

Monograph



Electrodes en potentiométrie

Dr. Christian Haider

Electrodes en potentiométrie

Dr. Christian Haider

Table des matières

1 Principe des mesures potentiométriques	5
2 Electrodes ioniques spécifiques	7
2.1 Principes et aperçu	7
2.2 Electrodes pH en verre	10
Des problèmes avec les électrodes en verre?	12
Entretien des électrodes pH en verre	13
2.3 Electrodes tensioactives	14
Caractéristiques des différentes électrodes tensioactives	14
3 Electrodes redox	15
Choix des électrodes redox	16
Entretien des électrodes redox	16
Problèmes avec des électrodes redox?	16
4 Electrodes métalliques en Ag	17
Entretien des électrodes métalliques en Ag	17
5 Electrodes de référence	18
Diaphragme (jonction liquide)	18
Des problèmes avec le diaphragme?	19
Electrode à électrolyte intermédiaire (jonction double)	20
Tension de diffusion	21
Systèmes de références	21
6 Choisir quelle électrode?	23
7 Littérature	23
8 Index	24

1 Principe des mesures potentiométriques

La potentiométrie est une technique d'analyse aux applications multiples, permettant des déterminations rapides et faciles.

Les mesures potentiométriques se réalisent à l'aide d'une électrode indicatrice et d'une électrode de référence. L'électrode indicatrice fournit une tension en fonction de la composition de la solution à mesurer. L'électrode de référence a comme tâche de fournir une tension indépendante de cette composition. La tension mesurée U est le total des tensions individuelles fournies par l'électrode indicatrice et l'électrode de référence. La Fig. 1 représente ce procédé schématiquement par l'exemple d'une électrode pH en verre avec une électrode de référence séparée.

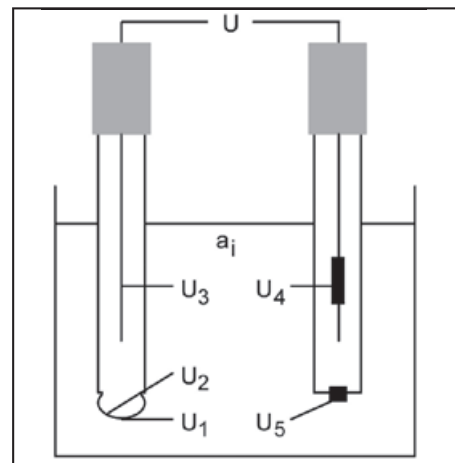


Fig. 1: Dispositif de mesure potentiométrique

Electrode indicatrice (à gauche) et électrode de référence (à droite).

La mesure de la tension est effectuée pratiquement sans courant à l'aide d'un voltmètre avec une entrée à haute impédance (pH-Mètre).

U_1 : Tension superficielle de l'électrode indicatrice contre la solution à mesurer

U_2 : Tension superficielle du tampon intérieur contre la membrane de verre

U_3 : Tension superficielle de l'électrode de référence intérieure contre le tampon intérieur

U_4 : Tension superficielle de l'électrode de référence

U_5 : Tension de diffusion au diaphragme

Les tensions individuelles U_2 , U_3 et U_4 sont données par le type d'électrode utilisé. Elles sont donc constantes pour un couple d'électrode précis. La tension de diffusion au diaphragme U_5 peut être maintenue plus ou moins constante et faible par des mesures adéquates (voir page 21), de telle manière que la tension mesurée entre les deux électrodes ne dépende que de la tension U_1 , la tension entre l'électrode indicatrice et la solution à mesurer. Cette tension est déterminée par l'activité de l'ion à mesurer a_i . Cette relation est décrite par l'équation de Nernst:

$$U = U_0 + \frac{2.303 \cdot RT}{z_i \cdot F} \cdot \log a_i = U_0 + U_N \cdot \log a_i \quad (1)$$

U : Tension mesurée entre l'électrode indicatrice et l'électrode de référence

U_0 : Tension standard de la chaîne de mesure, dépend de sa construction

R : Constante de gaz (8.31441 JK⁻¹mol⁻¹)

T : Température absolue en K (T in °C + 273.15 K)

z_i : Charge de l'ion à mesurer i (y compris le signe)

F : Constante de Faraday (96'484.56 Cmol⁻¹)

a_i : Activité de l'ion à mesurer

U_N : Pente Nernst

2.303 facteur de conversion du logarithme népérien au logarithme décimale.

La pente Nernst U_N indique la pente théorique de l'électrode. U_N correspond à la variation de la tension provoquée par la variation de a_i d'un facteur de dix. Elle dépend de la température et de la charge z de l'ion à mesurer. Elle est de 59.16 mV à 25 °C pour des ions monovalents à charge positive ($z = +1$).

La Fig. 2 indique la tension pour différents ions à mesurer en tant que fonction de $\text{p}a_i = -\log a_i$ à 25 °C. La Table 1 donne des pentes Nernst en fonction de la température pour $z = 1$.

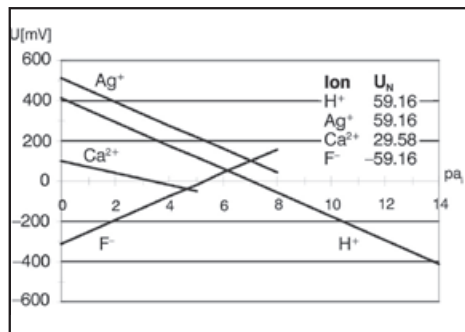


Fig. 2: Pentas Nernst pour des ions à mesurer différents (25°C)

Température [°C]	Pente Nernst [mV]
0	54.20
10	56.18
20	58.17
25	59.16
30	60.15
38	61.74
40	62.14
50	64.12
60	66.10
70	68.09
80	70.07
90	72.06

Table 1: Pentas Nernst pour des ions à mesurer positifs ($z = 1$) en fonction de la température

Dans la pratique, on utilise très souvent, à la place de deux électrodes (une électrode indicatrice et une électrode de référence) des électrodes combinées. Dans ces électrodes, l'électrode indicatrice et l'électrode de référence sont contenues dans la même tige. Elles sont donc plus faciles à manier que deux électrodes séparées.

Néanmoins, une électrode de référence séparée est utilisée s'il n'existe pas d'électrodes combinées pour une mesure spécifique, par exemple en cas d'électrodes tensioactives ou pour les électrodes ioniques spécifiques (pour les ions à mesurer $\neq \text{H}^+$).

2 Electrodes ioniques spécifiques

2.1 Principes et aperçu

Les électrodes ioniques spécifiques (EIS) possèdent un élément de mesure capable de détecter de manière sélective un ion précis dans un mélange d'ions. Les capteurs suivants sont le plus souvent utilisés:

- Membranes de verre pour H^+ , Na^+
- Membranes cristallines pour F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} , Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}
- Membranes polymères pour Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NO_3^- , BF_4^-

L'électrode pH en verre est une excellente électrode ionique spécifique. En plus, son importance en pratique est majeure. Elle est donc traitée séparément en chap. 2.2.

