

Sonde Calcium

Référence CI-6727



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 Calcium dans les solutions aqueuses.

Théorie

L'électrode sélective d'ion calcium se compose d'un corps d'électrode contenant une solution liquide en contact avec une membrane organophile gélifiée contenant un échangeur d'ions calcium. Quand la membrane est en contact avec une solution de calcium, 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 calcium, 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 ≈ 26 mV/décade)

[X] = concentration en ion calcium

L'activité X représente la concentration efficace des ions en solution. Toute la concentration en ion calcium C_t , est la somme des ions libre de calcium 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 calcium forme très peu de complexes stables donc négligeables, la concentration libre en ion calcium peut être considérée égale à toute la concentration en ion calcium.

L'activité est liée à la concentration libre en ion, C_f , par le 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

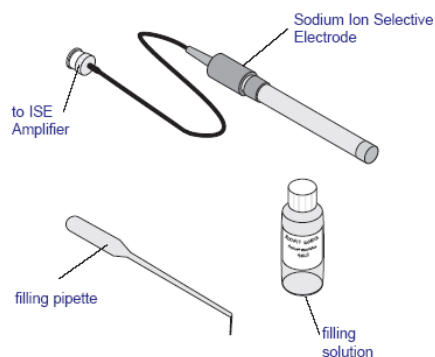
Σ = la somme de tous les types d'ions dans la solution.

Dans le cas d'une concentration ionique élevée et relativement constante à la concentration sentie en ion, le coefficient d'activité, g , 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 calcium est le chlorure de potassium KCl. 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 calcium.

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) Solution standard 0,1M CaCl_2 : prenez un ballon jaugé de 1000 ml avec de l'eau distillée et ajouter 14,7g de CaCl_2 . Remuez le flacon doucement pour dissoudre le solide. Remplissez le flacon à la marque de l'eau distillée, et retournez-le plusieurs fois afin de mélanger le contenu. *Cette solution standard sera utilisée pour l'étalonnage.*
- 3) Solution pour ajuster la concentration ionique (ISA) 4M KCl : prenez un ballon jaugé de 1000 ml avec de l'eau distillée et ajoutez 298g de KCl. Remuez le flacon doucement pour dissoudre le solide. Remplissez le flacon à la marque de l'eau distillée, et retournez-le plusieurs fois afin de mélanger le contenu. *Cette solution ajustera la force ionique dans l'échantillon.*
- 4) Titrant EDTA, solution courante de 1 M, pour la titration du calcium. Pour préparer ce titrant, ajoutez 37,2 grammes de $\text{Na}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, à un ballon jaugé de 100 ml, ajoutez environ 75 ml d'eau distillée, et remuez le flacon doucement pour dissoudre le solide. Remplissez le flacon à la marque de l'eau distillée, et retournez-le plusieurs fois afin de mélanger la solution.

Préparation générale

Préparation de l'électrode :

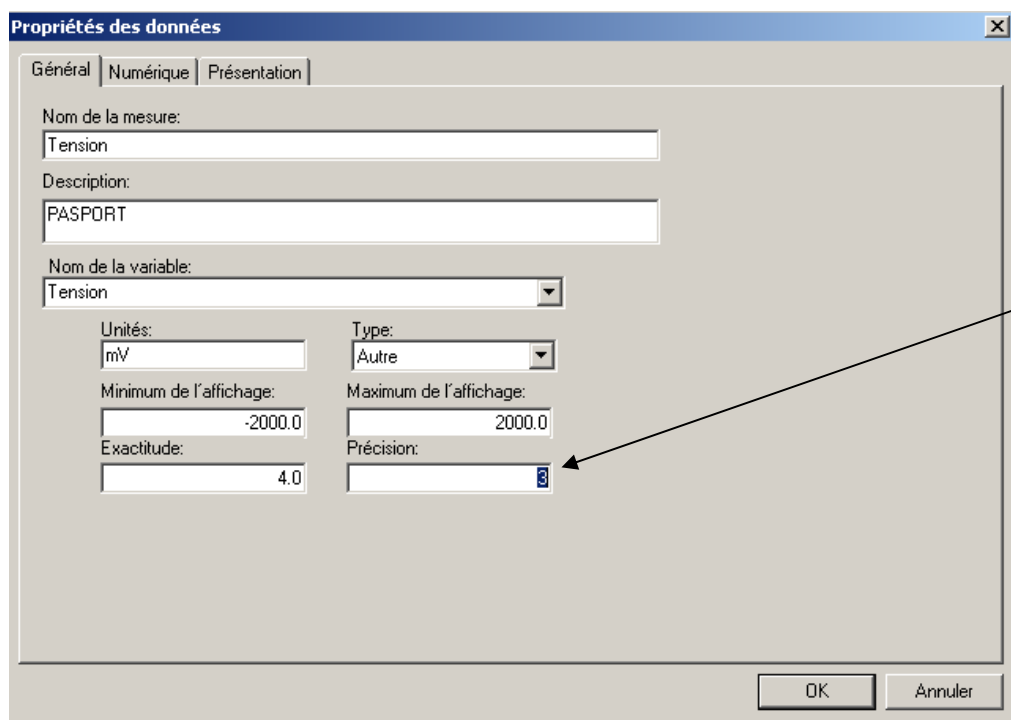
1) Enlevez le chapeau en caoutchouc couvrant le bout de l'électrode. Glissez la douille en caoutchouc vers le bas laissant apparaître le trou. Remplissez de solution d'électrolyte jusqu'au-dessous du trou. Glissez la douille en caoutchouc en arrière, au-dessus du trou. Secouez doucement l'électrode pour enlever toutes bulles d'air qui peuvent être emprisonnées derrière la membrane. Avant la première utilisation, ou après entreposage à long terme, immergez la membrane dans la solution standard de calcium (solution 2 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 ([solution 3](#)). 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 calcium 0.1 M ([solution 2](#)). Quand la lecture est stabilisée, notez la tension indiquée dans l'affichage.

