



MICROFICHE M

05411

République Tunisienne

MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE

CENTRE NATIONAL DE

DOCUMENTATION AGRICOLE

TUNIS

الجمهورية التونسية
وزارة الزراعة

المركز القومي
للتوثيق الفلاحي
تونس

F 1

REPUBLIQUE TUNISIENNE

CNDA 5411

1982

MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE

INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHES EN AGRICULTURE

DIVISION DES SOLS

MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE

CENTRE DE DOCUMENTATION AGRICOLE

ELECTRODE IONIQUE SENSIBLE AUX IONS CALCIUM

SA FABRICATION, SON UTILISATION DANS LES EAUX ET LES SUSPENSIONS DE SOL

Par : J. SUSINI, Ingénieur à l'ORSTOM (Octobre 1981)

ES 196

REPUBLIQUE TUNISIENNE

MINISTERE DE L'AGRICULTURE

Direction des ressources en eau et en sol

Division des Soils

ELECTRODE IONIQUE SENSIBLE AUX IONS CALCIUM

Sa fabrication, son utilisation dans les eaux
et les suspensions de sol

J. SUSINI
Ingénieur à l'ORSTOM

Octobre 1981

Ce travail entre dans le cadre de la Convention entre la Division des sois du Ministère Tunisien de l'Agriculture et l'Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer, il a été réalisé dans les laboratoires communs de Bondy-France.

Il faut souligner l'efficacité de l'accueil qui m'a été réservé tant dans le domaine matériel que dans celui des relations.

S O M M A I R E

.....

- INTRODUCTION
- FABRICATION DU REACTIF SENSIBLE
- PREPARATION DE LA MEMBRANE ET CONSTRUCTION DE L'ELECTRODE
- ETALONNAGE DE L'ELECTRODE
- ETUDES DES INTERFERENCES
- APPLICATIONS DE L'ELECTRODE CALCIUM

INTRODUCTION

Cette électrode présente un grand intérêt comme étant sensible à un des éléments important et constant des sols et des eaux. Si l'appareillage de mesure reste le même que celui utilisé pour les autres électrodes "spécifiques", la manipulation de cette électrode demande plus d'attention, et surtout l'interprétation des résultats est délicate.

De même que toutes les autres électrodes, l'électrode Calcium est indicatrice de l'activité de l'ion, cependant plus que pour les autres éléments, les sels habituels de calcium des sols et des eaux sont caractérisés par des coefficients d'activité assez faibles, ils seront de ce fait très sensibles à la force ionique du milieu. Ce qui pourrait être une complication dans l'utilisation à des fins analytiques si il n'existait pas une élégante méthode, dite de "complexation constante" qui permet d'obtenir le Ca total dans des conditions satisfaisantes. Il est ainsi possible de mesurer pour un extrait de sol, ou une eau, la quantité ionisée et la quantité totale. Comme les autres électrodes spécifiques, elle est l'instrument de choix pour des études d'évolution, ou de contrôle suivi.

Nous nous promettons de l'utiliser, associée à d'autres électrodes ($\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ et $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$) dans un ensemble automatique devant suivre les eaux de drainage de périmètres irrigués en Tunisie.

Mais aussi nous voulons ultérieurement tenter son emploi dans le sol, dans la zone qui intéresse la culture (60 ca).

Le peu de données concernant les types de réponse de ces capteurs, pour leur utilisation dans les sols, rend nécessaire de suivre, en même temps, sur monoïlthe en laboratoire, monolithe garni du sol étudié, les variations qu'il sera plus facile d'accélérer.

PRINCIPE DE L'ELECTRODE

La réalisation de cette électrode est une application des travaux menés depuis longtemps sur l'emploi de liquides donnant des complexes les plus spécifiques possibles avec le calcium, cela à des fins d'extraction.

.../...

Partant de cette idée, ROSS (1967) (11^{Bis}) pense utiliser les esters phosphoriques (Didécyphosphate DDP), les composés des phosphates et des polyphosphates étant connus comme donnant des composés stables avec le calcium, moins avec le sodium et le magnésium. Effectivement, les diesters, ou mono esters avec des chaînes en $C_8 - C_{16}$ donnent associées à un solvant approprié une bonne sélectivité pour l'ion calcium. La présentation commerciale fut faite par la firme ORION, qui utilise comme solvant le DOPP (di-n-octylphenylphosphonate). Il s'agissait d'une électrode "liquide", la séparation entre la solution active et le liquide inconnu étant assurée par une membrane type millipore. A côté de la gêne présentée par une telle présentation, l'électrode avait une assez forte sensibilité au pH et à plusieurs ions, notamment au sodium. Mais il s'agissait d'un progrès énorme.

Un perfectionnement important fut imaginé en 1970 par MOODY et COLL (8) en incluant le liquide sensible dans une membrane de PVC, ce qui rend l'électrode plus pratique et d'une meilleure durée de vie. Des études furent également menées sur les solvants intermédiaires du produit actif et mirent en évidence son rôle important, ainsi, le même produit, sensible au Calcium, devient indifféremment sensible au Calcium et au Magnésium, à égalité, si à la place du di-n-octylphenylphosphonate on substitue du decan-1-ol.

Enfin les travaux récents de RUSICKA et COLL 1973 (22) et ceux de MOODY et COLL 1978 (18) conduisent à un nouveau produit très performant le Bis di-4 (1.1.3.3) tétraméthyl butyl) phenyl phosphate, présentant un très bon comportement vis à vis du pH (4,9 à 9) et une extraordinaire spécificité pour le calcium vis à vis du Sodium, du potassium et du magnésium. Ce produit se prête très bien à son inclusion dans une membrane de PVC, avec une bonne durée de vie.

Avec ce produit, on a, à sa disposition, un outil précieux, d'autant que sa synthèse est relativement aisée. C'est ce produit que nous utiliserons dans nos travaux.

CARACTERISTIQUES DES ELECTRODES CONSTRUITES AVEC t.HDOFP

Détection limite pour Ca^{2+}	$2,8 \cdot 10^{-5}$
Pente, par décade	30 mV
Temps de réponse (10^{-3} M)	20 secondes à pH
Dérive à long terme	1 mV
pH pour des solutions 10^{-2} M de Ca	4,7 à 10
Coefficient de sélectivité $K_{\text{Ca.B}}^{\text{Pot}}$	
Na	$2,4 \cdot 10^{-3}$
K	$2,6 \cdot 10^{-3}$
Mg	$1,6 \cdot 10^{-2}$

Les produits employés ayant souvent des noms compliqués, les abréviations suivantes sont utilisées pour désigner ces différents produits.

- HOFP = di - (n - octyl) phényl phosphate
- t. HOFP = di - 4 - (1.1.3.3. tétraméthylbutyl) phényl phosphate
- DOPP = di (n - octyl) phénylphosphonate
- DPP = didécylphosphate

FABRICATION DU REACTIF DE L'ELECTRODE Ca

Le produit synthétisé est connu sous l'abréviation Ca.t.HOFP

- Les réactifs nécessaires (les principaux)

- Pyridine pur, PROLABO réf. 27.199.23
- Phosphore oxychlorure, PROLABO réf. 29.769.15
- 4 tert-octylphenol, FLUKA réf. 75 070
- ou
- octylphenyl acid phosphate réf 2160 de PFALTZ et BAUER
- Dioctylphenylphosphonate réf. 272 960 - INTERCHIM, Montluçon BP 15
- Chlorure de polyvinyl BP, Bréon 5 110/10

Les autres produits plus courants sont choisis parmi les produits purs pour analyse.

...

PREPARATIONS PRELIMINAIRES

Ether anhydre

Chauffer à l'étuve à 110°, pendant 24 h. du sulfate sodique anhydre (réf. PROLABO 28-114-29) refroidir en dessiccateur, en disposer une couche de 5 cm d'épaisseur dans un buchner Ø 10 cm, faire passer l'éther, recueillir le liquide anhydre dans un flacon bouché.

Solution saturée d'hydroxyde de calcium

Mettre un excès d'hydroxyde de calcium pur dans un litre d'eau distillée bouillie, bien bouché, mettre en agitateur 24 h. puis laisser éclaircir par décantation.

Matériel

L'installation principale est constituée par un montage (fig 1) pour réaction sous réfrigérant à reflux. Le système devra être très efficace, le réfrigérant sera alimenté en circuit fermé avec une pompe à circulation puisant de l'eau glacée. Le haut du réfrigérant doit être muni d'un piège à humidité à chlorure de calcium en grains.

L'ensemble de cette verrerie doit être assemblé en rodage 29/32. Un chauffe-ballon d'un litre recevra une capsule pour faire bain-marie pouvant recevoir un ballon à fond rond de 500 ml. Il doit être possible de contrôler aisément les températures. La manipulation se fera sous hotte ventilée.

D'autre part, il sera nécessaire de disposer d'un ensemble d'évaporation rotatif sous vide (vide d'une pompe à eau) les concentrations ne pouvant pas se faire à température élevée.

