * ¹	0 à 80	≤ 0,1	–
Cu ²⁺	1·10 ⁻⁸ à 10 ⁻¹	±4 %	2 à 12 * ²	0 à 80	≤ 1	–
F ⁻ (séparée)	1·10 ⁻⁶ à sat.	±2 %	5 à 7	0 à 80	0,15 à 0,2	–
F ⁻ (combinée)	1·10 ⁻⁶ à sat.	±2 %	5 à 7	0 à 40	0,1 à 0,2	5
I ⁻	5·10 ⁻⁸ à 1	±2 %	0 à 14	0 à 50	≤ 0,1	–
K ⁺	1·10 ⁻⁷ à 1	±2 %	2,5 à 11	0 à 40	10 à 20	< 10
Na ⁺ (G)	1·10 ⁻⁵ à 1	±2 %	5 à 9	0 à 80	≤ 300	–
Na ⁺ (P)	5·10 ⁻⁶ à 1	±2 %	2 à 12	0 à 40	3 à 20	–
NO ₃ ⁻	1·10 ⁻⁶ à 1	±2 %	2,5 à 11	0 à 40	1 à 8	< 10
Pb ²⁺	1·10 ⁻⁶ à 10 ⁻¹	±4 %	4 à 7	0 à 80	≤ 1	–
S ²⁻	1·10 ⁻⁷ à 1	±2 %	2 à 12	0 à 80	≤ 1	–

Abréviations utilisées :

G : électrode à membrane de verre

K : électrode à membrane cristalline

P : électrode à membrane polymère

*¹ : HCN est présent en cas de pH < 10

*² : pH ≤ 6 recommandé

5.2 Durée de vie des électrodes à membrane polymère

La durée de vie de l'électrode est limitée. La durée de vie moyenne pour une utilisation normale en laboratoire est d'environ six mois. Cette valeur dépend fortement de l'application utilisée et de la maintenance de l'électrode.

La durée de vie diminue également si l'électrode n'est pas utilisée, c'est-à-dire si elle est simplement conservée.

Mesures de prévention de la diminution de la durée de vie :

- Ne pas acheter d'électrodes à des fins de stockage.
- Ne pas conserver les électrodes inutilisées pendant une période prolongée.
- Instructions relatives à la conservation : (*voir Chapitre 3, page 10*)



REMARQUE

Metrohm recommande de vérifier régulièrement les électrodes conservées : (*voir Chapitre 4.5, page 13*)

Glossaire

Activité ionique, concentration ionique

De nombreuses lois applicables aux solutions perdent leur validité lorsque la concentration ionique c_i augmente. Après avoir introduit le coefficient d'activité y_i , les lois s'appliquent à nouveau à l'activité ionique. Dans les solutions ne contenant que des ions libres, la corrélation entre l'activité a_i de l'ion i et sa concentration c_i est la suivante :

$$a_i = y_i \cdot c_i$$

Les électrodes ioniques spécifiques réagissent uniquement aux activités ioniques. Pour les faibles concentrations, $y_i \approx 1$: la concentration et l'activité sont identiques.

Coefficient d'activité

Le coefficient d'activité y_i permet de mesurer le comportement non-ideal d'une solution. Il peut être calculé de façon approximative et est valable jusqu'à environ $c < 0,1$ mol/L. Le coefficient d'activité dépend du solvant, de la température, de la force ionique et de la taille réelle de l'ion hydraté.

Courbe de calibrage

La courbe de calibrage représente la corrélation entre la tension mesurée U et le logarithme de l'activité ionique. Le diagramme suivant représente la courbe de calibrage d'une EIS au fluorure (la pente négative de la courbe de calibrage a été respectée ; charge ionique z de l'ion mesuré $F^- = -1$) :