Avec une pipette, ajoutez 10 ml de la même solution de calcium 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 26 ± 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 à observer lorsque la concentration change d'un facteur 10.

La mesure du Calcium

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 4%.
- 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 qu'une feuille de mousse de styrol, entre l'agitateur et le bécher.
- Rincez toujours l'électrode avec de l'eau distillée et séchez 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, imbiblez l'électrode en eau distillée pendant environ 5 minutes pour nettoyer la membrane, rincez, et immergez-la dans la solution standard 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 témoins 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 calcium est entre 2 et 12. Neutralisez les échantillons en dehors de cette gamme avec du NaOH ou du HCl pour les apporter dans la gamme.

La mesure de calcium

Procédure de mesures directes :

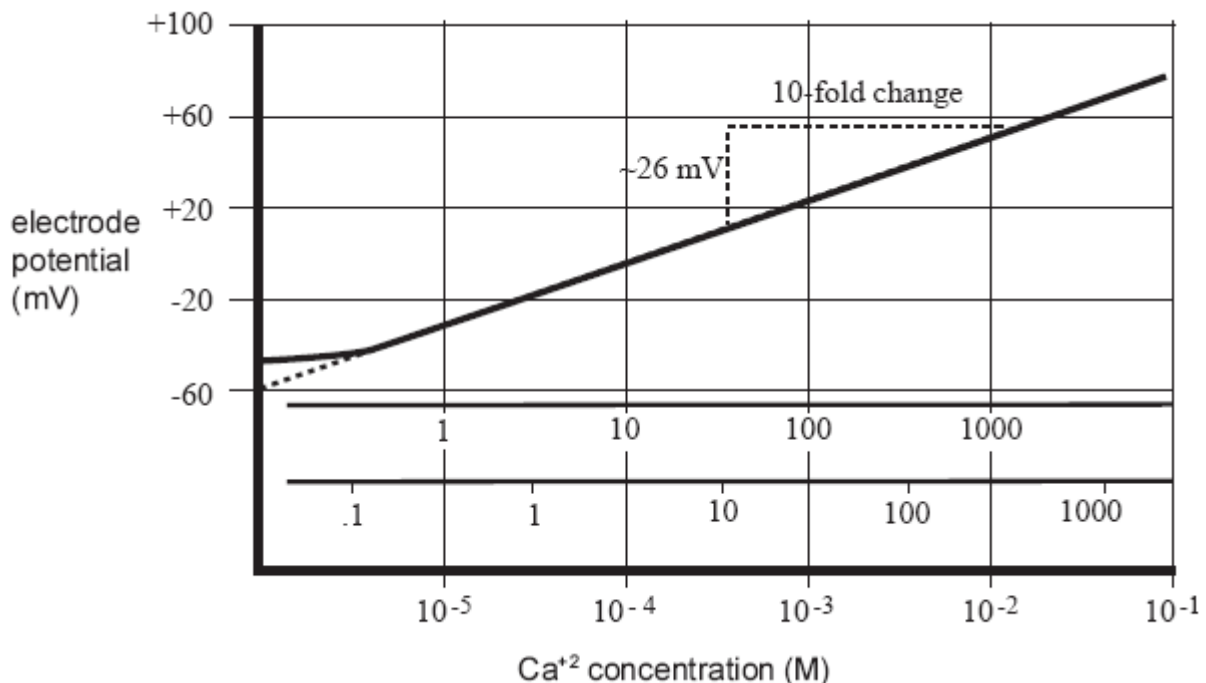
La mesure directe est une procédure simple pour mesurer un grand nombre d'échantillons. La concentration ionique des échantillons et des solutions étalons doit être ajustée avec l'ISA pour toutes les solutions de calcium. La température de la solution témoin et des solutions étalons devra être identique.

