

Sonde nitrate

Référence CI-6735



A utiliser avec la référence PS-2147



Introduction

IMPORTANT : TOUJOURS UTILISER DES GANTS ET DES LUNETTES DE PROTECTION POUR MANIPULER DES PRODUITS CHIMIQUES.

Cette sonde est conçue pour mesurer la concentration de nitrate dans les solutions aqueuses.

Théorie

L'électrode sélective d'ion de nitrate se compose d'un corps d'électrode contenant une solution liquide en contact avec une membrane organophilique gélifiée contenant un échangeur d'ions nitrate. Quand la membrane est en contact avec une solution contenant les ions libres de nitrate, une tension se développe à travers la membrane. Cette tension de l'électrode est mesurée par rapport à un potentiel constant de référence.

Le niveau des ions de nitrate, correspondant au potentiel mesuré, est décrit par l'équation de Nernst :

$$T = E_0 - S \log[X]$$

Où

T = tension mesurée (potentiel électrique) en mV

E_0 = potentiel de référence (une constante)

S = pente (généralement $\approx 55 \text{ mV/décade}$)

[X] = concentration en ion nitrate

L'activité, X, représente la concentration efficace des ions en solution. Toute la concentration en ion nitrate C_t , est la somme des ions libre de nitrate C_f , et des ions complexés, C_b . L'électrode peut répondre seulement aux ions libres, dont la concentration est

$$C_f = C_t = C_b$$

Le nitrate forme très peu de complexes stables donc négligeable, la concentration libre en ion nitrate peut être considéré égale à toute la concentration en ion nitrate.

L'activité est liée à la concentration libre en ion, C_f , et au coefficient d'activité g :

$$X = g C_f$$

Les coefficients d'activité varient, selon la force totale d'ions, I, défini comme :

$$I = \frac{1}{2} \sum C_X Z_X^2$$

C_X = concentration de l'ion X

Z_X = la charge de l'ion X

Σ = la somme de tous les types d'ions dans la solution.

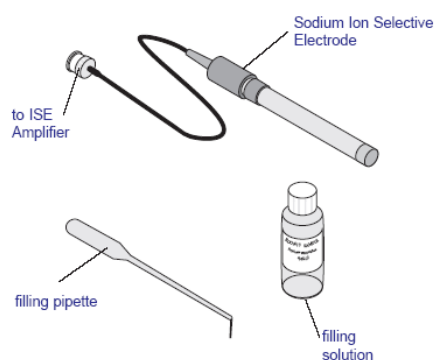
Dans le cas d'une concentration ionique élevée et relativement constante à la concentration sentie en ion, le coefficient d'activité, γ , est constant et l'activité, X , est directement proportionnelle à la concentration.

Pour ajuster la concentration ionique sur une valeur constante, un régulateur de concentration ionique (ISA) est ajouté aux échantillons. L'ISA recommandé pour le nitrate est $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Des solutions autres que celle-ci peuvent être employées en tant que régulateur de force ionique tant que les ions qu'ils contiennent n'interfèrent pas avec la réponse de l'électrode aux ions de nitrate.

Les solutions fortement acide ($\text{pH} = 0 - 2$) et fortement basique ($\text{pH} = 12 - 14$) sont particulièrement difficiles à mesurer.

Équipement

- Électrode sélective d'ion de nitrate
- Solution d'électrolyte
- Pipette pour la solution s'électrolyte



Équipement requis :

- Capteur PS-2147
- Interface d'acquisition
- Papier Semi-logarithmique pour préparer des courbes d'étalonnage.

- Agitateur magnétique
- Enceinte d'étude.

Solutions nécessaires

- 1) Eau distillée pour la préparation des solutions ci-dessous.
- 2) Régulateur de concentration ionique (ISA), 2 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Pour préparer ces solutions, prenez un ballon jaugé de 1000 ml avec de l'eau distillée et ajouter 264 grammes de sulfate d'ammonium, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Tourbillonnez le flacon doucement pour dissoudre le solide. Remplissez le flacon à la marque de l'eau distillée, et retournez plusieurs fois afin de mélanger le contenu. ***Cette solution sera ajoutée à toute solution à analyser (2ml pour 100ml de chaque échantillon), pour ajuster la concentration ionique sur environ 0.12 M.***

- 3) Solution électrolyte (livrée avec la sonde). 0.1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ /0.01M KCl
- 4) Solution standard de nitrate, 0.1 M NaNO_3