Synthèse de : di 4 (1,1,3,3 tétraméthyl butyl) phényl phosphorique acide

Selon : CRAGGS, DELDUCA, KEIL, KEY, MOODY et THOMAS
J. INORG NUCL CHEM. Vol 40 (1978) pages 1483-1487

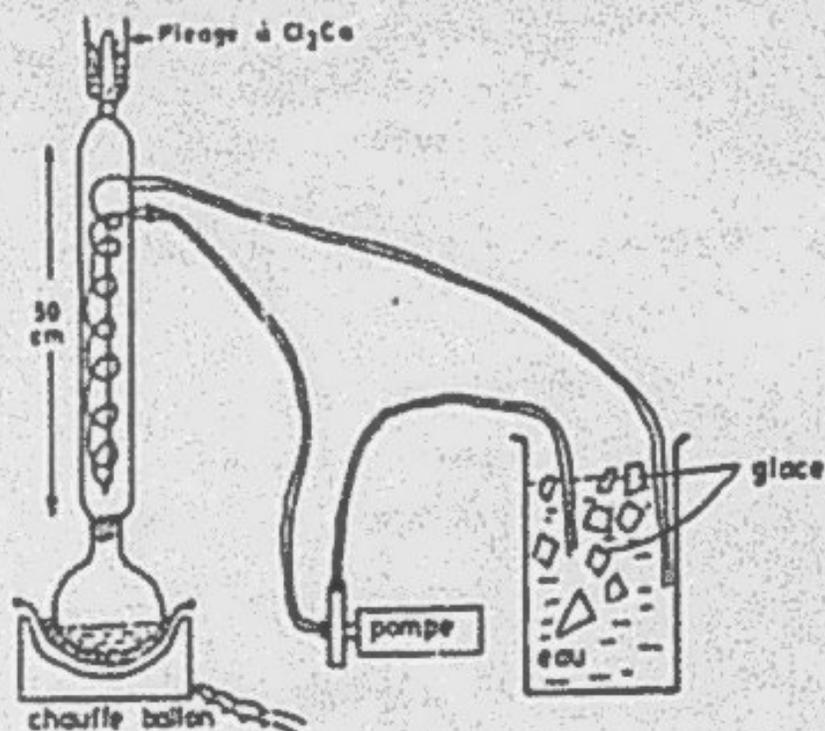


Fig. 1

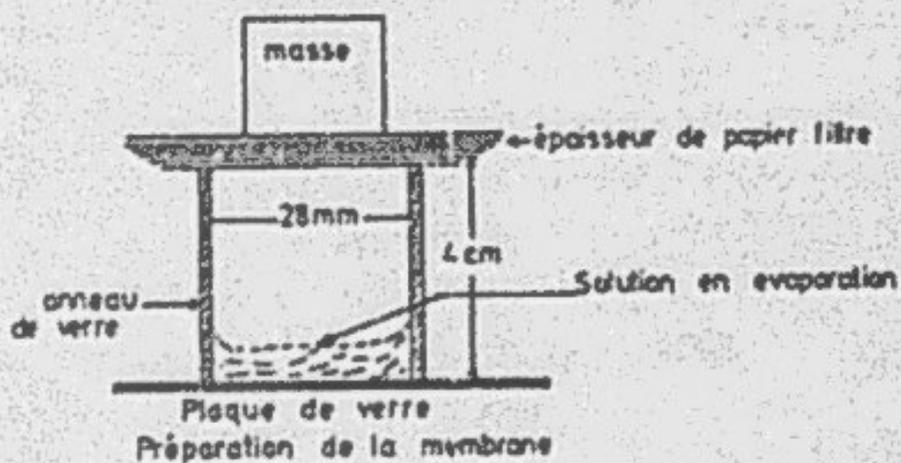
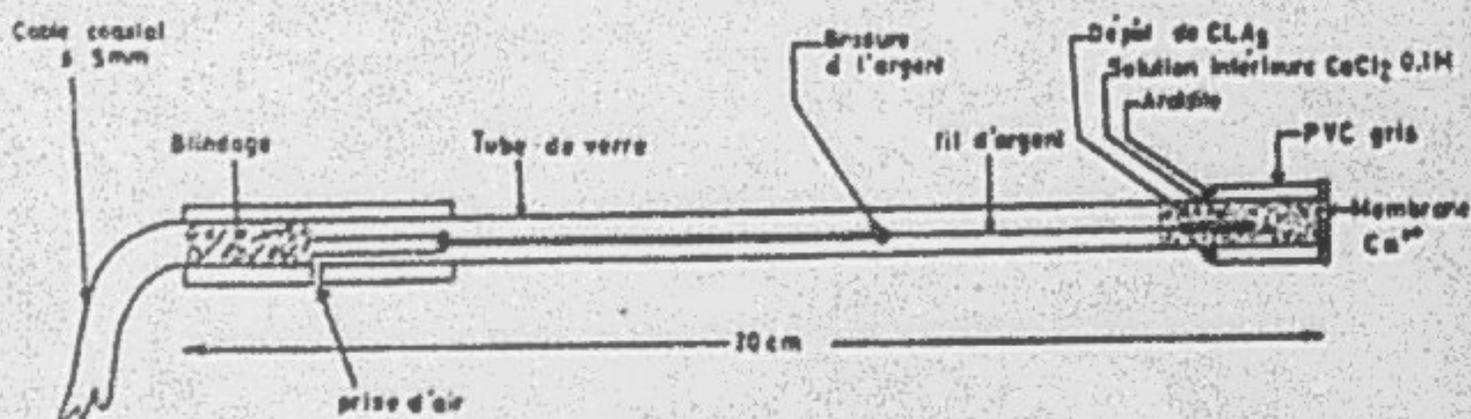


Fig. 2



Electrode sensible au Ca^{++}

Fig. 3

Afin de rendre les manipulations plus aisées, nous avons choisi des proportions de réactifs ne conduisant pas à des opérations difficiles de manèment.

mettre les réactifs directement dans le ballon de 500 cm³ (rodage 29/32) qui va servir aux réactions.

- commencer par 50 cm³ d'éther anhydre.
- puis 18,6 cm³ de pyridine, soit l'équivalent de 13,2 g
- puis 4,7 cm³ d'oxychlorure de phosphore, (équivalent de 7,8 g)

Bien mélanger

à part, dans un bécber, peser 20,6 g de 4-tert octylphénol avec 50 cm³ d'éther anhydre, bien dissoudre.

- verser, doucement, presque goutte à goutte ce mélange dans le ballon contenant les autres réactifs, agiter.

Ensuite, ajuster le ballon contenant tous les réactifs, au réfrigérant à reflux, désarrêter le refroidissement avec de l'eau glacée. Vérifier que le piège à humidité est garni (sommet de la colonne), mettre en place le ballon dans le bain marie, le chauffage est commencé jusqu'à ébullition de l'éther (34-35°) régler le chauffage et maintenir 2 heures.

Puis laisser refroidir.

- Ajouter goutte à goutte dans le ballon 5 cm³ d'eau distillée, faire cette opération très progressivement une petite réaction s'enorce.
- ajouter 20 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique 12 N
- agiter pour avoir un mélange homogène.
- transvaser en ampoule à décantation de 500 cm³
- lever deux fois la couche étherée avec 100 cm³ d'eau, la séparation est difficile après le 2^{ème} lavage, une émulsion se forme qui peut demander une nuit pour une bonne séparation.

...

- recueillir la solution étherée, évaporer sous vide avec un très faible chauffage, il reste un résidu huileux épais et jaunâtre.

- reprendre dans le ballon avec 40 cm³ de méthanol

- ajouter doucement 12 g de chlorure de calcium pur et 4 g de soude pure et tout de suite 300 cm³ d'eau distillée, bien agiter continuellement, vérifier le pH qui doit toujours être supérieur à 10, dans le cas contraire, ajouter un peu de soude.

Continuer à agiter pendant plusieurs minutes, il se forme un précipité abondant.

- filtrer sous vide en utilisant un buchner large

- laver sur filtre avec du méthanol, à trois reprises, puis 3 fois avec de l'eau distillée.

- le précipité essoré est transvasé dans un becher de 500 cm³, ajouter 200 cm³ d'acide chlorhydrique 6 N, bien remuer pour dissoudre complètement, puis ajouter 100 cm³ d'éther, transvaser le mélange dans une ampoule à décantation, agiter vigoureusement, séparer la couche étherée.

- laver cette couche étherée avec 2 fois 50 cm³ d'eau distillée

- faire passer la couche étherée lavée sur une couche de sulfate de sodium anhydre, pour deshydrater cette solution, laver 2 fois la couche avec 20 cm³ d'éther anhydre, réunir les extraits étherés dans un ballon, évaporer sous vide, à faible température, il reste un résidu huileux qui est un mélange de mono et diester de t. HDOPP.

- faire un test avec une goutte de ce produit par chromatographie en couche mince (voir la technique à la fin)

- le résidu huileux est repris par 40 cm³ de méthanol, le tout transvasé dans un ballon de 2 litres pouvant être facilement bouché, ajouter alors progressivement un large excès de solution saturée claire d'hydroxyde de calcium (minimum 500 cm³) laisser bien former le précipité, filtrer sous vide modéré, laver sur filtre à trois reprises avec du méthanol et de l'eau distillée.

recueillir le précipité, le sécher sous vide à 50°.

On recueille en général 10 - 12 g de produit.

Séparation du mono et diester

Le produit sec va être reconverti en acides libres en le reprenant par 200 cm³ d'acide chlorhydrique 6 M et 100 cm³ d'éther, transvaser en ampoule à décantation, bien agiter, séparer la couche étherée, laver la couche étherée 2 fois avec 50 cm³ d'eau distillée (comme précédemment les séparations peuvent être difficiles, attendre).