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'« inconnu » 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 calcium. 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 la 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 affichée.
5. Utilisez le papier graphique semi-logarithmique, tracez la tension en fonction de la concentration. Extrapolez la courbe d'étalonnage vers le bas environ à 2.0×10^{-6} M.



NOTE : Une courbe d'étalonnage est construite sur le papier semi-logarithmique. La tension est mesurée en fonction de la concentration. 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 3). 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. 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 ($10^{-3}M$). 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 5 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 $1.0 \times 10^{-5}M$. Si la solution est haute en concentration ionique, mais basse en calcium, employez le même procédé, mais préparez une solution de calibrage avec une composition semblable à l'échantillon.

1. Prenez 10 ml de solution standard 0,1M (solution 2), diluez à 1000 ml pour préparer une solution étalon de $1.0 \times 10^{-3} M$.
2. Imbibez l'électrode de calcium pendant au moins 1 heure dans la solution étalon de calcium de $1.0 \times 10^{-3}M$
3. Dans un bécher de 150 ml, ajoutez 100 ml d'eau distillée. Placez le bécher sur l'agitateur magnétique et commencez à remuer à un taux constant
4. Placez le bout d'électrode dans la solution. Ouvrir DataStudio.
5. Ajoutez les incréments du $1.0 \times 10^{-3} M$ 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}

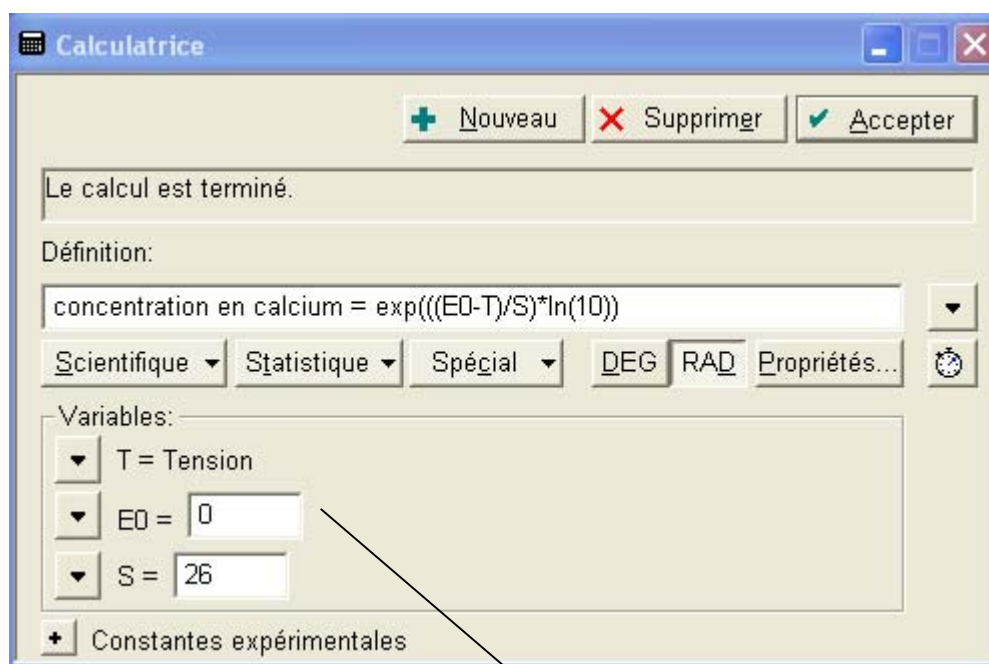
7. Sur le papier graphique semi-logarithmique, tracez la tension en fonction de la concentration.
8. Rincez l'électrode et séchez.

9. Mesurez 100 ml de l'échantillon dans un bécher de 150 ml, placez le bécher sur l'agitateur magnétique et commencez à remuer. Abaissez les bouts d'électrode dans la solution. Après que la lecture soit stabilisée, enregistrez la lecture de système mV et déterminez la concentration à partir de courbe étalon de bas niveau.
10. Vérifiez la courbe d'étalonnage toutes les 1-2 heures en répétant des étapes 2-7 ci-dessus.