Pour préparer cette solution, ajoutez 8,50 grammes de NaNO_3 dans un ballon jaugé d'un litre environ à moitié plein d'eau distillée. Tourbillonnez le flacon doucement pour dissoudre le solide. Remplissez à la marque de l'eau distillée, et retournez plusieurs fois afin de mélanger la solution. ***Cette solution sera utilisée pour l'étalonnage.***

Préparation générale

Préparation de l'électrode :

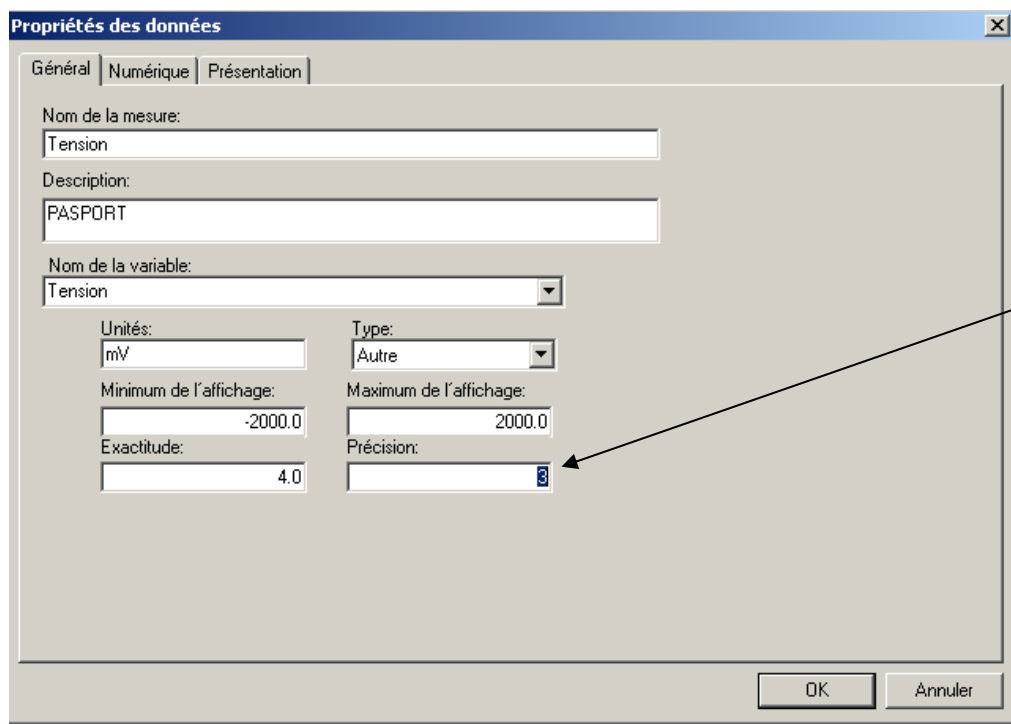
1) Enlevez le chapeau en caoutchouc couvrant le bout de l'électrode. Glissez la douille en caoutchouc vers le bas laissant apparaître le trou. Remplissez de solution d'électrolyte jusqu'au-dessous du trou. Glissez la douille en caoutchouc en arrière au-dessus du trou. Secouez doucement l'électrode pour enlever toutes bulles d'air qui peuvent être emprisonnées derrière la membrane de nitrate. Avant la première utilisation, ou après entreposage à long terme, immergez la membrane de nitrate dans la solution standard de nitrate (solution 4 de la partie solutions nécessaires) pendant trente minutes.

L'électrode est maintenant opérationnelle.

2) Connectez l'électrode au capteur PS-2147 puis connectez le capteur à l'interface.

Préparation du logiciel DATASTUDIO :

3) Double-cliquez sur "Tension" dans la fenêtre des données en haut à gauche de l'écran et augmentez la précision à 3. Ceci pour toutes les prises de valeur en tension.



Contrôle de pente

Dans un bécher en verre de 150 ml, ajoutez 100 ml d'eau distillée et 2 ml d'ISA (solution2). Placez le bécher sur un agitateur magnétique et commencez à agiter. Lancez le logiciel datastudio, ouvrez un affichage numérique en ajustant la précision (comme indiqué ci-dessus), et commencez les données de surveillance. Abaissez le bout de l'électrode dans la solution.