- séparer la couche étherée lavée, la faire passer sur une couche de sulfate de sodium anhydre.

- évaporer sous vide à basse température.

Le résidu huileux est repris par 100 cm³ de benzène et transvaser dans une ampoule à décantation.

- extraire 10 fois avec des fractions successives de 50 cm³ d'éthylène glycolle pur, cette opération est longue, les séparations étant difficiles.

- la couche benzénique épuisée est lavée 2 fois avec de l'eau distillée, transvasée en ballon et évaporer sous vide à basse température.

- le résidu huileux obtenu est repris par 40 cm³ de méthanol (recueillir 1 cm³ de ce liquide pour test chromatographie en couche mince).

- transvaser la solution de méthanol dans un grand ballon de 2 litres, ajouter un minimum de 800 cm³ de solution claire d'hydroxyde de calcium saturée, il ne faut pas hésiter à ajouter large excès pour que le précipité se forme bien.

- recueillir en filtrant sur buchner avec vide modéré.

- rincer 3 fois sur filtre avec du méthanol et 3 fois avec de l'eau, sécher sous vide à 50°.

Le produit recueilli représente le diester actif, on peut espérer 7 g si il n'y a pas eu trop de pertes.

Contrôle de la synthèse

- chromatographie en couche mince

Utiliser des plaques de Kieselgur (granulo 250 μ) en bandes de 5 cm de large.

le liquide d'éluion est un mélange Benzène-acide acétique (9 : 1)

le révélateur une solution fraîchement préparée de chlorure stanneux (à l'état presque de trace) dans un mélange acétone, acide chlorhydrique, eau (5 : 1 : 4)

le réactif est une solution à 5 % de molybdate d'ammonium dans l'acide sulfurique à 30 %

le développement, plusieurs heures, se fait dans une cuve verticale.

- après éluion, traiter par les réactifs.

- le 1er prélèvement va donner 2 taches bleues à Rf 0,48 et Rf 0,81 correspondant aux 2 esters.

- le 2ème prélèvement donnera une tache à Rf 0,81 et peut-être une légère à Rf 0,48, si la séparation du mono ester n'a pas été complète.

- Analyse C.H.N

Le produit sera analysé avec un appareil donnant les proportions de C.H.N

Pour un produit de formule théorique brute $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4)_2 \text{PO}(\text{O}^-)_2$ on a 68 % de carbone, 5,9 % de phosphore, 3,5 % de calcium

Le produit synthétisé selon la méthode décrite a donné 67,2 % de C.

REALISATION DE L'ELECTRODE

- Préparation de la membrane (fig 2)

Selon le principe imaginé par GRIFFITHS, MOODY et THOMAS et décrit dans la revue Analyst de 1972 (7) et CRAGGS, MOODY et THOMAS en 1974 (5)

On utilise un anneau de verre de diamètre intérieur 25 mm, hauteur 4 cm dont les bords sont très soigneusement rodés. Cet anneau sera posé sur une glace bien plane.

- préparer dans un petit bœcher le mélange suivant : 5 cm³ de tétrahydrofurane, ajouter en agitant régulièrement, 0,170 de chlorure de polyvinyl Brœn 110 (marque BP) après dissolution 0,320 g de di-n-octylphénylphosphonate et 0,033 g de Ca-t-HDOPP, bien agiter la dissolution peut être lente, attendre d'avoir un

...

liquide parfaitement clair. Verser ce mélange dans l'anneau de verre, recouvrir avec une bonne épaisseur de papier filtre et une plaque de verre pressant le tout.

- laisser évaporer lentement 24 heures.
- ensuite décoller la membrane, ce qui se fait facilement, celle-ci doit être parfaitement transparente et élastique, la conserver dans un bocal de verre fermé, avec une membrane de cette dimension, nous faisons 4 électrodes.

- Préparation du corps de l'électrode (fig 3)

Fait en utilisant un tube de verre de 20 cm³ de long et 6 mm de ϕ terminé par un embout de PVC gris dimension 6 x 13 mm, collé avec de l'araldite ; à l'autre extrémité un morceau de tube PVC servira de gaine-support au câble coaxial.

L'électrode interne sera faite à partir d'un fil d'argent sur lequel on a fait un dépôt de chlorure d'argent obtenu par électrolyse dans une solution d'acide chlorhydrique 0,1 N avec un courant de 4 mA - 2 Volts pendant 20 minutes, bien rincer et conserver dans un flacon avec de l'eau distillée saturée par du chlorure d'argent.

Le fil d'argent ainsi préparé sera soudé directement à l'âme d'un câble coaxial de ϕ 5 mm.

La membrane fabriquée avec l'anneau sera coupée en 4 cadrants, chacun susceptible de couvrir la surface du tube PVC. La tranche du tube PVC sera abondamment recouverte d'une solution de PVC (Bréon 110 à 30 mg/cm³ dans le tétrahydrofurane) le morceau de membrane sera posé et collé par ce mélange, laisser sécher 24 heures.

Remplir l'extrémité du tube clos par la membrane avec quelques centimètres cubes de solution 0,1 M de chlorure de calcium, bien prendre soin qu'aucune bulle ne soit emprisonnée. Introduire le fil d'argent et régler la position de telle façon que la partie où il y a le dépôt de ClAg soit immergée.

...

L'électrode ainsi fabriquée peut être conservée suspendue dans une chambre saturée de l'humidité produite par une solution référence (47).

Remarque

Le problème posé par la référence interne est de grande importance, la manque de stabilité provient souvent de ce paramètre, il faut donc y apporter beaucoup d'attention, aussi depuis quelques temps, on s'oriente vers des contacts solides, suppriment la solution intérieure, ainsi un mélange de poudres de graphite et de téflon, directement au contact de la membrane le fil d'argent appuyé sur ce mélange (10).

Etalonnage de l'électrode

L'électrode de référence (G - H - 48 - A - B)

Elément très important de la chaîne de mesure, de sa stabilité dépendra la constance et la reproductibilité des mesures, elle devra être soigneusement choisie et utilisée.

Ne pas perdre de vue que l'électrode de référence peut être le siège de phénomènes, notamment au niveau du potentiel de jonction, qui peuvent être reportés comme venant de l'électrode de mesure (présence de certains colloïdes (56)

L'électrode que nous utilisons est du type Calomel/KCl saturé, avec très fin poreux d'amiante.

Potentieux de l'électrode Calomel/KCl en fonction de la température
(les potentiels sont exprimés par rapport à l'électrode H²)

°C	KCL	0,1 N	Saturé
18 °		+ 338 m V	+ 250,9 m V
20		+ 337,8	+ 248,8
25		+ 337,1	+ 245,8
30			+ 241,1
40			+ 234,3
50			+ 227,2
60			+ 219,9

Préparation des gammes étalon

La zone de concentration que nous avons choisie s'étend de 0 à 10 $\text{m}\ell/\text{l}$ d'ions Ca^{2+} . Les solutions seront faites à partir de chlorure de calcium pur ou mieux de nitrate de calcium, la dissolution se faisant dans un milieu tamponné en pH et en force ionique, soit avec le trihydroxyacétoéthane 0,2 M dans HCl 0,1N, le pH est de 8,3 et la force ionique 0,1 M (à 25°) (A).

Les courbes ont été établies avec un produit synthétisé début avril 1981 et inclus dans une membrane selon la technique décrite plus haut.

dates	14	15	18	
m ℓ /l	05	05	05	
1	- 55,1 mV	- 54,5 mV	- 54,2 mV	Valeur de départ : tampon et eau distillée - 129 mV
2	- 46,7		- 45,4	
4	- 37,6		- 36,7	
6	- 32,7		- 31,7	
8	- 29,4		- 28,2	
10	- 26,3	- 26,3	- 25,4	