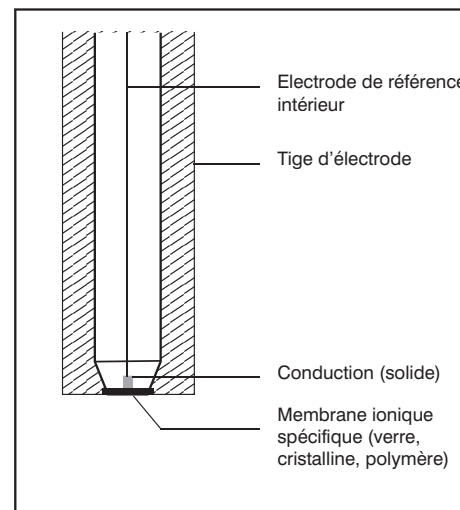


Fig. 3: Construction des électrodes ioniques spécifiques

La construction des électrodes ioniques spécifiques est similaire aux électrodes pH en verre:

Une tension se crée à l'interface de la membrane ionique spécifique / solution à mesurer, qui dépend de l'activité de l'ion à mesurer dans la solution.

Au lieu d'une conduction solide, on utilise aussi conduction liquide, par exemple en cas de l'électrode spécifique au F^- , les électrodes à membrane polymère et les électrodes en verre.

Les électrodes sensibles au gaz - NH_3 , CO_2 etc. - sont, en principe, des électrodes pH, immergées dans une solution. La séparation de cette solution intérieure et de la solution à mesurer est effectuée par une membrane perméable au gaz. Le gaz diffusé change la valeur du pH de la solution intérieure, permettant ainsi la mesure de la concentration gazeuse.

L'équation de Nernst ne reflète que rarement de manière exacte la relation entre la tension mesurée et l'activité de l'ion à mesurer. Très souvent, les électrodes ioniques spécifiques (excepté l'électrode pH en verre) répondent aussi à d'autres ions que l'ion à mesurer. L'influence de ces autres ions, appelés des ions perturbateurs, est décrite par l'équation Nikolskij. Il s'agit d'un développement de l'équation Nernst tenant en compte la sélectivité de l'électrode ionique spécifique:

$$U = U_0 + 2.303 \cdot \frac{RT}{z_i \cdot F} \cdot \log \left(a_i + \sum_{j \neq i} K_{ij} \cdot a_j^{z_i/z_j} \right) \quad (2)$$

a_i : Activité de l'ion à mesurer
 a_j : Activité des ions perturbateurs
 K_{ij} : Constante de sélectivité

z_i : Charge de l'ion à mesurer i
 z_j : Charge de l'ion perturbateur j

Pour la plupart des électrodes ioniques spécifiques, la valeur de K_{ij} est $10^{-1} \dots 10^{-5}$. Pour une électrode idéale, la valeur de K_{ij} serait 0 pour tous les ions perturbateurs, dans le cas où elle réagirait uniquement sur l'ion à mesurer.

L'électrode pH en verre est l'électrode la plus sélective: Sa constante de sélectivité K_{H^+/Na^+} est d'env. 10^{-13} (voir erreur d'alcalinité, page 11). Si on mesure un échantillon avec une activité Na^+ de 1 mol/L avec $a(H^+) = 10^{-12}$ mol/L (pH = 12) le résultat est

$$pH = -\log(10^{-12} + 1 \cdot 10^{-13}) = 11.96 \quad (3)$$

En d'autres termes, si l'activité de H^+ est déterminée par la tension mesurée, l'erreur n'est que de 10 %: $a(H^+) = 1.1 \cdot 10^{-12}$ mol/L au lieu de $1.0 \cdot 10^{-12}$.

La Table 2 indique plusieurs électrodes ioniques spécifiques avec leur gamme de mesure et leurs ions perturbateurs. Si les ions perturbateurs agissent comme poison d'électrode (c.-à-d. ils peuvent détruire l'électrode!) et doivent donc être absents, dans la table ils sont imprimés en caractères gras. Des ions dont l'effet perturbateur ne se fait ressentir que lorsqu'ils sont présents dans des concentrations plus importantes que l'ion à mesurer sont indiqués entre parenthèses.

En mesurant la tension et en appliquant l'équation Nikolskij, on reçoit une information sur l'activité de l'ion à mesurer dans l'échantillon. Le plus souvent, on s'intéresse à sa concentration. L'activité a_i est en relation avec la concentration c_i selon l'équation suivante:

$$a_i = y_i \cdot c_i \quad (4)$$

La valeur y_i représente le coefficient d'activité molaire. Il dépend de la force ionique de la solution et n'est donc pas accessible facilement. Pour les solutions diluées, y_i est 1, c'est-à-dire l'activité de l'ion à mesurer est égale à sa concentration. Pour permettre l'accès à la concentration ionique désirée par une simple mesure de la tension, on a développé des méthodes d'analyse rendant superflue une connaissance exacte du coefficient d'activité: La force ionique de la solution à mesurer est maintenue constante en ajoutant une solution d'un électrolyte inerte. La force ionique de cette solution est bien plus élevée que celle de l'échantillon de manière que la force ionique de l'échantillon soit négligeable. Souvent, cette solution est utilisée pour stabiliser la valeur pH et éliminer les ions perturbateurs en même temps. Ces solutions sont appelées TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer).

Ion à mesurer	Gamme de mesure [mol/L]	Ions perturbateurs	Exemples d'application
Ag ⁺	1 · 10 ⁻⁷ ... 1	Hg ²⁺ , protéines non admises.	Bains de fixation, minerais; titrages avec Ag ⁺
BF ₄ ⁻	7 · 10 ⁻⁶ ... 1	Haloïdes , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , F ⁻ , acétate	Tensioactifs, bains galvaniques, déterminations de bore
Br ⁻	5 · 10 ⁻⁶ ... 1	Hg ²⁺ , I ⁻ , S ²⁻ , CN ⁻ , (NH ₃ , S ₂ O ₃ ²⁻)	Bains, pétrole, matières synthétiques, analyses cliniques
Ca ²⁺	5 · 10 ⁻⁷ ... 1	Na ⁺ , Pb ²⁺ , Fe ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Mg ²⁺	Bière, sols, aliments, eaux, vin
Cd ²⁺	1 · 10 ⁻⁷ ... 10 ⁻¹	Ag⁺, Hg²⁺, Cu²⁺ , (Fe ³⁺ , Pb ²⁺)	Bains galvaniques, lubrifiants, eaux, boues, sols
Cl ⁻	5 · 10 ⁻⁵ ... 1	Hg ²⁺ , Br ⁻ , I ⁻ , S ²⁻ , CN ⁻ , NH ₃ , S ₂ O ₃ ²⁻	Eaux, aliments, boissons, matières synthétiques, produits pharmaceutiques, pesticides, verres, papier
CN ⁻	8 · 10 ⁻⁶ ... 10 ⁻²	S²⁻, substances complexantes Ag⁺, I⁻ , (Cl ⁻ , Br ⁻)	Traitement de minerais, bains galvaniques, pétrole, eaux
Cu ²⁺	1 · 10 ⁻⁸ ... 10 ⁻¹	Ag⁺, Hg²⁺, S²⁻ , (Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , Fe ³⁺ , Cd ²⁺)	Minerais, bains galvaniques, eaux
F ⁻	1 · 10 ⁻⁶ ... sat.	OH ⁻	Bains galvaniques et caustiques, engrais, pesticides, aliments, produits pharmaceutiques et cosmétiques, matières synthétiques
H ⁺	1 · 10 ⁻¹⁴ ... 1		Mesures et titrages pH
I ⁻	5 · 10 ⁻⁸ ... 1	Hg²⁺, S²⁻, CN⁻ (Cl ⁻ , Br ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻)	Produits pharmaceutiques et agricoles, analyses cliniques
K ⁺	1 · 10 ⁻⁶ ... 1	Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , Cs ⁺ , H ⁺	Sols, engrais, vin, liquides biologiques
Na ⁺ verre	1 · 10 ⁻⁵ ... 1	pH > (pNa+4), Li ⁺ , K ⁺ , Ag ⁺	Eaux, liquides biologiques
Na ⁺ polymère	1 · 10 ⁻⁶ ... 1	SCN ⁻ , acétate	Eaux, liquides biologiques
NO ₃ ⁻	7 · 10 ⁻⁶ ... 1	Br ⁻ , NO ₂ ⁻ , Cl ⁻ , acétate	Bains de décapage, sols, viande, matières végétales, eaux
Pb ²⁺	1 · 10 ⁻⁶ ... 10 ⁻¹	Ag⁺, Hg²⁺, Cu²⁺ , (Fe ³⁺ , Cd ²⁺)	Bains galvaniques, eaux
S ²⁻	1 · 10 ⁻⁷ ... 1	Hg ²⁺ , protéines	Papier, aliments, boissons, eaux
SCN ⁻	5 · 10 ⁻⁶ ... 1	Br ⁻ , I ⁻ , S ²⁻ , CN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , (Cl ⁻)	Eaux, bains galvaniques