[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^{-5} 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-6727 Calcium.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 calcium et de renseigner cette valeur.
5. S est déterminé par le contrôle de pente.
6. Cliquez sur accepter.
7. Choisissez votre affichage.

- 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 calcium.

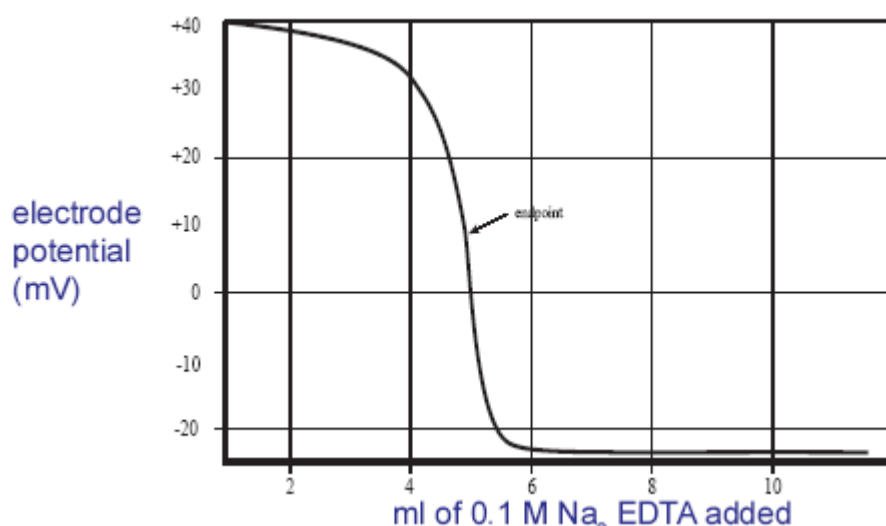
Procédure par TITRATION:

C'est l'addition progressive et quantitative d'un réactif à un échantillon mesuré. Les électrodes sélectives d'ions sont d'excellents détecteurs de point d'équivalence puisqu'elles ne sont pas influencées par la couleur ou la turbidité de la solution. Bien que la titration soit plus longue que la mesure directe, c'est environ 10 fois plus précis.

Le titrant utilisé est EDTA.

Le pH de l'échantillon peut être ajusté à pH 10 en ajoutant de l'ammoniaque pour éliminer les complexes non désirés d'ion. Des agents de masquage peuvent être ajoutés dans certains cas.

- Imbibez le bout de l'électrode dans la solution étalon $10^{-3}M$ pendant une heure avant l'utilisation.
- Préparez le titrant EDTA comme indiqué dans la partie « solution nécessaire ». Diluez l'EDTA 10 à 20 fois comme la concentration suspectée de l'échantillon.
- Remplissez la burette de 50 ml de solution d'EDTA. Introduisez à la pipette 100 ml de l'échantillon dans un bécher de 150 ml, placez le bécher sur l'agitateur magnétique et commencez à remuer à un taux constant. Ajustez l'échantillon sur pH 10 en ajoutant l'ammoniaque.
- Placez le bout de la burette dans le bécher, légèrement au-dessus du niveau liquide dans le bécher et légèrement décentré.
- Placez les bouts d'électrode dans la solution
- Commencez à ajouter l'EDTA de 0.5 ml à 1.0 ml et d'environ 0.1 ml à de 0.2 ml quand le potentiel commence à changer plus rapidement. Enregistrez le potentiel de système mV après chaque addition. Continuez les additions de plusieurs millilitres après le point d'équivalence



- La concentration en ion de calcium de l'inconnu est calculée comme suit :

$$M_{Ca^{+2}} = \frac{V_t M_t}{V_{Ca^{+2}}}$$

où

M_{ca}^{2+} = Concentration de calcium de l'échantillon

V_t = Volume d'EDTA au point d'équivalence

M_t = Concentration de la solution d'EDTA

V_{ca}^{2+} = Volume de l'échantillon.

Le tableau 3 énumère quelques attentions communes qui, causeront des interférences d'électrode et des erreurs de mesure.

Caractéristiques de l'électrode

Interférence :

Une réponse lente a pu être créée par la présence d'interférents élevés (ions énumérés ci-dessous)

Dans ce cas, imbibe l'électrode en eau distillée pendant cinq minutes, puis pendant cinq minutes dans la solution étalon de calcium pour reconstituer la réponse appropriée.