Courbe C graphique 1

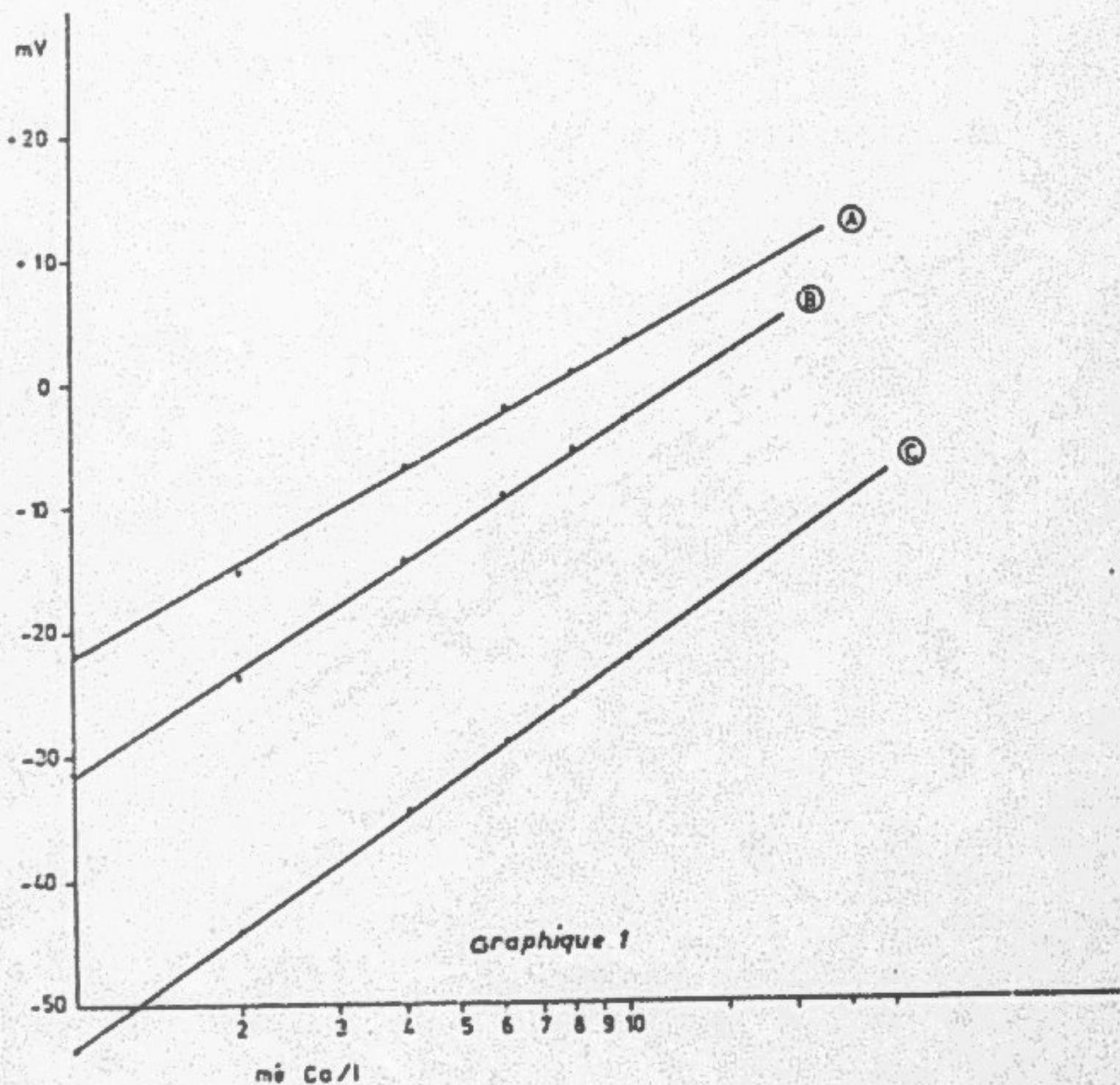
La stabilisation des mesures est très rapide, quelques dizaines de secondes. Un autre étalonnage a été fait en milieu eau distillée seule :

Jours	28	30	14	
m ℓ /l	04	04	05	
1	- 47,3 mV	- 47,9 mV	- 48,2 mV	
2	- 40,5	- 39,7		
4	- 32,7	- 32,2	- 32,6	
6	- 28,2	- 27,3	- 28	
8	- 25,6	- 24,6		
10	- 23,2	- 22,3	- 23,6	

Courbe A graphique 1

Électrode Ca (membrane du 20-7-81)

- (A) Gamme étalon dans l'eau distillé
pH 4,5 K = 25 mV
- (B) Gamme dans solution triéthanolamine 1M + 20 cc HCl pur
pH 8,4 K = 30 mV
- (C) Gamme dans tampon trihydroxyméthyl aminométhane 0,4M dans HCl 0,1 M
employé au 1/2 avec de l'eau
pH 8,2 K = 28,1 mV



Courbe donnée par l'électrode Ca
préparation Avril 1981

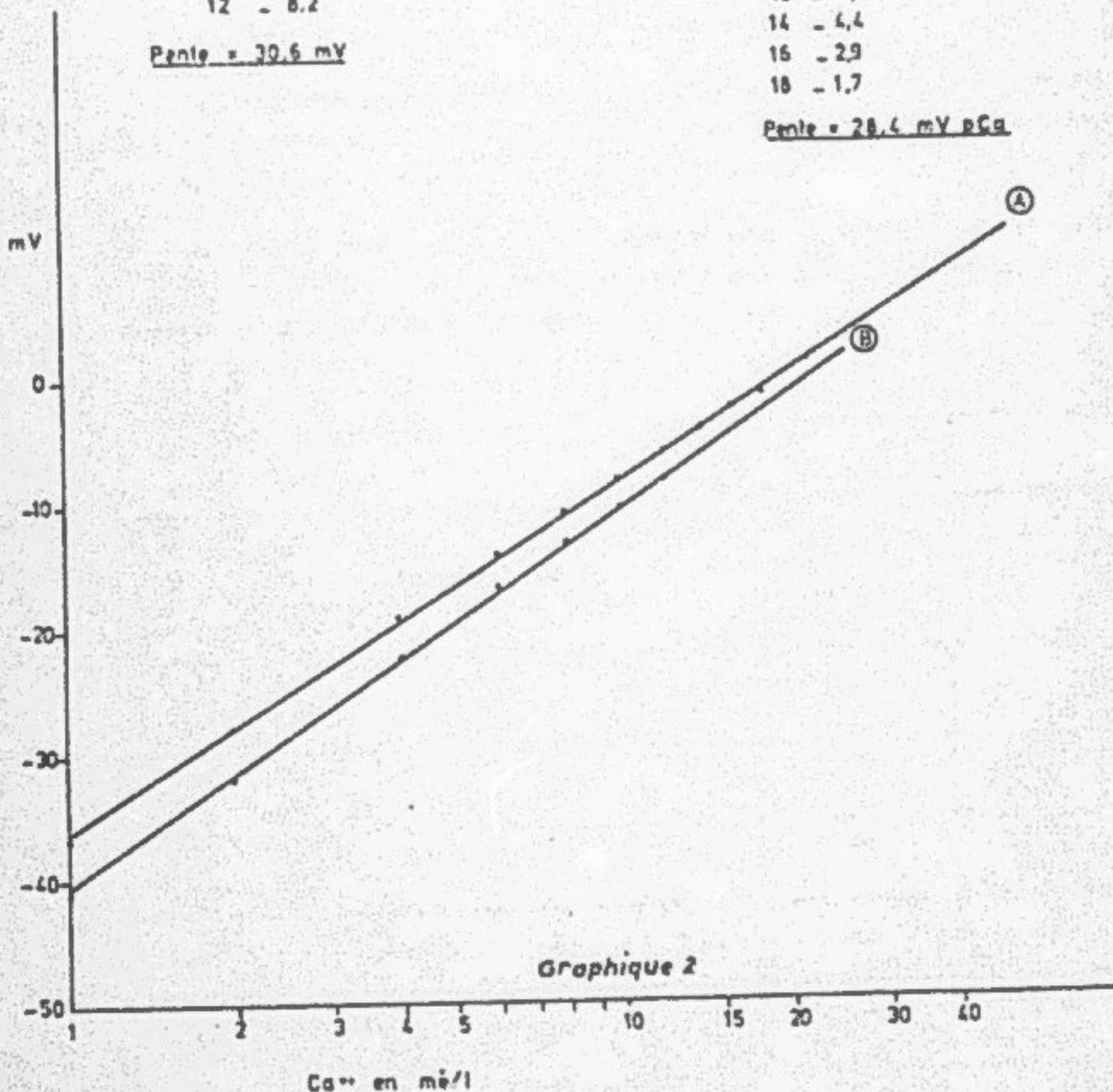
Milieu : 10cc. solution triéthanolamine (1M année à
pH 8,4 avec 20cc HCl pur) complété à 40 cm³

Ⓟ	1	- 41,1 mV
	2	- 32,2
mé/l	4	- 22,2
	6	- 16,9
	8	- 13,2
	10	- 10,5
	12	- 8,2

Pente = 30,6 mV

	0 Ca ⁺⁺	- 76,8 mV
Points :	1	- 36,7 mV
	2	- 28
ⓐ	4	- 19
	6	- 14
	8	- 10,9
mé/l	10	- 8,3
	12	- 6,2
	14	- 4,4
	16	- 2,9
	18	- 1,7

Pente = 28,4 mV pCa



le temps d'équilibrage est un peu plus long qu'en milieu tamponné mais la stabilité est très bonne, la pente un peu plus faible 25 mV/pCa.
 Une courbe d'étalonnage a été faite également avec une solution de Triéthanolamine à pH 8,4 (triéth. 1 M + 20 cc HCl) Courbe B, graphique 1, c'est dans ce tampon que la pente est la plus forte, 30 mV/pCa.

Remarque

Pour la détermination des courbes étalon, nous n'avons pas cherché à maintenir une température rigoureusement constante, il s'agissait dans ce travail de dégager les grandes lignes du comportement de cette électrode.

Comportement vis à vis des interférences principales.

Les électrodes construites étant principalement destinées à suivre des eaux d'irrigation et de drainage et à être mises dans des sols, les ions les plus rencontrés sont le sodium, le potassium, le magnésium.

Les essais sont faits en milieu tamponné pour la force ionique et le pH (Tris 0,2 M + HCl 0,1 N). Le sodium est amené sous forme de solution de chlorure, de même que le potassium et le magnésium.