Table 2: Electrode ioniques spécifiques, leur gamme de mesure et leurs ions perturbateurs

Les électrodes ioniques spécifiques sont utilisées en pratique

- pour indiquer des titrages. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de s'occuper ni de la force ionique de la solution à mesurer ni du calibrage.
- pour des mesures avec addition de standard. Une première mesure de la tension est effectuée dans l'échantillon. Ensuite, on ajoute une quantité connue de l'ion à mesurer (le standard) et détermine la tension. La variation de la tension permet de calculer la concentration de l'ion à mesurer dans l'échantillon. Normalement on ajoute plusieurs incréments standard.
- pour des mesures directes et calculs de la concentration selon une courbe d'étalonnage.

2.2 Electrodes pH en verre

Les électrodes pH en verre sont sensibles aux ions hydrogène, il s'agit donc d'une électrode ionique spécifique aux H^+ . L'élément de mesure ionique spécifique est une membrane en verre de composition spéciale. Avant de pouvoir utiliser l'électrode, il faut tremper la membrane en verre dans l'eau. Elle formera alors une mince couche gélatineuse d'env. $1000 \text{ \AA} = 10^{-4} \text{ mm}$. Si la membrane est trempée dans l'eau à température ambiante, la formation de cette couche prend 24 – 48 heures. Le processus est accéléré par l'augmentation de la température pour certaines membranes en verre. Dans des milieux abrasifs, des solvants organiques et des solutions avec du F⁻, la couche gélatineuse risque d'être endommagée.

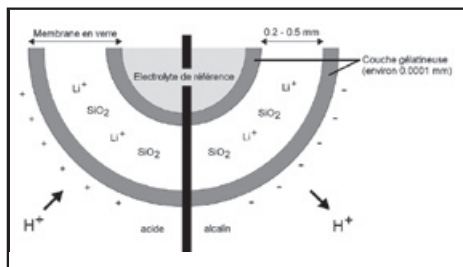


Fig. 4: Représentation schématique de la couche gélatineuse d'une électrode en verre

Ci-après sont définis quelques termes utilisés en rapport avec les mesures du pH. Ils sont rangés en ordre alphabétiques.

Calibrage pH

L'état de la chaîne de mesure pH est soumis à des variations temporaires. Il faut donc effectuer un calibrage périodiquement conformément aux exigences, par exemple chaque jour.

Lors de ce calibrage pH, il s'agit de faire coïncider les caractéristiques de l'électrode sous forme de pH_0 et de la pente Nernst d'une part avec les caractéristiques du pH-Mètre d'autre part ($pH_0 = 7.0$ et $s_{rel} = 1.000$). La pente dépend de la température, voir page 6.

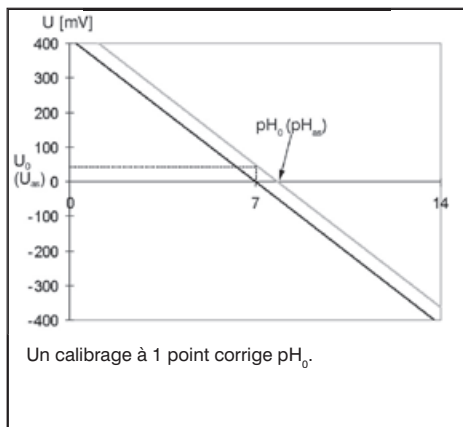
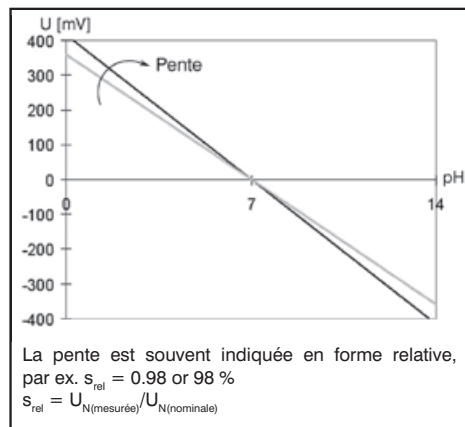


Fig. 5: Calibrage pH



Pour le calibrage, on utilise des solutions tampon d'une valeur pH connue. Il faut remarquer que la valeur pH de ces solutions tampon dépend de la température, voir Table 3. De plus, il est recommandable que la température de mesure soit égale à la température de calibrage pour des mesures précises.

T [°C]	Tampon		
	pH 4.00 ± 0.02	pH 7.00 ± 0.02	pH 9.00 ± 0.02
10	3.99	7.06	9.13
20	3.99	7.02	9.04
25	4.00	7.00	9.00
30	4.00	6.99	8.96
38	4.02	6.98	8.91
40	4.02	6.98	8.90
50	4.04	6.97	8.84
60	4.07	6.97	8.79
70	4.11	6.98	8.74
80	4.15	7.00	8.71
90	4.20	7.01	8.68

Table 3: Valeurs pH des tampons Metrohm en fonction de la température

Erreur d'alcalinité

Dans des solutions à forte concentration alcaline, des erreurs peuvent être provoquées par le fait que les ions alcalins (par ex. Na⁺) fournissent, en plus des ions hydrogène, une contribution à la tension (voir équation Nikolskij, page 7), simulant ainsi une valeur de pH trop petite.

L'erreur d'alcalinité dépend de la valeur du pH, de la température ainsi que du type et de la concentration des ions alcalins présents. Les verres de pH modernes ne produisent que de très faibles erreurs d'alcalinité.