Concentration de l'interférence possible causant une erreur de 10% à de divers niveaux de calcium

Interferences (moles/liter)	$10^{-2}M Ca^{+2}$	$10^{-3}M Ca^{+2}$	$10^{-4}M Ca^{+2}$
Mg^{+2}	$1.0 \times 10^{+1}$	1.0×10^0	1.0×10^{-1}
Zn^{+2}	$1.0 \times 10^{+1}$	1.0×10^0	1.0×10^{-1}
Ba^{+2}	7.0×10^0	7.0×10^{-1}	7.0×10^{-2}
k^{+1}	4.0×10^0	4.0×10^{-1}	4.0×10^{-2}
Na^{+1}	2.0×10^0	2.0×10^{-1}	2.0×10^{-2}
Ni^{+2}	5.0×10^{-1}	5.0×10^{-2}	5.0×10^{-3}
Cu^{+2}	4.0×10^{-1}	4.0×10^{-2}	4.0×10^{-3}
Fe^{+2}	2.0×10^{-2}	2.0×10^{-3}	2.0×10^{-4}
Sr^{+2}	6.0×10^{-2}	6.0×10^{-3}	6.0×10^{-4}
H^{+1}	4.0×10^{-2}	4.0×10^{-3}	4.0×10^{-4}
Hg^{+2}	4.0×10^{-2}	4.0×10^{-3}	4.0×10^{-4}
Pb^{+2}	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-6}

Combinaison :

Le sulfate, le bicarbonate, et le carbonate sont les espèces les plus communes des ions avec lesquels le calcium se combine. Le niveau des ions de calcium, le niveau de l'ion combinant, le pH de la solution, et toute la concentration ionique de la solution déterminent l'ampleur de la combinaison. La combinaison réduit la concentration libre en ion de calcium et, puisque l'électrode répond seulement aux ions libres de calcium, une lecture fautive peut en résulter.

Pour éviter la formation du CaSO_4 , les concentrations en sulfate doivent être inférieures à $5 \times 10^{-4} \text{M}$. Pour éviter la formation du CaCO_3 ou la formation de CaHCO_3 , le pH de la solution devrait être inférieur à 7, et la concentration en bicarbonate et carbonate devrait être inférieure à $3 \times 10^{-3} \text{M}$.

Température :

Les échantillons et les solutions standards doivent être à la même température, puisque les tensions de l'électrode sont influencées par le changement de température.

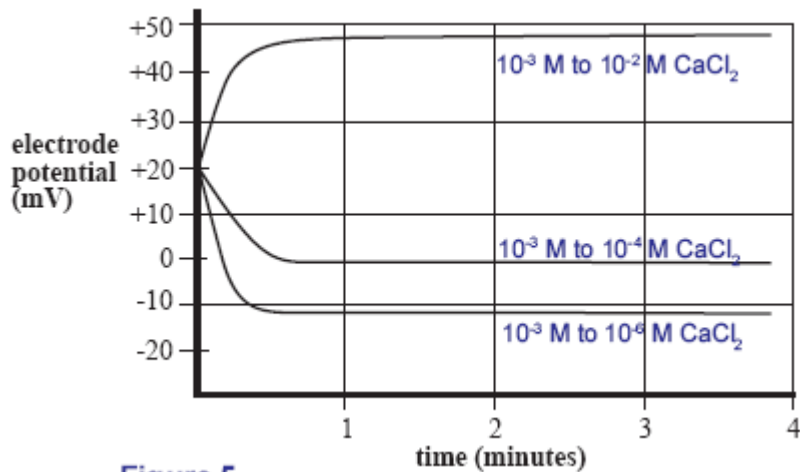
Une différence de 1°C de la température a comme conséquence une erreur de 4% au niveau de $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$

TABLE 4: Temperature vs. Theoretical Values for the Electrode Slope

<i>Temp (°C)</i>	<i>S</i>
0	27.10
10	28.09
20	29.08
25	29.58
30	30.07
40	31.07

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 3 à pH 10.

Caractéristiques

Concentration : 1M à 5×10^{-5} M

pH de mesure: 3 à 10

T° : 0 à 40°C

Reproductibilité : +/- 4 %

Dimensions : L100mm, Ø 12mm

Câble : 1mm

Conservation (stockage) pour une période inférieure à deux semaines : solution 10^{-2} M calcium.

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
- **Eviter les écarts de température**
- 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

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

SORDALAB

Tél : 01.69.92.26.72
Web : www.sordalab.com

Fax : 01.69.92.26.74
Mail : sordalab@wanadoo.fr