Na		K		Mg		
Ca ⁺⁺ mé/l réels	Na ⁺ mé/l présents	Ca ⁺⁺ trouvés	K ⁺ mé/l présents	Ca ⁺⁺ trouvés	Mg ⁺⁺ mé/l présents	Ca ⁺⁺ trouvés
3,64	20	3,60	20	3,60	+ 20	3,70
3,32	40	3,30	40	3,20	40	3,30
3,08	60	3,08	60	2,90	60	3,05
2,84	80	2,80	80	2,70	80	2,80
2,68	100	2,60	100	2,55	100	2,55

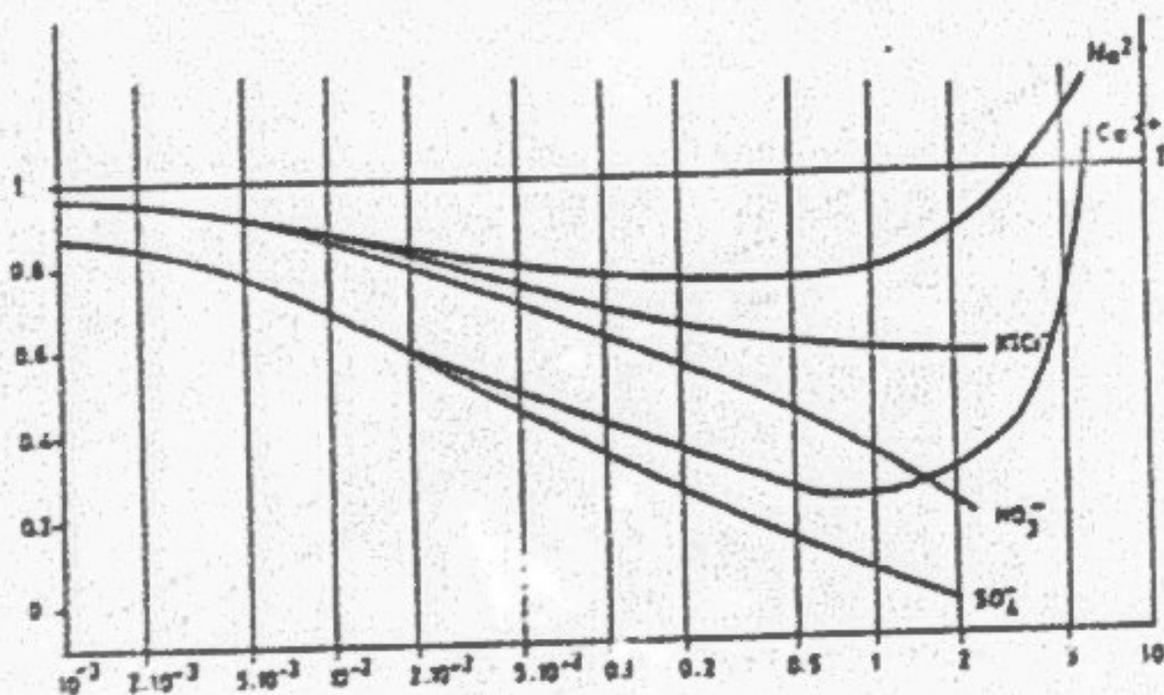
...

Dans tous les cas, la stabilité est obtenue dans un temps inférieur à la minute. Les quantités d'ions interférents s'additionnent, ainsi dans la 5^{ème} solution il y a pour 2,68 m μ /l d'ion Ca présent, 100 m μ /l de Na, 100 m μ /l de K et 100 m μ /l de Mg, soit sensiblement 50 fois plus. Les résultats montrent la remarquable sélectivité pour le calcium de cette électrode.

APPLICATION DE L'ELECTRODE Ca

- dans les eaux et les solutions d'extraits de sols.

Ces deux types de solutions sont caractérisés par la grande diversité de leur composition, et par conséquent des forces ioniques, c'est là le grand problème posé dans l'emploi des électrodes ioniques qui sont détectrices de l'activité. Or est peu habitué à manier cette information, certes de grande valeur, mais qui prend surtout son sens en la confrontant à la concentration totale de l'élément. Ceci est d'autant plus important que dans le cas du calcium, les différentes formes des composés sont plus sensibles que d'autres éléments à la force ionique.



Courbes des coefficients d'activité de quelques ions en fonction de la force ionique

Électrode Ca (du 20_7_81, produit de fevrier 81)

Utilisation avec tampon de complexation selon Hulanicki et Trojanowicz

caq - tampon 1:1 pH du tampon 8,5

Electrode consommé dans solution Ca 10^{-2} et Na 10^{-1}

Points de gamme

0 calcium -69 mV²

1 me/l 40,8 mV

2 = 33,6

4 = 25,6

6 = 21

8 = 18,2

10 = 16

12 = 14,3

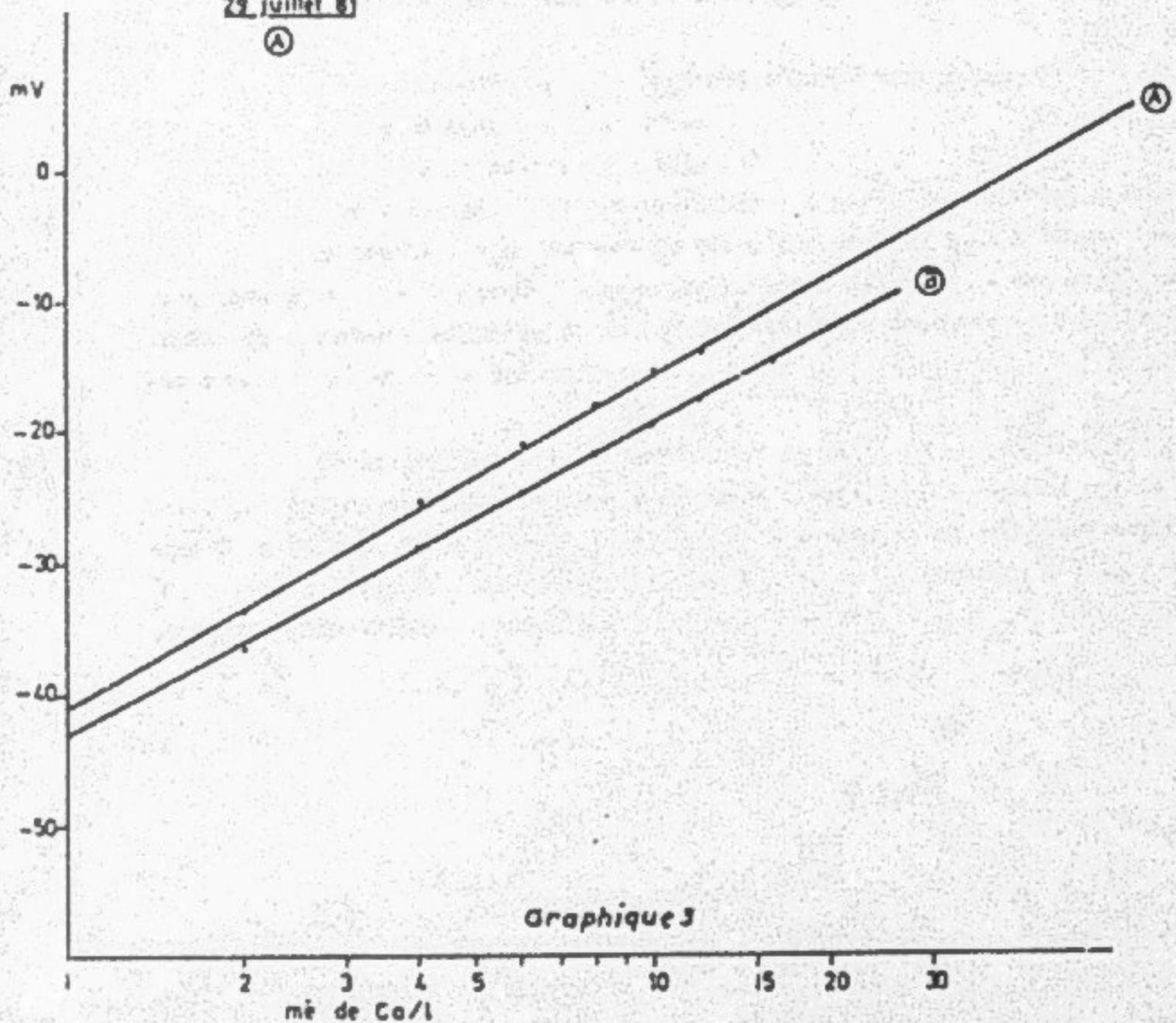
Pente 24,8 mV

(B) Courbe faite avec une autre fabrication de membrane de même origine, fabriqué en janvier 1981

21 août 1981

29 juillet 81

(A)



Pour surmonter cette difficulté, un progrès important a été fait avec l'emploi de la technique préconisée par HULANICKI et TROJANOWICZ, dite de "complexation constante" (32) qui donne d'excellents résultats si l'on se maintient dans la zone 1 à 40 $\text{m}\ell/\text{l}$ de Ca^{2+} . Selon ce procédé, on obtient aisément la valeur du calcium total, ainsi l'emploi de l'électrode permet d'exprimer deux valeurs pour une solution : le calcium "actif" et le calcium total.

Détail de la Technique employée

Composition du tampon de complexation constante.

40,4 g de nitrate de potassium

3,6 g de sel de sodium de l'acide iminodiacétique

On peut utiliser de l'acide iminodiacétique, 2,66 g, mais il faut ajouter 0,5 de NaOH.