Avec une pipette, ajoutez 1 ml de solution standard de nitrate 0.1 M (solution 4). Quand la lecture est stabilisée, notez la tension indiquée dans l'affichage.

Avec une pipette, ajoutez 10 ml de la même solution de nitrate utilisée ci-dessus. Quand la lecture est stabilisée, notez la lecture de tension indiquée dans l'affichage.

Déterminez la différence entre les deux lectures. Une différence de 55 ± 2 mv indique une utilisation correcte de l'électrode dans une solution entre 20 °C et 25 °C.

Voyez les sections de dépannage si le changement potentiel n'est pas dans cette marge.

NOTE : La pente est définie comme le changement du potentiel a observé quand la concentration change d'un facteur 10.

La mesure du Nitrate

Conseil de mesure :

- Tous les échantillons doivent être à la même température pour une mesure précise. Une différence de 1 °C dans la température aura comme conséquence une erreur de mesure de 2%.
- Pour une mesure précise. Les agitateurs magnétiques peuvent produire de la chaleur et changer la température de la solution. Pour contrecarrer cet effet, placez un morceau de matériel d'isolation, tel que la feuille de mousse de styrol, entre l'agitateur et le bécher.
- Rincez toujours l'électrode avec de l'eau distillée et séchez-la entre les mesures. Employez un tissu propre et sec pour empêcher la contamination transversale.
- Vérifiez toujours que la membrane n'ait pas de bulles d'air après immersion dans l'échantillon.
- Une électrode de réponse lente peut être provoquée par des interférences à l'électrode. Dans ce cas, imbibe l'électrode en eau distillée pendant environ 5 minutes pour nettoyer la membrane, rincez, et l'imbibe dans la solution étalon pendant environ 5 minutes.

Condition de l'échantillon :

- Tous les échantillons doivent être aqueux et ne pas contenir de produits organiques qui peuvent se dissoudre dans la membrane.
- La température des solutions étalons et des solutions témoin doivent être la même et en dessous de 40 °C. Environ 2% d'erreur possible pour une différence de 1°C.
- La gamme de pH pour l'électrode d'ion de nitrate est 2.5 - 11. Neutralisez les échantillons en dehors de cette gamme avec du NaOH ou le HCl pour les apporter dans la gamme.

La mesure de nitrate

Procédure de mesures directes :

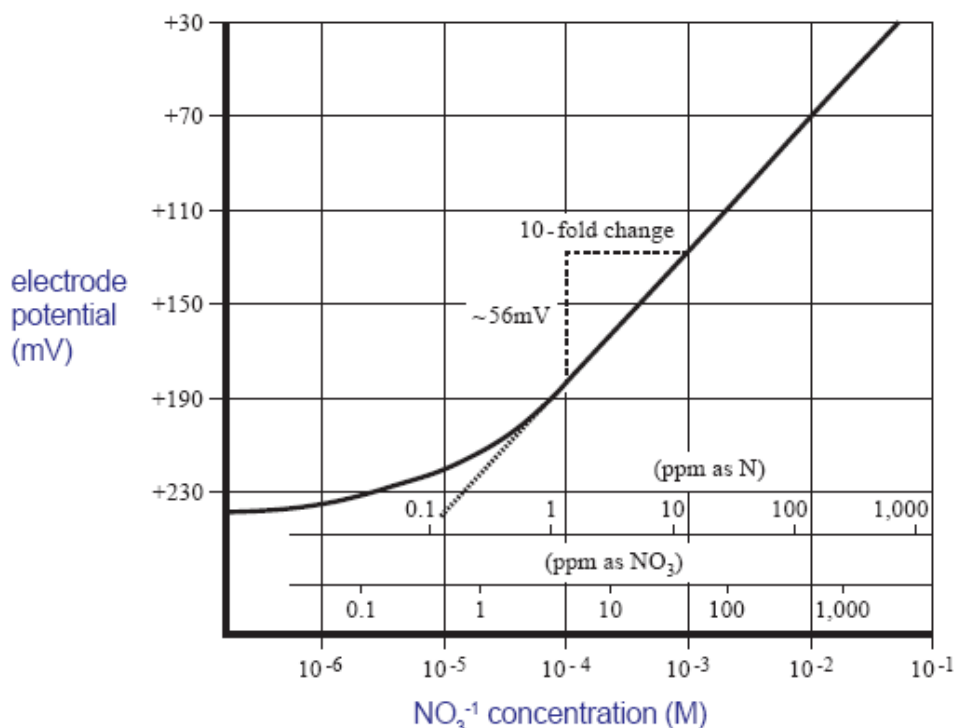
La mesure directe est une procédure simple pour mesurer un grand nombre d'échantillons. La concentration ionique des échantillons et des solutions étalon doit être ajusté avec l'ISA pour

toutes les solutions de nitrate. La température de la solution témoin et des solutions étalons devra être identique.