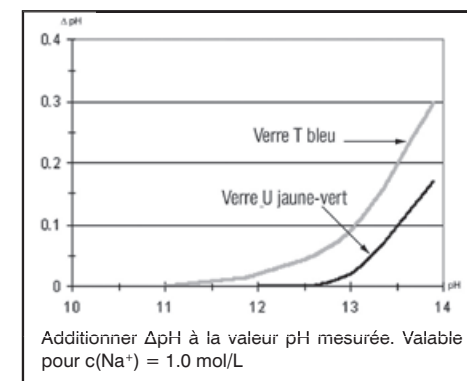
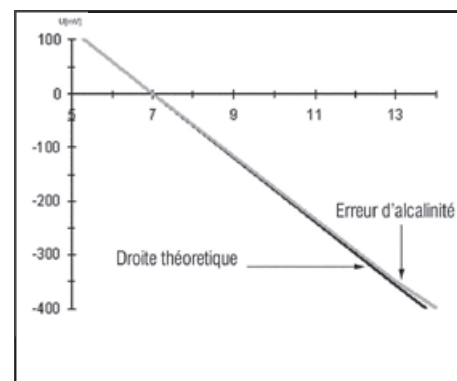


Fig. 6: Erreur d'alcalinité et courbe de correction caractéristique pour des verres de pH différents

pH₀, point zéro

Voir calibrage pH.

Tension asymétrique

Si l'électrode de verre est immergée dans une solution à mesurer identique au électrolyte de référence, la tension superficielle à la membrane de verre devrait être égale à zéro. La déviation de quelques mV est appelée tension asymétrique.

La valeur pH de l'électrolyte de référence est normalement 7, c'est-à-dire que la tension mesurée dans une solution de pH = 7 devrait être 0 mV pour une chaîne de mesure symétrique (électrodes de référence intérieure et extérieure identiques).

Les termes anciens pour le point zéro d'une chaîne de mesure étaient «tension asymétrique, U_{as}» et «pH asymétrique, pH_{as}», voir Fig. 5.

Des problèmes avec les électrodes en verre?

Problème	Cause possible	Mesure à prendre
Affichage du pH-Mètre instable	Tension de diffusion à l'électrode de référence instable	Choisir l'électrolyte intermédiaire ou un électrolyte de référence adéquat, voir page 20 ou page 21
	Mauvais contact	Corriger la faute
	Electrode non branchée ou câble défectueux	Corriger la faute
Affichage du pH-Mètre réagit au toucher	Electrode de référence n'est pas remplie correctement	Remplir d'électrolyte, libre de bulles d'air
	Electrode de référence remplie d'eau	Vider l'eau et remplir avec l'électrolyte de référence
	Diaphragme bloqué	Nettoyer le diaphragme, voir ci-dessous
	Mesure dans une solution à faible conductivité	Utiliser une électrode adéquate, voir page 23, ajouter du sel conducteur
La valeur mesurée se stabilise lentement	Adsorptions sur la membrane de verre	Entretien de la membrane de verre, voir ci-dessous
	Diaphragme encrassé	Nettoyer le diaphragme, voir ci-dessous
Pente trop faible	Diaphragme encrassé	Nettoyer le diaphragme, voir ci-dessous
	Adsorptions sur la membrane de verre	Entretien de la membrane de verre, voir ci-dessous
	Membrane déshydratée après mesure dans des solutions non-aqueuses	Tremper l'électrode entre les mesures dans l'eau
	Electrode usée	Remplacer l'électrode
	Mauvaises tampons	Remplacer tampons
Indique la même valeur dans tampon pH 4 et 7	Membrane de verre fissurée	Remplacer l'électrode
	Fiche humide ou encrassée	Sécher et nettoyer la fiche

Table 4: Troubleshooting pour les mesures avec les électrodes pH en verre

Entretien des électrodes pH en verre

Stockage

- Electrodes en verre combinée:

Dans l'électrolyte de référence $c(KCl) = 3 \text{ mol/L}$: Le stockage dans $c(KCl) = 3 \text{ mol/L}$ pendant quelques temps peut causer des temps de réponse de plus en plus longs, car potassium pénètre dans la membrane en verre. Si une électrode combinée est stockée dans de l'eau il est possible que AgCl se précipite dans le diaphragme! Pour cela Metrohm vous recommande la solution de conservation 6.2323.000. Grâce à sa composition optimisée le temps de réponse de la membrane en verre reste conservée à long terme. Même après un stockage pendant quelques temps l'électrode peut être utilisée ensuite de nouveau sans conditionnement préalable du diaphragme.

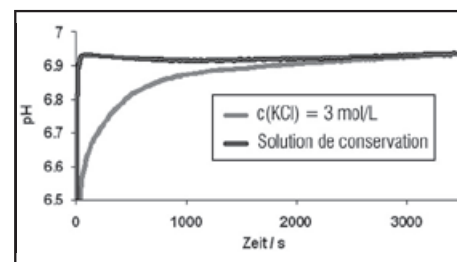


Fig. 7: Mesure pH dans $c(\text{NaHCO}_3) = 0.05 \text{ mmol/L}$.

Electrodes avec un autre électrolyte de référence: L'électrode devrait être stockée dans l'électrolyte de référence correspondant pour garantir que l'électrode est prête pour l'utilisation immédiate.

- Electrodes en verre séparées:

L'électrode doit être conservée dans de l'eau distillée.

Nettoyage du diaphragme

- Après les mesures en *milieux faiblement chlorurés* (AgCl précipité dans le diaphragme à diaphragme foncé): Placer l'électrode pendant 1 heure dans l'électrolyte de référence ($c(KCl) = 3 \text{ mol/L}$) à 50 – 60 °C ou la mettre dans du NH_3 conc. Pendant la nuit, la rincer à l'eau et renouveler l'électrolyte de référence.
- Après les mesures en *milieux sulfuriques* (Ag_2S au diaphragme à diaphragme foncé): Placer l'électrode dans une solution de thiourée de 7 %, faiblement acide et fraîchement préparée. La rincer ensuite à l'eau et renouveler l'électrolyte de référence.
- En cas de *contaminations organiques*: Vider l'électrode et tremper dans une solution appropriée, puis rincer bien et renouveler l'électrolyte de référence.

Entretien de la membrane de verre

- Après les mesures en *milieux non-aqueux*: Tremper l'électrode dans l'eau entre les mesures.
- Après les mesures en *milieux albumineux*: Immerger l'électrode pendant plusieurs heures dans une solution de pepsine et acide chlorhydrique (5 % de pepsine dans $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$). Ensuite rincer à l'eau.

2.3 Electrodes tensioactives

Les électrodes tensioactives répondent à des agents tensioactif à l'aide d'un capteur ionique spécifique (ionophore) aux agents tensioactifs. Pour la mesure des agents tensioactifs, l'équation de Nernst n'est pas valable au sens exact. Les électrodes tensioactives ne conviennent donc pas pour les mesures directes des concentrations tensioactives. Par contre, elles sont convenables dans les titrages tensioactifs potentiométriques.

Caractéristiques des différentes électrodes tensioactives

Stocker les électrodes à sec et les conditionner avec 1 – 3 prétritrages. Les Surfactrodes sont tout de suite prêt à l'emploi sans prétritrages.