160 cm^3 d'acétyl acétone en solution 0,5 M (8,25 cm^3 d'acétylacétone pur)

2 cm^3 d'ammoniaque 10 M (1,8 cm^3 d'ammoniaque pur concentré)

1,07 g de chlorure d'ammonium
dissoudre et compléter à 1000 cm^3 .

Pour l'emploi, 1 partie de tampon + 1 partie de solution à doser.

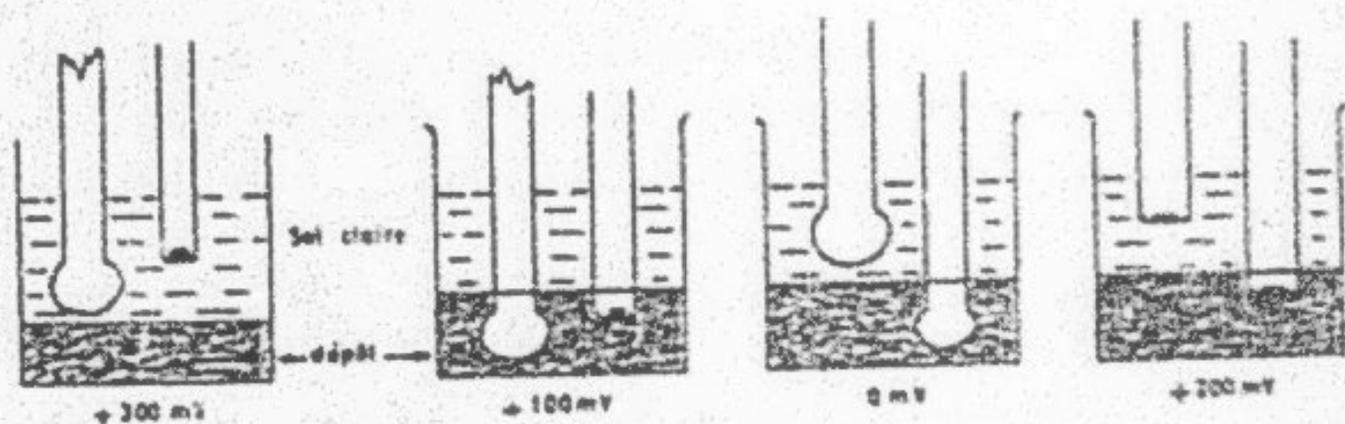
La courbe étalon donnera au mieux des valeurs de 1 à 16 $\text{m}\ell/\text{l}$ de Ca, elle sera établie en ajoutant, à un mélange tampon-eau (1 : 1) des quantités croissantes de solution concentrée d'ion calcium (solution concentrée de manière à ne pas trop faire varier le volume total).

Si les courbes ont un coefficient de pente un peu inférieur à l'habituel, par contre ce tampon confère une grande stabilité aux mesures ; mise en équilibre dans un temps souvent inférieur à la minute, avec des fluctuations de $\pm 0,1$ mV en 2 minutes. D'autre part la sensibilité de l'électrode à l'agitation disparaît complètement. (Graphique 3 Courbes A et B)

...

Sur les extraits de sols.

Pour une mesure de la salure contenue dans les sols, la méthode suivante est largement utilisée : à une partie de terre, séchée à l'air, broyée et tamisée à 2 mm, on ajoute 2 parties d'eau distillée, agitation 1 heure, repos 1 heure, puis mesure, soit sur la suspension éclaircie après dépôt, soit après centrifugation. Il est important que l'électrode de référence ne se trouve pas dans la suspension, pour éviter le phénomène, signalé par différents auteurs et connu sous le nom (51 - 52 - 53) : "effet de suspension" dans ce cas, les mesures peuvent être très éloignées de la réalité par le fait que les charges des colloïdes du sol ralentissent les vitesses de transport des ions K^+ provenant de l'électrode de référence (c|K) et modifiant le potentiel de diffusion, le même phénomène est signalé dans les mesures de pH et peut provoquer des différences de 1 à 2 unités (A).



"Effet de suspension"
Sol dans l'eau distillée
(D'après R. Bates)

Ce phénomène affecte de même les mesures faites avec une électrode sensible aux ions sodium.

Cet effet a tendance à décroître avec l'abaissement de la concentration de la solution saline du pont de liaison de l'électrode référence, il peut être nécessaire dans des montages de déterminer la concentration conduisant au moins fort potentiel.

Une technique possible permet de tourner cette difficulté, c'est en employant 2 électrodes indicatrices et un double amplificateur différentiel.

Les mesures faites en prenant les précautions énoncées plus haut, vont permettre en rapportant les chiffres sur une courbe étalon effectuée dans de l'eau, de connaître le calcium "actif".

Cette mesure n'est pas absolument valable, les forces ioniques étant un peu différentes, pour une meilleure précision il faudrait établir une courbe étalon dans une solution de Ca-Na de conductivité voisine de l'échantillon.

Ensuite, le calcium total sera obtenu en faisant une mesure sur un mélange 1 : 1, échantillon-tampon.

Tableau des résultats sur des échantillons sols salés légèrement gypseux de Tunisie, méthode extraction sol-eau, 1/2.

Echantillon	(1) Résultats Analyse Classique mé ^o	(2) Résultats Mesure Ca "actif" mé %	(3) Mesure Ca Total mé %	(4) % Actif Total
A = 5,65 mmhos	<u>3,4</u>	2,2	<u>4,3</u>	51
B = 18 mmhos	<u>15,3</u>	6,4	15,1	42,4
C = 16 mmhos	<u>6,6</u>	2	<u>5,9</u>	33,9
D = 20 mmhos	<u>7,4</u>	2,6	<u>7,1</u>	36,6

doivent être comparables les chiffres des colonnes 1 et 3, on peut voir que sauf pour l'échantillon 1, les chiffres sont de même ordre.

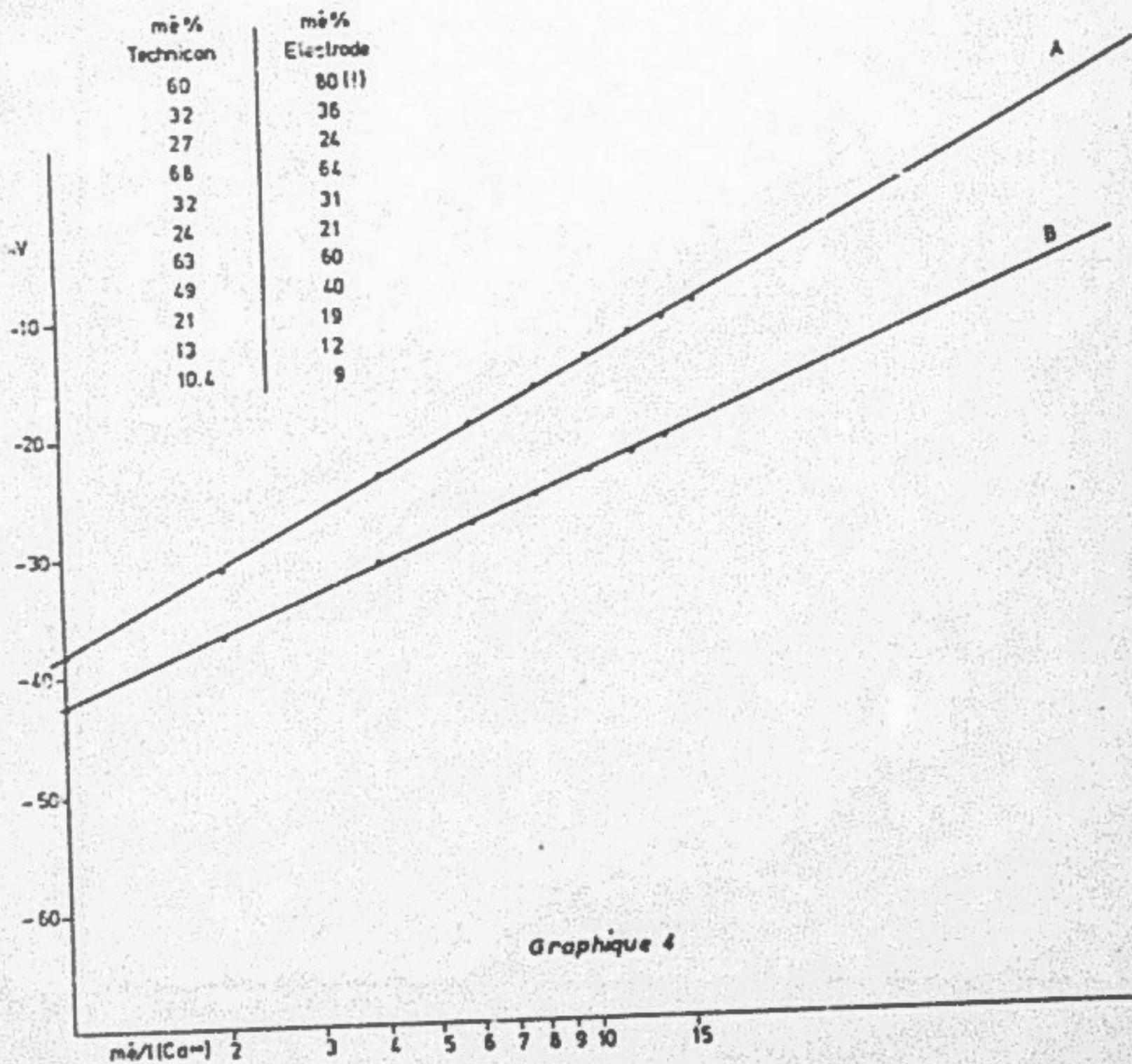
...