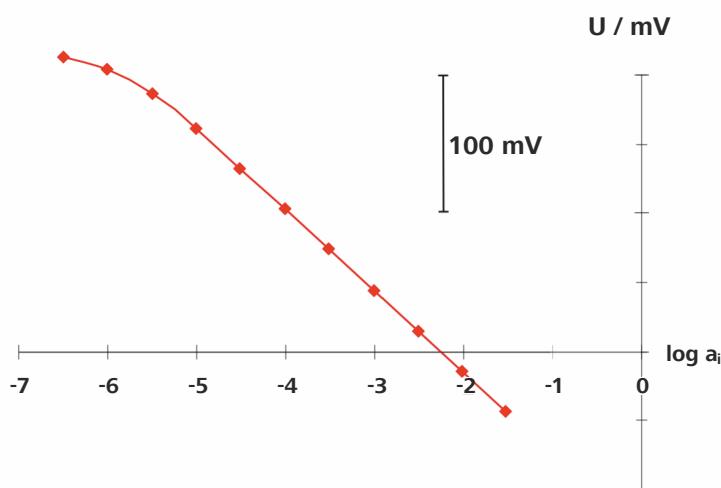


Figure 1 Courbe de calibrage d'une EIS au fluorure

Pour les faibles concentrations ioniques, la courbe n'est plus linéaire : dans cette gamme, l'électrode réagit non seulement à l'ion mesuré, mais aussi aux ions interférents (par ex. OH⁻ dans le cas d'une EIS au fluorure).

Pour compenser cet effet non-linéaire dans une faible gamme de concentration, nous recommandons d'effectuer le calibrage sur une gamme plus petite.

Force ionique

Mesure des interactions entre les ions se produisant dans la solution. La grandeur de la force ionique I dépend de la concentration c_i et de la charge z_i des ions :

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i c_i \cdot z_i^2$$

ISA

Le terme **Ionic Strength Adjuster** désigne une solution de force ionique élevée qui maintient constante la force ionique de la solution d'échantillon.

Ions interférents

Les électrodes ioniques spécifiques réagissent souvent à des ions autres que l'ion mesuré (sensibilité interférente). Plus la concentration de l'ion mesuré est faible, plus l'influence des ions interférents est grande. La courbe de calibrage n'est plus linéaire lorsque les concentrations de l'ion mesuré sont faibles.

Pente d'électrode

La tension U des électrodes ioniques spécifiques dépend de l'activité a_i des ions libres. Cette corrélation est définie par l'équation de Nernst :

$$U = U_0 + \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{z_i \cdot F} \cdot \log a_i = U_0 + U_N \cdot \log a_i$$

U₀ : Tension standard de la chaîne de mesure

R : Constante des gaz (8,31441 JK⁻¹mol⁻¹)

T : Température absolue

z_i : Charge de l'ion mesuré i (signe inclus)

F : Constante de Faraday (96484,56 Cmol⁻¹)

a_i : Activité de l'ion mesuré

U_N : Pente de Nernst



La pente d'électrode dépend de la charge de l'ion (signe inclus) et de la température.

Charge ionique	Pente	Exemple
+ 2	29,58	Ca^{2+}
+ 1	59,16	K^+ , Na^+
- 1	- 59,16	Br^- , Cl^- , F^-
- 2	- 29,58	S^{2-}

Sensibilité interférente

Voir le paragraphe « Ions interférents ».

Solution d'électrolyte

Solution avec conductivité électrique.

Système de référence Ag/AgCl

Le système de référence est composé d'argent, de chlorure d'argent et d'une solution de KCl, en général $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$.

TISAB

Le terme **Total Ionic Strength Adjustment Buffer** désigne une solution de tampon de force ionique élevée qui maintient constantes la force ionique et la valeur pH des solutions d'échantillon. Les solutions TISAB sont surtout utilisées pour les mesures avec des courbes de calibrage.

Électrode à double jonction

Électrode contenant une solution d'électrolyte supplémentaire (la solution d'électrolyte intermédiaire) entre la solution d'échantillon et le système de référence. Exemple d'une électrode à double jonction: l'EIS LL de référence, 6.0750.100

Index

A

- Activité ionique 18
Addition standard 7

C

- Caractéristiques techniques 16
Coefficient d'activité 18
Concentration ionique 18
Courbe de calibrage 18

D

- Détection des défauts 12
Données mesurées 16

E

- Électrode
 Conservation 10

Nettoyage 7

Préparation 4

Électrode à double jonction 20

Électrode à membrane polymère

 Durée de vie 17

Électrode de référence 2

I

- Ions interférents 14, 19
ISA 19

M

- Mesure directe 6

P

- Pente d'électrode 19
Pente de Nernst 19

S

- Sensibilité interférente 14, 20
Structure des électrodes 1
Système de référence Ag/AgCl .. 20

T

- TISAB 8, 20
Titrage 6

Traitement des problèmes

- Applications 13
 Électrode à membrane cristalline 12
 Électrode à membrane polymère 13
 Électrode de référence 12
 Vérification des électrodes .. 13