Une courbe d'étalonnage est construite sur le papier semi-logarithmique. Tracez la tension en fonction de la concentration. Dans la région linéaire de la courbe, seulement deux valeurs sont nécessaires pour déterminer une courbe d'étalonnage. Des solutions étalons près de la valeur prévue de l'« inconnue » peuvent être choisies. Dans la région non linéaire, des points additionnels doivent être mesurés.

La procédure de mesure directe est valable pour la partie linéaire de la courbe. La partie non linéaire de la courbe exige le recours à une procédure de basse concentration.

1. Par dilution, préparez trois solutions étalons à partir de la solution standard 0.1 M. Les concentrations résultantes devront être 10^{-2} , 10^{-3} , et 10^{-4} M de nitrate. Ajoutez 2 ml d'ISA à chaque 100 ml de solution. Préparez les étalons avec une composition semblable aux échantillons si les échantillons ont une concentration ionique au-dessus de 0.1 M.
2. Placez la solution la plus diluée (10^{-4} M) dans un bécher de 150 ml sur l'agitateur magnétique. Abaissez le bout d'électrode dans la solution. Après que la lecture soit stabilisée, notez de tension indiquée.
3. Placez la solution mi diluée (10^{-3} M) dans un bécher de 150 ml sur l'agitateur magnétique. Après rinçage de l'électrode avec de l'eau distillée, séchez et immergez le bout de l'électrode dans la solution. Quand la lecture est stabilisée, notez la tension indiquée.
4. Placez la solution la plus concentrée (10^{-2} M) dans un bécher 150ml sur l'agitateur magnétique. Après rinçage de l'électrode à l'eau distillée, séchez, et immergez le bout d'électrode dans la solution. Quand la lecture est stabilisée, notez la tension dans affichée.
5. Utilisez le papier de graphique semi-logarithmique, tracez la tension en fonction de la concentration. Extrapolez la courbe d'étalonnage vers le bas environ à 1.0×10^{-5} M.



NOTE : Une courbe d'étalonnage est construite sur le papier semi-logarithmique. La tension mesurée en fonction de la concentration standard. Dans la région linéaire de la courbe, seulement trois valeurs standards sont nécessaires pour déterminer une courbe d'étalonnage. Dans la région non linéaire, des points additionnels devront être mesurés. La procédure de mesure directe est valable pour la partie linéaire de la courbe. La partie non linéaire de la courbe exige le recours à une procédure de basse concentration.

6. Séchez le bécher de 150 ml, ajoutez 100 ml de l'échantillon et 2 ml d'ISA(solution 2),. Placez le bécher sur l'agitateur magnétique. Rincez d'électrode avec de l'eau distillée, séchez, et abaissez le bout d'électrode dans la solution. Quand la lecture est stabilisée, enregistrez la lecture de tension dans l'affichage de chiffres. En utilisant la courbe d'étalonnage, déterminez la concentration d'échantillon.
7. Le calibrage doit être vérifié toutes les deux heures. En vérifiant qu'il n'y ait pas eu de changement de la température ambiante, placez le bout d'électrode dans la solution mi diluée (10-3M). Après que la valeur soit stabilisée, comparez-la à la lecture originale enregistrée dans l'étape 3 ci-dessus. Une lecture différente de plus de 0.5mV ou un changement de la température ambiante rendra nécessaire la répétition des étapes 2 à 6 ci-dessus.
8. Une nouvelle courbe d'étalonnage devra être préparée quotidiennement.

Procédure de mesures de faible concentration de nitrate :

Ce procédé est recommandé pour des solutions avec des concentrations ioniques inférieures à $1.0 \times 10^{-4} \text{M}$. Si la solution est haute en concentration ionique, mais basse en nitrate, employez le même procédé, mais préparez une solution de calibrage avec une composition semblable à l'échantillon.