Gammes faites avec membrane fabriquée le 20.07.81

A = Dans milieu complexation constante, rapport 1-1 eau.CCB K = 24mV

B = Dans milieu NO_3K et complexation constante 1:1 K = 19mV

Application dosage de Ca en milieu NO_3K (Dosage des capacités d'échange, méthode BONDY-ORSTOM)

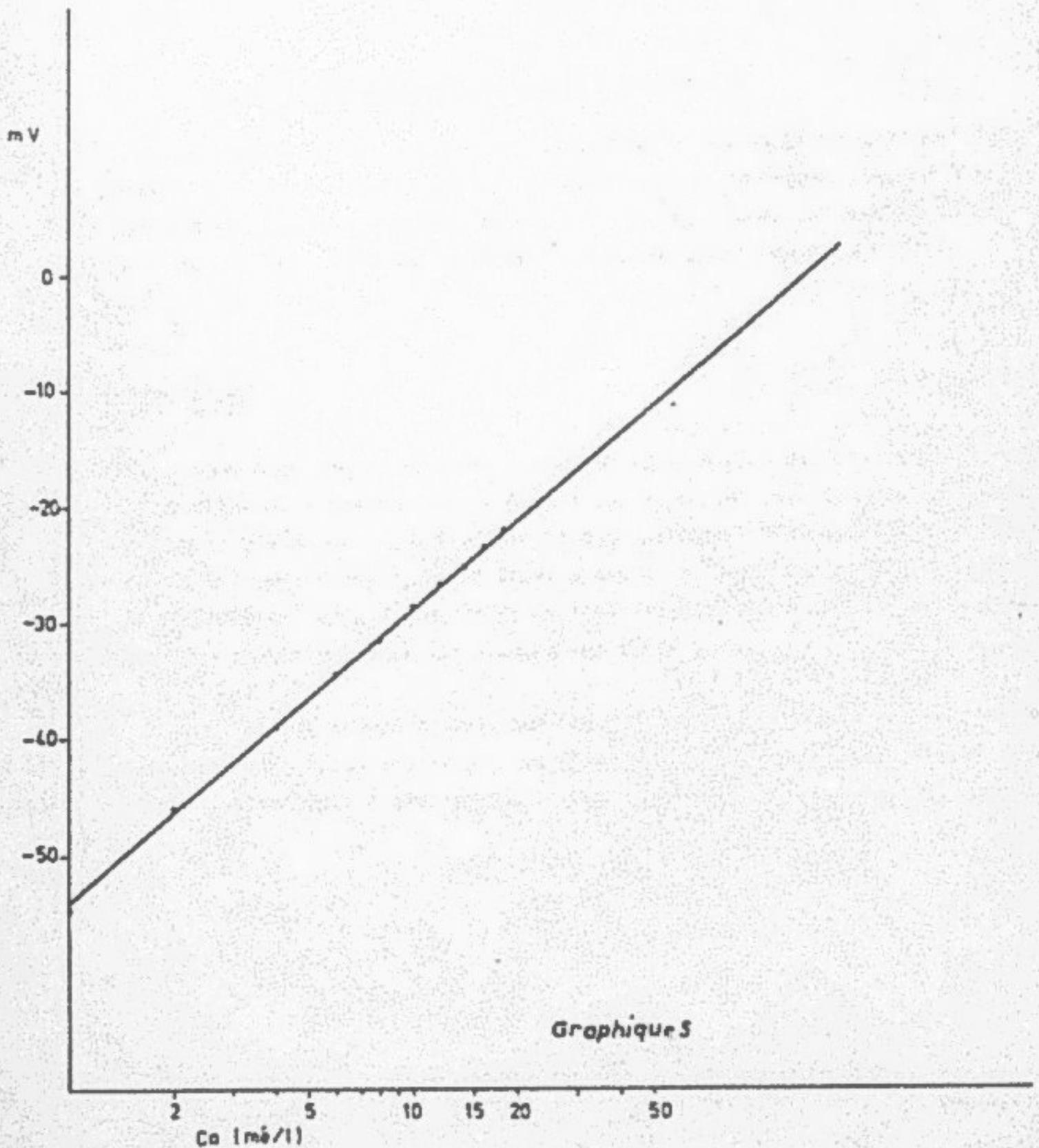


Courbe avec électrode sensible au calcium

Utilisation en milieu d'acétate d'ammonium
normal (percolation des bases échangeables)

Application au dosage de Ca échangeable et tampon complexation constante!!!

pende $K = 26 \text{ mV}$



Essais de mesure des "Capacité" d'Echange (Graphique 4)

Les mesures sont faites sur les solutions de percolation des terres avec du Nitrate de Potassium $\text{NO}_3\text{K} - \text{N}$, selon la méthode CROTON-BONDY. Les résultats sont lus sur une courbe d'étalonnage faite dans le même milieu en utilisant le mélange de complexation constante dans le rapport 1 : 1.

Cette courbe a une pente assez faible, 19 mV, mais est régulière. Les chiffres sont comparés à ceux obtenus à l'autoanalyseur TECHNICON, les valeurs sont du même ordre et laissent espérer une utilisation de cette technique très rapide.

Essais de mesure du calcium échangeable (Graphique 5)

Les mesures sont faites sur la solution de percolation, écôtate d'ammonium NH_4 à pH 8,2, en utilisant le mélange de complexation constante, rapport 1 : 1, la pente de la courbe est bonne, 26 mV, et très régulière. Les valeurs obtenues dans ce cas laissent aussi espérer l'emploi de cette technique.

CONCLUSIONS

Nous nous sommes attachés à décrire avec le plus de détails souhaitables la synthèse du réactif étant la base d'une électrode sensible aux ions calcium. Un modèle d'électrode a été construit pour permettre d'étudier les caractéristiques du produit actif, cette étude a mis en évidence des qualités remarquables de comportement dans le cas d'une utilisation dans des milieux complexes tels que ceux rencontrés dans les suspensions de sols.

Des essais d'applications ont été faits tant dans les eaux que dans les suspensions de sols, ces essais peu étendus étant vus comme des directions de travail qui restent à développer.

BIBLIOGRAPHIE PRINCIPALE

- (1) - CRAGGS, MOODY et THOMAS (1979) Analyst, vol. 104 pages 412-418.
évaluation de calcium ion sélective électrodes basé on Di (n-Alkylphenyl) Phosphate sensors and Their calibration with ion buffers.
- (2) - MOODY et THOMAS 1971 Laboratory practice Vol 20 n° 4 pages 307-311.
Fonctionnel potential and selectivity rating of selective sensitive membrane électrode.
- (3) - KEIL, MOODY et THOMAS 1978 Anal. Chim. Acta 96 pages 171-175.
An évaluation of PVC matrix membrane calcium-selective électrodes basé on nitrated (octylphenyl) phosphate sensors and phosphonate mediators.
- (4) - MOODY, THOMAS 1978 Laboratory Practice April pages 285-289.
Developments in coated-wire ion selective électrodes.
- (5) - CRAGGS-MOODY, THOMAS 1974 Journal of chemical éducation vol. 51 n° 8 pages 541-544.
PVC matrix membrane ion selective électrodes.
- (6) - BLOCH, SHATKAY et SAROFF 1967 Biophysical Journal vol 7 pages 865-877.
Fabrication and évaluation of membranes as specific électrodes for calcium ions.
- (7) - GRIFFITHS-MOODY et THOMAS 1972 Analyst vol. 97 pages 420-427.
An investigation of the optimum composition of polyvinylchloride matrix membranes use for selective calcium électrodes.
- (8) - MOODY, OKE et THOMAS 1970 Analyst Nov. vol. 95 pages 910-918.
A calcium-sensitive électrode based on a liquid ion exchanger in a polyvinylchloride matrix.
- (9) - CHRISTIANSEN, J.E BUSCH et KROGH 1976 Anal. chem. Vol. 48 n° 7 pages 105 & 1056
Successive déterminations of calcium and magnésium in drinking water by complexometric potentiometric digital titration to two equivalence points.
- (10) - HULANICKI et TRJANOMICZ 1976 Anal. chim. Acta 87 pages 411-417.
Calcium-selective électrodes With PVC membranes and solid internal contacts.
- (11) - THOMAS 1978 Laboratory practice - Octobre pages 857-861.
design of calcium ion selective électrodes.
- (11 Bis) ROSS. J. W Science N.Y 1967 - 156 page 1378.
- (12) - DUFF et STUART 1975 Talanta Vol. 22 pages 823-826.
The successive détermination of chloride, fluoride and sodium in single samples of orthophosphate minerals by means of ion-sensitive électrodes.
- (13) - CATTRAL, DREW HAMILTON 1975 Anal. chem. Acta 76 pages 269-277.
Some alkylphosphoric acid esters for use in coated-wire calcium-selective électrodes Part I réponse characteristics.
- (14) - CRAGGS, KEIL, MOODY et THOMAS 1975 Talanta Vol. 22 pages 907-910.
An évaluation of solvent mediators for ion selective électrode membranes based on calcium Bis (dialkylphosphate) sensors trapped in polyvinylchlorid matrices.