La table suivante donne une vue d'ensemble des électrodes tensioactives.

Electrode tensio-active	Application	Incompatibilité	Régénération
Ionic Surfactant Cationic Surfactant Electrode à membrane polymère	Titrages des tensioactifs ioniques en milieux aqueux	<ul style="list-style-type: none"> • Hydrocarbures chlorés (par ex. CHCl_3) • Hydrocarbures (par ex. benzène, toluène) • Huiles et formulations avec de l'huile • Solvants qui font gonfler le PVC ou qui le dissolvent 	30 minutes dans une solution de dodecylsulfate de sodium (0.004 mol/L)
Electrode NIO Electrode à membrane polymère	Titrages des tensioactifs non-ioniques en milieux aqueux N'utiliser l'électrode que pour un seul type de tensioactif non-ionique!	<ul style="list-style-type: none"> • Hydrocarbures chlorés (par ex. CHCl_3) • Hydrocarbures (par ex. benzène, toluène) • Huiles et formulations avec de l'huile • Solvants qui font gonfler le PVC ou qui le dissolvent 	30 minutes dans une solution de tétraphénylborate de sodium (0.01 mol/L)
Surfactrode Refill Ionophore en pâte à remplir	Titrages en deux phases sans CHCl_3	<ul style="list-style-type: none"> • CHCl_3; chloroforme peut être remplacée par méthylisobutylcétone ou n-hexane 	Remplir avec la pâte de capteur
Surfactrode Resistant Ionophore en graphite	Titrages en deux phases aussi avec CHCl_3	<ul style="list-style-type: none"> • Les échantillons à haute salinité et basse teneur en tensioactifs (par ex. les bains galvaniques), le pH doit être < 10 	<ul style="list-style-type: none"> • Rendre rugueuse la surface active (par ex. avec du papier de verre) • Placer l'électrode 1 h à 60 °C dans une étuve • Traiter avec une solution de polyéthylène glycol 1000 à 1 %

Table 5: Vue d'ensemble des électrodes tensioactives

3 – Electrodes redox

Dans les mesures redox, l'électrode est chargée par échange d'électrons de la tension correspondante à la charge électrochimique du système redox. Un tel échange d'électrons ne se fait librement qu'en présence de systèmes redox réversibles.

La tension redox mesurée ne constitue pas une grandeur directement exprimant l'activité des ions. Elle est plutôt un indicateur pour la position d'équilibre du couple redox correspondant. Cette relation est décrite par l'équation de Peters:

$$U = U_0 + U_N \cdot \log \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (5)$$

U_0, U_N : Tension standard du couple redox ou la pente Nernst, respectivement

$a_{\text{ox}}, a_{\text{red}}$: Activités de la forme oxydée ou réduite du couple redox

Les électrodes redox sont surtout utilisées pour indiquer les titrages redox. En cas de réactions redox ou participent également des ions hydrogène, la tension redox dépend de plus de la valeur pH, par exemple



L'équation de Peters correspondante est la suivante:

$$U = U_0 + U_N \cdot \log \frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{2+}}} - U_N \cdot 8 \cdot \text{pH} \quad (7)$$

avec une pente Nernst $U_N = 1/5 \cdot 59.16 \text{ mV} = 11.83 \text{ mV}$ à 25 °C.

Toutes les électrodes redox utilisées en pratique sont des conducteur d'électrons, par exemple sous forme de métaux précieux, tels que Pt ou Au, ou des électrodes en carbone. Toutefois ces électrodes ne sont pas totalement indifférente aux influences des ions. C'est ainsi que les électrodes en Au réagissent avec les cyanures ou les chlorures (formant des complexes stables avec Au^+).

Souvent, les électrodes redox se comportent en fonction de leur utilisation antérieure (effet mémoire). Elles ont tendance à former de minces couches d'oxydes, ce qui rend l'électrode passive. Elle sera réactivée par une solution de quinhydrone, voir page 16.

Pour contrôler des électrodes en Pt ou en Au, on utilise des standards redox. Les valeurs de la tension et du pH pour le standard redox de Metrohm sont indiquées dans la Table 6. Elles sont valides pour des chaînes de mesure Metrohm combinées avec le système de référence $\text{Ag/AgCl}/\text{c}(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$.

	10 °C	20 °C	25 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
U [mV] (± 5)	+ 265	+ 250	+ 243	+ 236	+ 221	+ 207	+ 183	+ 178
pH (± 0.05)	7.06	7.02	7.00	6.99	6.98	6.97	6.97	6.98

Table 6: Valeurs mesurées pour le standard redox de Metrohm

Si des tensions redox sont à mettre en relation avec l'électrode hydrogène standard, on peut calculer les valeurs absolues selon l'équation

$$U_{\text{absolue}} = U_{\text{mesurée}} + U_{\text{système de référence}} \quad (8)$$

Il faut additionner la tension du système de référence utilisé (voir table 9, page 22) à la tension mesurée en considérant le signe.

Choix des électrodes redox

Pour le choix judicieux de l'électrode redox, l'expérience est un facteur important. En effet, il n'est pas possible de formuler des règles générales. Néanmoins, nous donnons ci-après quelques indications pour le choix de l'électrode redox:

- On utilise le plus souvent des électrodes en Pt.
- Cependant, des électrodes en Au sont pour certains cas supérieures aux électrodes en Pt, par ex. pour les diazotations, pour l'oxydation de cyanures et pour des réactions redox effectuées dans la gamme de pH alcaline.
- La forme de l'électrode joue également un certain rôle. Les électrodes à anneau (coiffe) métallique disposent d'une surface plus importante que des fils. Ces électrodes seront donc préférées pour des échantillons hétérogènes (précipitations) ou si la surface de l'électrode est fortement désactivée ou passivée en cours d'analyse.
- Les électrodes à pointe enfichable en métal massif ont une durée de vie presque illimitée. Elles peuvent être nettoyées à la flamme. De telles électrodes sont utilisées pour des analyses dans des solutions très salissantes ou agressives.

Entretien des électrodes redox

Stockage

- Titrode Pt et Au: dans l'eau distillée
- Electrodes combinées en Pt et en Au: dans l'électrolyte de référence, $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$
- Electrodes séparées: à sec

Problèmes avec des électrodes redox?

- Si l'électrode montre un «démarrage» sa surface peut être désactivée. L'immerger dans une solution de 0.5 g de quinhidrone dans 50 mL de tampon d'un pH = 4. La rincer ensuite à l'eau.

Ou:

- Brancher l'électrode dégraissée au pôle négatif d'une source de courant continu (par ex. une pile). Relier le pôle positif à une électrode inerte et faire l'électrolyse à 10 mA pendant env. 3 minutes dans du H_2SO_4 dilué.
- Si la surface métallique est encrassée, nettoyer l'électrode à l'aide d'une poudre à récurer. Rincer ensuite à l'eau. Les électrodes à pointe enfichable en métal massif peuvent être nettoyées à la flamme.
- En cas de difficultés avec des électrodes combinées, il est en plus nécessaire d'examiner le diaphragme, voir page 13.