1. Prenez 20 ml d'ISA (solution 2), diluez à 100 ml avec de l'eau distillée. Cet ISA de bas niveau $[0.4 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ est ajouté au taux de 1 ml d'ISA à chaque 100 ml d'échantillon.
2. Diluez 1 ml de solution standard de 0.1 M pour 100 ml d'eau distillé pour préparer une solution de $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$.
3. Ajoutez 1 ml de l'ISA de bas niveau (préparée ci-dessus) dans un ballon jaugé de 100 ml et remplissez à la marque d'eau distillée. Versez cette solution dans un bécher de 150 ml et placez le bécher sur l'agitateur magnétique.
4. Placez le bout d'électrode dans la solution. Ouvrir datastudio.
5. Ajoutez les incréments du $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ comme donné dans le tableau ci-dessous.
6. Après que la lecture soit stabilisée, notez la lecture de tension après chaque addition.

Calibrage par étapes pour des mesures de bas niveau de nitrate

Volume à ajouter au bécher (ml)	Concentrations
0.1 ml	1.0×10^{-6}
0.1 ml	2.0×10^{-6}
0.2 ml	4.0×10^{-6}

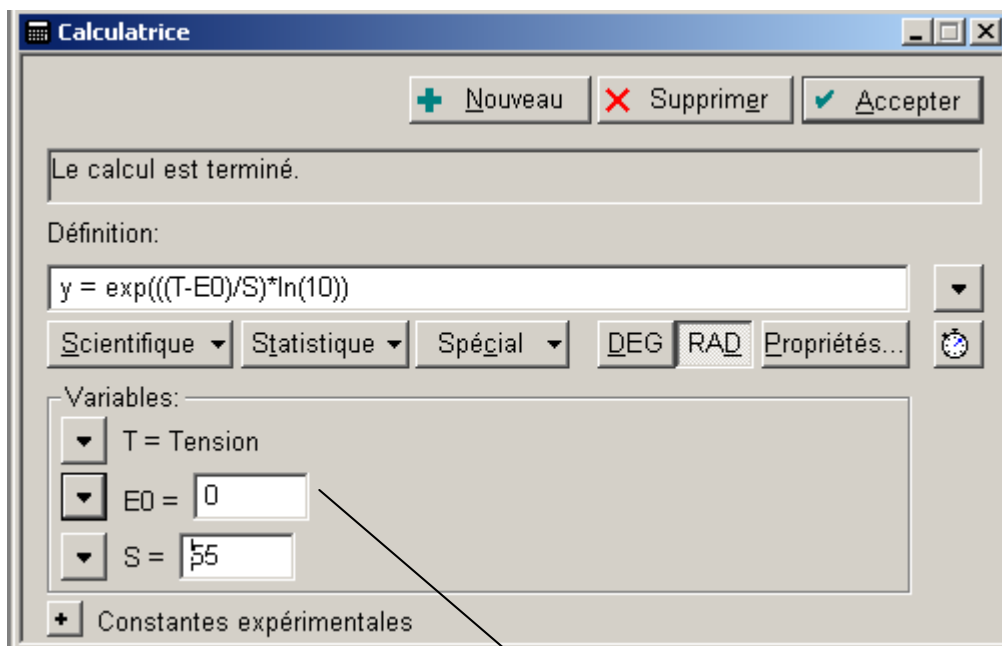
0.2 ml	6.0×10^{-6}
0.4 ml	9.9×10^{-6}
2 ml	2.9×10^{-5}
2 ml	4.8×10^{-5}

7. Sur le papier graphique semi-logarithmique, tracez la tension en fonction de la concentration.
8. Rincez l'électrode et séchez.
9. Mesurez 100 ml de l'échantillon dans un bécher de 150 ml, ajoutez 1 ml d'ISA de bas niveau. Placez le bécher sur l'agitateur magnétique. Abaissez le bout d'électrode dans la solution. Après stabilisation, notez la tension indiquée dans l'affichage et déterminez la concentration à partir de la courbe d'étalonnage de bas niveau.

[Procédure de mesures directes avec le cahier d'expérience Sordalab:](#)

Cette procédure n'est valable qu'après avoir fait le contrôle de pente et pour la partie linéaire de la courbe étalon soit des concentrations supérieures à 10^{-4} M.