- (15) - O.F. SCHAFER 1976 Anal. Chim. Acta 87 pages 495-498.
The properties of polyvinylisotriyl ether as a matrix for ion selective electrodes.
- (16) - BROWN, J.P. PEMBERTON et OWEN 1976 Anal. Chim. Acta 85 pages 261-276.
A calcium-sensitive microelectrodes suitable for intracellular measurement for calcium (II) activity.
- (17) - CRAGGS, SELDUCA, KEIL, MOODY, THOMAS 1978 - J. INORG. nucl. chem. Vol. 40 pages 1943-1945. Preparation and properties of di-n-octyl (3-nitrophenyl) phosphonate and various di-n-alkylphenylphosphonates for use as ion selective electrode solvent mediators.
- (18) - MOODY, NASSORY et THOMAS 1978 Analyst Vol. 103 pages 68-71.
Calcium ion selective electrodes based on calcium bis di (p -1-1-3,3 tetramethyl butylphenyl) phosphates sensor and trialkyl phosphate mediators.
- (19) - CRAGGS, KEIL, MOODY et THOMAS 1975 J. Inorg; nucl. chem. Vol. 37 pages 577-578.
A modified preparative procedure for di-n-octylphenylphosphonate mediator used in calcium ion selective electrode membranes.
- (20) - GRIFFITHS, MOODY et THOMAS 1972 J. Inorg. nucl. chem, vol. 34 pages 3043-3048.
The preparation of mono and di-n-decylphosphates and di-n-octylphenyl phosphonate for use as selective calcium-sensitive electrode sensor materials.
- (21) - CRAGGS, SELDUCA, KEIL, KEY, MOODY et THOMAS 1978 J. Inorg, nucl. chem. vol. 40 pages 1483-1487. The preparation of mono and di- 4(n-octylphenyl) and - 4-(1, 1,3,3- tetraméthyl butylphenyl) phosphonic acids for use in PVC calcium ion selective electrodes.
- (22) - HUCZIKA, HANSEN et TJELL 1973 Anal. chim. Acta 67 pages 155-178.
The universal ion selective electrode - Part VI the calcium (II) electrode employing a new ion exchanger in a non porous membrane and solid-state reference system.
- (23) - EBDON, ELLIS et CORFIELD 1979 Analyst Vol. 104 pages 730-738.
Ion selective polymeric-membrane electrodes with immobilised ion-exchange sites.
- (24) - J. WALKER 1971 Anal. Chem. Vol. 43 n° 3 pages 89 A à 93 A.
Ion specific liquid ion exchanger microelectrodes.
- (25) - DOIRON et CHAMBERLAND 1973 Comm. In Soil science and plant analysis 4 (3) pages 205-209 Rapid determination of exchangeable calcium in soil with the calcium electrode.
- (26) - FLEET et RYAN 1974 Anal. chem. Vol. 46 n° 1 pages 12 à 15.
Investigation of the factors affecting the response time of a Calcium selective liquid membrane electrode.
- (27) - GRIMA and MICHAEL J.D. BRAND 1977 Clinical chemistry Vol. 23 n° 11 pages 2048-2054.
Activity and interference effects in measurement of ionized calcium with ion selective electrodes.
- (28) - SHATKAY 1967 Anal. Chem. Vol. 39 n° 10 pages 1056 à 1065.
Ion specific membranes as electrodes in determination of activity of calcium.
- (29) - FLEET et W. H O 1974 Anal. Chem. Vol. 46 n° 1 pages 9 à 11.
Gradient titration A novel approach to continuous monitoring using ion selective electrodes.

- (30) - EISENMAN 1968 Anal. Chem. Vol. 40 n° 2 pages 310 & 320.
Similarities and differences between liquid and solid ion exchangers and their usefulness as specific electrodes.
- (31) - WOOLSON, AXLEY et KEARNEY 1970. Soil Science Vol. 109 n° 5 pages 279-281.
Soil calcium determination using a calcium specific ion electrode.
- (32) - HULANICKI et TROJANOWICZ 1974 Anal. Chim. Acta 68 pages 155-160.
Direct potentiometric determination of calcium in waters with a constant complexation buffer.
- (33) - ULLA FIEDLER 1977. An. Chim. Acta 89 pages 111-118.
Influence of the dielectric constant of the medium on the selectivity of neutral carrier ligands in electrodes membranes.
- (34) - GAYACH-DAVICH 1979. J. electroanal. Chem. 97 pages 151-161.
Part. I zero current potential of commercial and modified electrodes.
- (35) - ULLA FIEDLER 1977. An. Chim. Acta 89 pages 101-109.
Optimization of a sodium ion selective electrode for use in serum measurements.
- (36) - GAYACH et DAVICH 1979; J. electroanal. Chem. 97 pages 163-170.
A study of the mechanism of response of liquid ion exchanger calcium selective electrodes.
Part. II conductimetric investigation of the ionic dissociation in liquid ion exchangeable.
- (37) - GAYACH-DAVICH et Coll 1979. J. electroanal. Chem. Pages 171-187.
A study of the mechanism of response of liquid ion exchanger calcium selective electrodes.
- (38) - HORVAI - TOTM et PUNGOR 1976. Anal. Chim. Acta pages 45-54.
A simple continuous method for calibration and measurement with ion selective electrodes.
- (39) - ARI IVASKA 1980 Talanta Vol. 27 pages 161 & 164.
Linear titration plots with ion selective electrodes.
- (40) - NACKI KAMO et KOBATAKE et TSUDA 1980. Talanta Vol. 27 pages 205-208.
Limits of detection and selectivity coefficients of a PVC based.
selective electrode.
- (41) - GRAN. 1952 International Congress on analytical chemistry Vol. 77 pages 661-671.
Determination of the equivalence point in potentiometric titrations Part II.
- (42) - BRAND et REDNITZ 1970 Analytical chem. Vol. 42 n° 6 pages 616 & 622.
- (43) - REDNITZ et KUGLER 1967. Analytical Chem. Vol. 39 n° 14 pages 1683-1688.
Transient phenomena at glass electrodes.
- (44) - CRAGGS, DOYLE, HASSAN, MOODY et THOMAS 1980.
PVC ion-selective electrodes based on calcium bis di-alkyl- and di(4-alkylphenyl) phosphates and mixed solvent mediators.
Talanta vol. 27 pages 277-280.

- (45) - CRAGGS, MOODY, THOMAS et BIRCH.
Détection limits of calcium ion selective electrodes in relation to legend-containing systems.
Conférence on Ion selective electrodes - Budapest 1977.
- (46) - HANSEN, J. RUZICKA et Coll.
Flow injection analysis for calcium in serum, water and waste waters by spectrophotometry and by ion selective electrode.
Analytica Chem. Acta 100 (1976) 151-165.
- (47) - DOUHERET G. Bull. Soc. Chim. de France 1966 page 3341.
- (48) - BADOZ-LAMBING. Bull. Soc. Chim. de France 1962 page 53.
- (49) - MOODY-NASSORY-THOMAS. Interference studies on PVC matrix membrane calcium ion selective electrode based on calcium Bis-di 4(1,1,3,3, tetrabutyl)phenyl phosphate as sensor and tri-n-pentyl phosphate as solvent mediator.
Talanta Vol. 26 pages 873-879 (1979).
- (50) - C.A BOWER. studies on the suspension effect with a sodium electrode
Soil science society Proceedings 1961 pages 18 à 21.
- (51) - PEECH - OLSEN et BOLT
The significance of potentiometric measurements in volving liquid junction in clay soil suspensions
Soil science society proceeding 1953 pages 214-222.
- (52) - KOVDA - MATEROVA et Coll.
Experiment in the use of ion selective electrodes in agrochemical soil investigations
soviet soil science. Vol 235, n° 1 1977. (traduit en anglais).

Livres :

- A - BATES. Determination of pH, John Wiley et sons 2e édition 1973 page 306
- B - IVES et JANG. Référence electrodes, Academic Press, New York 1961.
- C - P.L BAILEY. Analysis with ion selective electrodes.
HEYDEN 1976.
- D - R.C. THOMAS. Ion sensitive intracellular microelectrodes.
Academic Press 1978.
- E - G.J. MOODY et J.D.R. THOMAS. Selective ion sensitive electrodes.
PERRY Technical Library 1971 - England.
- F - DURST Ion selective electrodes, National Bureau of Standards, Special publication n° 314 Washington DC 1969 Chapter 2, ROSS J.W.
- G - BENOIT et DERANSART, les mesures physico-chimiques dans l'industrie.
Technique et Documentation 1976 - pages 49 à 70.
Etude détaillée et très documentée.
- H - BARTHE et HEDIN. Chimie Analytique.
Méthodes électrochimiques I.U.T. - Chimie.
Armand Collin 112.
- I - E. PUNGOR Ion selective electrodes
Elsevier Scientific publishing Company 1978.
- J - Particulièrement intéressante : la revue "Ion-selective Electrode Reviews".
Pergamon Press.
- K - KORYTA Ion-Selective electrodes - Cambridge monographs in physical Chemistry 2
1975.

FIN

30

VUES