4 – Electrodes métalliques en Ag

Les électrodes métalliques en Ag sont utilisées surtout pour des titrages de précipitation avec Ag^+ (par ex. titrage de Cl^- avec Ag^+). L'équation de Nernst qui s'y applique est la suivante:

$$U = U_0 + U_N \cdot \log a_{\text{Ag}^+} \quad (9)$$

U_0 : Tension standard de la chaîne de mesure

U_N : Pente Nernst

a_{Ag^+} : Activité des ions d'argent

Le dépôt de sels d'argent doit être éliminé périodiquement de la surface de l'électrode. Il est toutefois plus simple d'éviter ces dépôts nocifs en ajoutant de l'alcool polyvinylique; il suffit alors de rincer la surface métallique à l'eau. Les alcools polyvinyliques sont en vente chez les fabricants de produits chimiques.

Parfois, on utilise pour des titrages à l' Ag^+ des électrodes en Ag recouvertes d'une couche de AgCl , AgBr , AgI ou Ag_2S . La réponse de telles électrodes est plus rapide et stable. Nous recommandons des électrodes à couche de Ag_2S pour les applications suivantes:

- Titration des sulfures et des mercaptans
- Titration des cyanures
- Titration des chlorures dans des solutions à haute force ionique
- En cas de concentrations basses

Entretien des électrodes métalliques en Ag

Stockage

- Titrode Ag: dans l'eau distillée
- Electrodes combinées: **dans l'électrolyte de référence, $c(\text{KNO}_3) = \text{sat}$.**
- Electrodes séparées: à sec

Nettoyage

- Nettoyer l'électrode à l'aide d'une poudre à récurer. Rincer ensuite à l'eau. **Seulement pour des électrodes sans couche de sel Ag!**

Remplissage de l'électrolyte de référence pour les électrodes combinées

- Ne remplir qu'avec de la solution KNO_3 , veiller l'inscription sur la tête d'électrode, ne jamais utiliser du KCl !
- Si l'on constate des cristaux de KNO_3 dans le système de référence, rincer à l'eau et renouveler avec l'électrolyte de référence.

En cas de difficultés avec des électrodes combinées, il est en plus nécessaire d'examiner le diaphragme, voir page 13.

5 – Electrodes de référence

L'électrode de référence a comme tâche de fournir une tension constante et indépendante de la composition de la solution à mesurer. Ce but est généralement atteint par une électrode du deuxième type: Elle contient un conducteur métallique qui est en contact avec un sel de son métal peu soluble et une solution d'une composition constante, l'électrolyte de référence. L'ensemble du conducteur métallique, de son sel et l'électrolyte de référence forme le système de référence. Le système de référence Ag/AgCl comprend le fil d'Ag, du sel AgCl peu soluble et un électrolyte contenant du chlorure, par ex. $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$. La Fig. 8 montre le système de référence Ag/AgCl/ $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$.

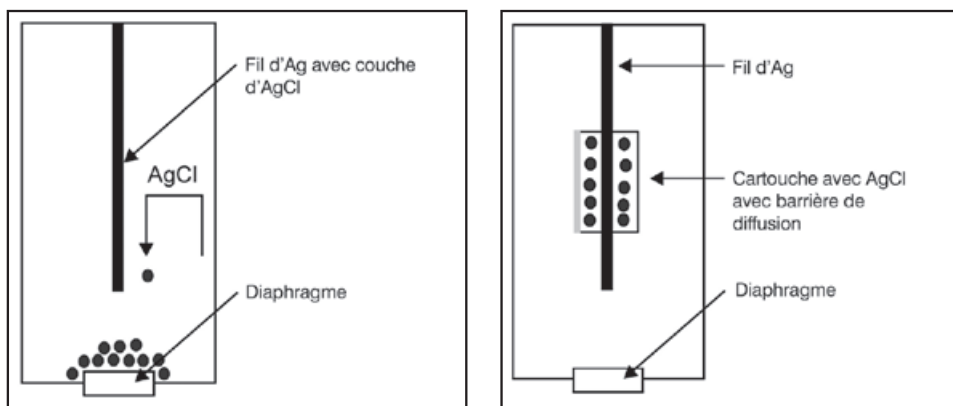


Fig. 8: Système de référence Ag/AgCl. Construction traditionnelle (à gauche) et système Long Life (LL; à droite)

Les électrodes LL causent moins de problèmes avec le chlorure d'argent précipité peu soluble dans le diaphragme que les électrodes de référence conventionnelles, car le chlorure d'argent est retenu par la barrière de diffusion dans la cartouche.

L'électrolyte de référence est mis en contact avec la solution à mesurer de telle manière qu'il n'y mélange pas librement. Ce contact de deux liquides (jonction liquide) peut être réalisé par un diaphragme.

Diaphragme (jonction liquide)

Le diaphragme permet une diffusion lente et constante de l'électrolyte de référence dans l'échantillon. Normalement, on utilise des diaphragmes en céramique. Toutefois, un diaphragme rodé, une capillaire en verre ou une perforation peut être avantageux selon l'application spécifique. La Table 7 donne des types de diaphragme différents et leurs applications.

Diaphragme	Écoulement pour $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$ à 25°C	Application
Tige en céramique: Remplissage rare de l'électrolyte.	3 ... 25 $\mu\text{L/h}$	Pour les solutions claires, aqueuses à conductivité $> 10 \mu\text{S/cm}$ Particulière pour les mesures de longue durée (ne pas dans des solutions fortement alcalines)
Rodage séparable: Tension de diffusion faible et constante. Nettoyage facile, moindre risque de blocage.	20 ... 100 $\mu\text{L/h}$ selon pression de serrage	Pour des milieux non-aqueux et pauvre en ions (conductivité $< 10 \mu\text{S/cm}$)
Egalement pour des solutions concentrée ou fortement contaminatrices (nettoyage facile)		
Rodage fixe: Tension de diffusion faible et constante.	5 ... 20 $\mu\text{L/h}$	Pour les mesures du pH dans les milieux pauvre en ions et à faible conductivité (par ex. Aquatrode) ou dans des solutions fortement contaminatrices comme des suspensions, émulsions (par ex. Unirode)
Capillaire: La surface de contact est renouvelée par l'écoulement de l'électrolyte de référence gélatineux.	15 ... 25 $\mu\text{L/h}$ Porolyte gélatineux comme électrolyte	Pour les mesures du pH dans les milieux difficiles, par ex. des échantillons albumineux ou des solutions concentrées et fortement contaminatrices (par ex. Porotrode)
Perforation: Pas de remplissage de l'électrolyte de référence.	--- Électrolyte de polymère solide	Pour les mesures du pH dans des échantillons semi-solides et problématiques (par ex. fromages, viandes, fruits)

Table 7: Diaphragmes différents et leurs applications

Des problèmes avec le diaphragme?

Des diaphragmes contaminés sont les plus fréquentes causes de pannes en effectuant des mesures potentiométriques. Les diaphragmes peuvent être bloqués par des sels du système de référence Ag/AgCl qui ne sont que peu soluble:

- AgCl est plus soluble dans des solutions qui contiennent du chlorure que dans les solutions sans chlorure: Les complexes AgCl_3^{2-} et AgCl_4^{3-} sont solubles. Dans des milieux pauvre en chlorure, AgCl peut se précipiter dans le diaphragme.
- Les sels suivants d' Ag^+ forment des précipitations qui sont peu soluble: AgBr, AgI, AgCN et surtout Ag_2S . Le sulfure se trouve dans beaucoup de substances organiques (par ex. protéines).