1. Vérifier le contrôle de la pente de la même manière que dans la partie ci-dessus « contrôle de pente ».
2. Ouvrir le cahier d'expérience pré-configuré fournie avec la sonde « CI-6735 Nitrate.ds » [CD EXAO/cahier d'expérience/SVT/interface glx/ utilisation capteurs ions spécifiques]
3. Dans ce fichier, nous avons directement intégré la formule permettant d'obtenir la concentration en nitrate à partir de la tension. Pour visualiser cette formule double-cliquez sur « concentration en nitrate » dans les données en haut à gauche.



4. Pour déterminer E_0 , il suffit de mesurer la tension de la solution standard 0.1M de NaNO_3 et de renseigner cette valeur.
5. S est déterminé par le contrôle de pente.
6. Cliquer sur « accepter ».
7. Choisir votre affichage.
8. Prenez vos mesures. Pour cela mesurez 100 ml de l'échantillon dans un bécher de 150 ml, ajoutez 2 ml d'ISA. Placez le bécher sur l'agitateur magnétique. Abaissez le bout d'électrode dans la solution. Après stabilisation, notez la concentration en nitrate.

Caractéristiques de l'électrode

Interférences

Certains ions interfèrent dans le bon fonctionnement de la sonde, les erreurs de mesure peuvent être d'un assez haut niveau. Le niveau d'interférences des ions qui causeront une erreur de 10% à trois niveaux de nitrate est indiqué dans le tableau ci-dessous.

Concentration de l'interférence possible causant une erreur de 10% à de divers niveaux de nitrate ; Concentration ionique de fond de 0.12 M (NH₄)₂SO₄.

Interférence moles/liter	10⁻² M	10⁻³ M	10⁻⁴ M
Cl ⁻¹	3.0X10 ⁻¹	3.0X10 ⁻²	3.0X10 ⁻³
NO ₂ ⁻¹	7.0X10 ⁻³	7.0X10 ⁻⁴	7.0X10 ⁻⁵
Br ⁻¹	7.0X10 ⁻³	7.0X10 ⁻⁴	7.0X10 ⁻⁵
CN ⁻¹	1.0X10 ⁻³	1.0X10 ⁻⁴	1.0X10 ⁻⁵
ClO ₃ ⁻¹	5.0X10 ⁻⁴	5.0X10 ⁻⁵	5.0X10 ⁻⁶
I ⁻¹	5.0X10 ⁻⁵	5.0X10 ⁻⁶	5.0X10 ⁻⁷
ClO ₄ ⁻¹	1.0X10 ⁻⁶	1.0X10 ⁻⁷	1.0X10 ⁻⁸

Des interférences telles que le chlorure, le bromure, l'iodure et le cyanure peuvent être enlevées par la précipitation avec 0.5 gramme de sulfate d'argent supplémentaire à 100 ml d'échantillon. L'interférence de nitrite peut être enlevée en ajoutant 0.3 gramme d'acide sulfamique à 100 ml d'échantillon. Le carbonate et le bicarbonate, qui sont des interférences faibles, peuvent être éliminés en acidifiant l'échantillon à pH 4.5 avec de l'acide sulfurique. Les ions (carboxyliques) organiques gênent la réponse d'électrode de nitrate et peuvent être enlevés en ajoutant 10 grammes de sulfate en aluminium à 100 ml d'échantillon.

Les méthodes ci-dessus d'interférence exigent le traitement semblable des solutions standards et des échantillons.

Si l'électrode est exposée aux niveaux élevés à ces ions qui ne peuvent pas être enlevés, la lecture de l'électrode peut dériver et la réponse peut devenir lente. Dans ce cas laisser la sonde dans de l'eau distillée pendant 30 minutes puis dans la solution standard de nitrate pendant 30 minutes.

Influence de la Température.

Les échantillons et les solutions standards doivent être à la même température, puisque les tensions de l'électrode sont influencées par les variations de température. Une différence de 1°C de température a pour conséquence une erreur de 2% au niveau de 10⁻³ M. En raison des équilibres de solubilité desquels l'électrode dépend, le potentiel absolu de l'électrode de référence change lentement avec la température. La pente de l'électrode de nitrate, indiquée S dans l'équation de Nernst, varie également avec la température.

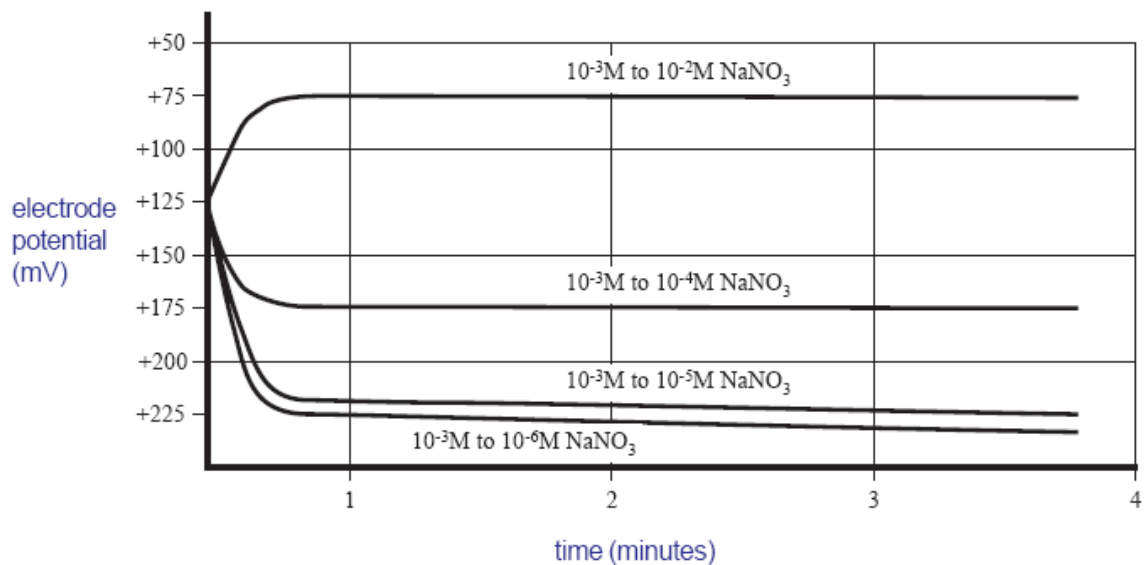
Le tableau ci-dessous donne des valeurs pour le facteur de « S » dans l'équation de Nernst pour l'ion de nitrate.

La plage de fonctionnement de l'électrode d'ion nitrate est de 0 °C à 40°C, à condition que l'équilibre de la température se soit produit.

<i>Temperature (°C)</i>	<i>“S”</i>
0	54.20
10	56.18
20	58.16
25	59.16
30	60.15
40	62.13
50	64.11

Réponse de l'électrode.

Sur la partie linéaire de la courbe étalon, le temps nécessaire pour atteindre 99% de la lecture stable de tension de l'électrode, varie d'une minute ou de moins dans les solutions fortement concentrées.



Effet du pH.

La plage de fonctionnement de l'électrode de nitrate est de pH 2.5 à pH 11.

Stockage de la sonde

Pour un stockage entre 2 manipulations (entre 1 et 15 jours), immerger le bout de la sonde dans une solution 10^{-2} M Nitrate

Pour de plus longue période, sortir le corps interne de la sonde (**voir annexe**) rincer à l'eau distillée, sécher et réassembler la sonde sans solution de remplissage.

Caractéristiques

Concentration : 1M à 7×10^{-6} M

pH : 2.5 à 11

T° : 0 à 40°C

Reproductibilité : +/- 2 %

Dimensions : L100mm, Ø 12mm Câble : 1mm

Conservation courte (stockage) : solution 10^{-2} M Nitrate

Conservation (stockage) pour une période supérieure à deux semaines : rincer et laisser sécher la membrane et la sonde, puis couvrir l'extrémité de la sonde avec la protection fournie.

Dysfonctionnements éventuels

En cas de dysfonctionnement, il est fortement conseillé de :

- Changer la solution électrolyte
- Bien remplir le corps interne de la sonde (cause de mesures en dents de scie)
- Vérifier la membrane
- Laisser s'équilibrer la sonde avant de commencer les mesures.
- Vérifier l'absence de bulle d'air dans la sonde et sous la sonde
- Vérifier l'étanchéité de la sonde
- Travailler dans une enceinte hermétique
- L'agitation est impérative
- Eviter les écarts de température

Pour tout renseignement complémentaire, n'hésitez pas à contacter notre service technique :

SORDALAB

Tél : 01.69.92.26.72

Fax : 01.69.92.26.74

Web : www.sordalab.com

Mail : sordalab@wanadoo.fr