En cas de réactions des ions de l'électrolyte de référence avec la solution à mesurer, des précipitations peuvent aussi bloquer le diaphragme. Pour les solutions aqueuses de KCl comme électrolyte de référence les ions suivants de la solution à mesurer peuvent provoquer des perturbations:

- ClO_4^- : KClO_4 est peu soluble
- Hg_2^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^+ : forment des sels de chlorure peu solubles

Si on a souvent des problèmes avec un diaphragme bloqué, on devrait considérer un autre type de diaphragme (voir ci-dessus) et/ou un autre électrolyte de référence ou un électrolyte intermédiaire.

Pour des mesures à basses températures, il faut tenir compte que généralement la solubilité des sels diminue avec la diminution de la température. A température réduite, les sels d'un électrolyte concentré pourraient donc cristalliser. Utiliser de préférence des électrolytes de faible concentration, par ex. $c(\text{KCl}) = 1.5 \text{ mol/L}$ au lieu de $c(\text{KCl}) = \text{sat.}$ ou 3 mol/L .

Electrode à électrolyte intermédiaire (jonction double)

Si la solution à mesurer contient des ions incompatibles avec l'électrolyte de référence on choisit une électrode avec un électrolyte intermédiaire, c'est-à-dire un électrolyte entre la solution à mesurer et l'électrolyte de référence. L'électrolyte intermédiaire permet de s'adapter librement à la solution à mesurer. Il ne doit qu'être compatible à l'électrolyte intérieur, c'est-à-dire ne pas provoquer des réactions (par ex. des précipitations). Les électrodes avec un électrolyte intermédiaire sont appelées électrodes à jonction double, voir Fig. 9.

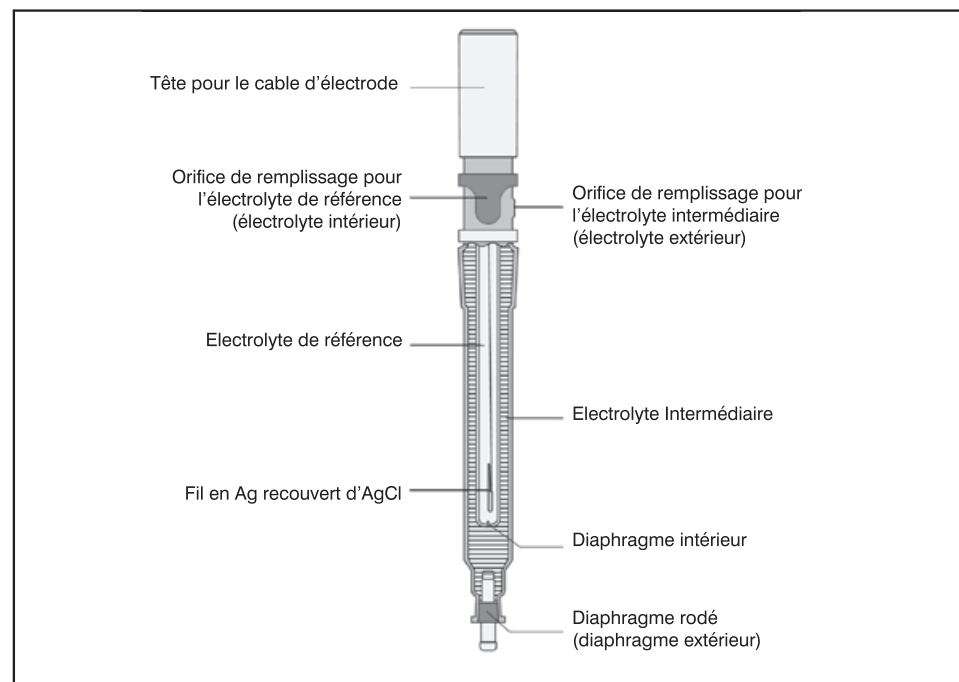


Fig. 9: Electrode de référence Ag/AgCl à jonction double avec diaphragme rodé

Dans le cas de systèmes non-aqueux, choisir tant comme électrolyte de référence que comme électrolyte intermédiaire des solutions non-aqueuses. On évitera ainsi des contacts de phases aqueuses/non-aqueuses qui pourraient faire cristalliser des sels solubles seulement dans des milieux aqueux. Un électrolyte de référence approprié serait par ex. LiCl en éthanol.

Tension de diffusion

A l'endroit où l'électrolyte de référence et la solution à mesurer sont en contact, il se produit une tension de diffusion causée par la mobilité différente des anions et des cations. En effet, si l'électrolyte de référence contient des anions et des cations d'une mobilité différente, leur vitesse de diffusion à travers le diaphragme n'est pas la même. Il se produit au diaphragme une séparation de charge et donc une tension, la tension de diffusion. Elle est fonction du type et de la concentration des ions participants ainsi que de la température.

La contribution de la tension de diffusion à la tension mesurée devrait être aussi faible et constante que possible, ce qui peut être obtenu par les dispositions suivantes:

- Choisir des électrolytes de référence concentrés, dans lesquels la mobilité est sensiblement la même pour les anions et pour les cations, tels que KCl, KNO_3 . La Table 8 donne la mobilité de quelques ions.
- Tenir constante la vitesse d'agitation au cours de la mesure.
- Le diaphragme est propre et du type optimal.

Cation	$I^+ [\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}]$	Anion	$I^- [\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}]$
H^+	349.8	OH^-	199.1
Li^+	38.6	F^-	55.4
Na^+	50.1	Cl^-	76.35
K^+	73.5	NO_3^-	71.46
NH_4^+	73.5	ClO_4^-	67.3
NMe_4^+	44.9	CH_3COO^-	40.9

Table 8: Valeurs limite de la mobilité des ions I dans une solution aqueuses (25 °C)

Systèmes de références

Puisque chaque chaîne de mesure est constituée d'une électrode indicatrice et d'une électrode de référence, la tension du système de référence s'additionne à la tension mesurée. Lors d'un changement du système de référence, la nouvelle tension de la chaîne de mesure U_{nouv} se calcule comme suit:

$$U_{\text{nouv}} = U_{\text{anc}} + U_{\text{réf.anc}} + U_{\text{réf.nouv}} \quad (10)$$

Dans la pratique, on utilise le plus souvent des systèmes de référence Ag/AgCl. Autrefois, on utilisait aussi le système de référence calomel. A cause de sa teneur en mercure on ne l'utilise que rarement aujourd'hui.

La Table 9 indique quelques exemples de systèmes de référence et leur tension contre l'électrode hydrogène.

Système de référence	U [mV]					
	15 °C	20 °C	25 °C	40 °C	60 °C	80 °C
Chlorure d'argent:						
Ag/AgCl/c(KCl) = sat.	+207	+202	+197	+181	+160	+138
Ag/AgCl/c(KCl) = 3 mol/L	+214	+211	+207	+195	+178	+160
Ag/AgCl/c(LiCl) = sat. en Ethanol	+170	+164	+143			
Ag/AgCl/c(LiCl) = 2 mol/L en Ethanol			+157			
Ag/AgCl/c(KNO ₃) = sat.			+467			

Table 9: Systèmes de référence et leurs tensions vs. l'électrode hydrogène

A part des systèmes de référence mentionnés ci-dessus, on peut utiliser n'importe quelle électrode comme référence, à condition qu'elle fournisse une tension indépendante de la composition de la solution à mesurer. Les Titrodes Ag pour les titrages de précipitation avec Ag⁺, les Titrodes Pt et Au pour les titrages redox profitent de ce fait. L'électrode pH est utilisée en tant qu'électrode de référence. Une des conditions pour son emploi est la constance de la valeur pH au cours du titrage (les titrages à Ag⁺ sont normalement effectués à pH très bas, les titrages redox soit à pH très bas ou très haut). Ce dispositif de mesure ne possède pas de diaphragme. On évite ainsi les problèmes de diaphragmes bloqués ou encrassés et le remplissage de l'électrolyte de référence.

A cause de sa haute impédance (une centaine de MΩ!), l'électrode pH doit être branchée à l'entrée à haute impédance, c'est-à-dire là où normalement on branche l'électrode indicatrice, alors que l'électrode indicatrice proprement dite est à connecter à l'entrée à basse impédance (par ex. l'électrode Ag). Cela veut dire que la courbe de titrage se déroule en sens inverse, voir Fig. 11.

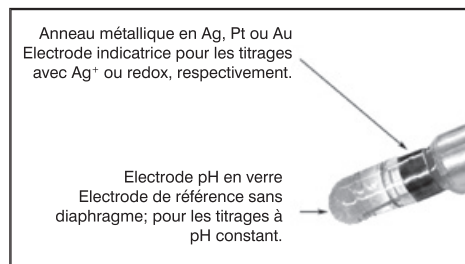
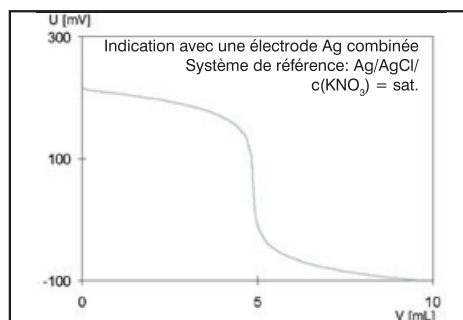
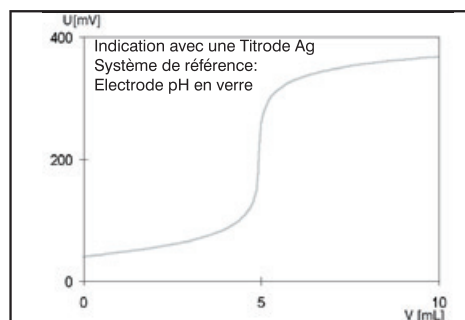


Fig. 10: Titrode avec anneau métallique comme électrode indicatrice et électrode pH en verre comme référence. (En cas spéciaux, on utilise les Titrodes aussi en tant qu'électrode pH.)

Fig. 11: Titrage de Cl⁻ avec Ag⁺

6 – Choisir quelle électrode?

La table suivante donne une vue d'ensemble des exigences des applications et les électrodes appropriées.

Mesure	Description	Electrode
Mesures et titrages du pH	Solutions aqueuses claires à conductivité > 10 μS/cm	Solitrode LL comb.
	Milieux aqueux, pauvres en ions par ex. eau de pluie, eau d'alimentation de chaudière	Aquatrode Plus
	Milieux fortement contaminateurs, par ex. suspensions, émulsions	Unitrode LL comb.
	Milieux problématiques, par ex. échantillons albumineux, suspensions, émulsions	Viscotrode LL comb. Porotrode LL comb.
	Solutions avec du HF et/ou milieux fortement hygroscopiques	Electrode antimoine LL comb. (pH 2 ... 11)
	Milieux non-aqueux (titrage)	Solvotrode LL comb.
	Milieux non-aqueux à haute impédance	Electrode en verre + électrode de référence à jonction double avec écran+ électrode auxiliaire. Amplificateur différentiel
Titrages avec Ag ⁺		Titrode Ag (éventuel recouverte de sel d'Ag), voir page 17
Redox	Mesures de tension	Electrode LL comb. Pt ou Au, voir page 16
	Titrages	Titrode Pt ou Au, voir page 16
EIS	Mesures directes et titrages complexométriques	Electrode ionique spécifique correspondante + Electrode de référence à jonction double «LL ISE Reference»
Surfactants	Titrages des agents tensioactifs	Electrode tensioactive, voir page 17

Table 10: Choix de l'électrode

7 – Littérature

- Metrohm «Catalogue d'électrodes» Catalogue avec introduction théorique d'électrodes
- H. Galster, pH-Messung, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991 Introduction dans la mesure du pH
- K. Cammann, Working with ion-selective electrodes, Springer-Verlag, Berlin, 1979 Œuvre standard qui décrit les électrodes ioniques spécifiques
- P.L. Bailey, Analysis with ion-selective electrodes, Heyden, London, 2nd Edition, 1980

Vue d'ensemble sur les électrodes ioniques spécifiques

- Monographie Metrohm «Analyse des ions de A à Z» Index des Bulletins d'Application de Metrohm (substances et méthodes en ordre alphabétique)
- www.metrohm.com, Applications: Application Notes
- U. Tinner, Monographie Metrohm «La technique des titrages» Introduction brève dans la technique des titrages

8 – Index

A	
Activité.....	7
Aquatrode Plus	23
C	
Calibrage pH.....	10
Choisir l'électrode	23
D	
Diaphragme	18
Nettoyage.....	13
Dispositif de mesure sans diaphragme.....	22
E	
Electrode à jonction double.....	20
Electrode antimoine.....	23
Electrode de référence	5, 18
Electrode de référence d'Ag/AgCl.....	18, 22
Electrode indicatrice	5
Electrode pH en verre.....	10
Entretien.....	13
Problèmes.....	12
Electrode redox.....	15
Entretien.....	16
Passivation	15
Problèmes.....	16
Electrodes ioniques spécifiques.....	7
Electrodes métalliques en Ag.....	17
Entretien.....	17
Electrodes tensioactives	14
Electrode Cationic Surfactant.....	14
Electrode Ionic Surfactant	14
Electrode NIO	14
Electrolyte intermédiaire	20
Entretien	
Electrode pH en verre.....	13
Electrode redox	16
Electrodes métalliques en Ag.....	17
Equation	
Nernst.....	5
Nikolskij.....	7
Peters	15
Erreur d'alcalinité	11
J	
Jonction liquide.....	18
P	
Pente de l'électrode	6, 10
Pente Nernst	6
pH asymétrique.....	12
pH ₀	12
Porotrode	23
S	
Solitrode	23
Solvotrode.....	23
Système de référence Long Life.....	18
T	
Tension asymétrique	12
Tension de diffusion	5, 21
TISAB	8
Titration argentométrique	17
Titration de précipitation d'Ag	17
Titrode	23
U	
Unitrode.....	23
V	
Viscotrode	23

www.metrohm.com

