Titrage
Théorie et pratique



HACH LANGE

Théorie du titrage
Introduction

L'objectif de ce livret est d'explorer le titrage d'un point de vue historique, théorique et pratique, en traitant d'abord le titrage à point final prédéfini et ensuite le titrage de point d'inflexion. Nous examinons les applications courantes et donnons des conseils utiles sur la façon de choisir entre les techniques et d'obtenir les meilleurs résultats.

Pourquoi le titrage ?

Dans la plupart des secteurs de fabrication et de transformation, il est indispensable de connaître la concentration exacte d'un produit, des espèces ou d'une fonction chimique, afin de s'assurer de l'efficacité d'un processus ou de la qualité d'un produit fini.

Ceci est rendu possible en :
Trouvant une caractéristique du produit directement liée à sa concentration. L'analyste utilise soit des méthodes physiques (colorimétrie, spectrophotométrie UV IR, spectrophotométrie de flamme, absorption atomique, etc.) ou électrochimiques comme la polarographie. Ces méthodes sont souvent longues et coûteuses et nécessitent des instruments et des opérateurs qualifiés.

Solubilisant l'analyte et en le faisant réagir avec d'autres espèces en solution (titrant) de concentration connue. C'est ce qui est connu sous le nom de titrage et peut être effectué manuellement ou automatiquement. Il reste à déterminer le point auquel la quantité de titrant est équivalente à la quantité d'analyte. Une fois que l'opérateur a parfaitement caractérisé la réaction entre l'analyte et le titrant, la concentration ou la quantité exacte de l'analyte peut être déterminée par un calcul simple.

Détermination de l'équivalence analyte/titrant

Tout d'abord, examinons brièvement les différents types de réactions utilisées en chimie analytique et certaines de leurs applications.

Réactions acide/base

Celles-ci concernent la réaction des H^+ ou de H_3O^+ avec OH^- pour former H_2O. Elles sont les plus communes dans les deux milieux aqueux et non aqueux et sont utilisées tous les jours dans une grande variété d'applications :

- détermination de l'alcalinité dans l'eau,
- teneur en acide dans le vin ou les jus de fruits,
- teneur en acide dans le lait,
- TAN (indice d'acide total) et TBN (indice de base total) dans les produits pétroliers, les huiles comestibles et non comestibles et les graisses,
- détermination de l'acide borique dans les fluides de refroidissement des centrales nucléaires,
- détermination de l'acidité libre ou totale dans les bains de galvanoplastie,
- détermination des ingrédients actifs des médicaments ou des matières premières pour l'industrie pharmaceutique,
- détermination de l'azote total à l'aide de la méthode de Kjeldahl.

Réactions d'oxydoréduction

Comme leurs noms l'indiquent, ces réactions font intervenir des couples oxydant/réducteur. Au cours de la réaction, l'ion oxydant, qu'il s'agisse de l'analyte ou du titrant, est réduit en gagnant un ou plusieurs électrons lorsque l'ion réducteur est oxydé, en perdant un ou plusieurs électrons. Ces réactions sont moins courantes que les réactions acide/base, mais impliquent une plus grande variété de titrants :

Agents oxydants

- Iode, dichromate de potassium, solutions de permanganate de potassium.
- Sels de cérium IV, peroxyde d'hydrogène, chlore oxydé par exemple ClO^-, ClO_2.

Agents réducteurs

- Solutions de thiosulfate de sodium, acide oxalique, sulfate d'ammonium et de fer (II) (sel de Mohr), peroxyde d'hydrogène, oxyde de phénylarsine (PAO).

Champs d'application
Environnement

- Demande chimique en oxygène (DCO) de l'eau
- Capacité d'oxydation de l'eau par le permanganate

Aliments et boissons
- Détermination du SO_2 libre et total dans l'eau, le vin, l'alcool, les fruits secs, etc.

Produits pharmaceutiques
- Détermination de la vitamine C

Traitement de surface
- Titrage du cuivre ou de l'étain à l'aide d'iode
- Titrage du chrome VI

Produits pétrochimiques
- Détermination de l'eau dans les hydrocarbures

Réactions complexométriques
Celles-ci sont principalement utilisées pour déterminer la concentration des cations divalents comme le calcium, le magnésium, le cuivre, le plomb, le zinc et le cadmium, ainsi que d'autres cations tels que l'aluminium. Les complexants les plus couramment utilisés sont l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) et l'acide éthylène-bis(oxyéthylènenitrilo)tétraacétique (EGTA). Bien que ces réactions soient faciles à exécuter, il est nécessaire de travailler au sein d'un intervalle de pH bien défini.

Champs d'application
Environnement
- Dureté totale de l'eau (Ca^{2+} et Mg^{2+})

Traitement de surface
- Détermination du Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+} dans les bains de galvanoplastie

Cimenterie
- Détermination du Ca^{2+} et Mg^{2+}

Réactions de précipitation
Les sels insolubles sont communs dans la nature et la plus fréquente utilisation des réactions de précipitation en chimie analytique est le titrage des halogénures, en particulier Cl^- par Ag^+.

Champs d'application
La détermination des ions I^-, Br^- et Ag^+ est également commune.

Environnement
- Détermination du chlorure dans l'eau

Aliments et boissons
- Détermination du chlorure dans les produits finis (viandes cuites, conserves)
- Détermination du chlorure dans les produits laitiers

Métaux précieux
- Détermination de l'argent dans différents alliages (pour les bijoux)

Produits pharmaceutiques
- Titrage des halogénures

Indicateurs colorés
La détection électrochimique de l'équivalence analyte/titrant est une méthode relativement récente datant du début du 20e siècle. Avant cela, le seul instrument disponible était l'œil de l'opérateur qui a conduit à la découverte et à l'utilisation des indicateurs colorés. La façon dont ces indicateurs fonctionnent dépend du type de réaction, mais la quantité ajoutée est toujours beaucoup moins élevée que les espèces à titrer.

Mesure du pH (réactions acide/base)
De nombreux indicateurs colorés sont toujours utilisés aujourd'hui (la phénolphtaléine, l'hélianthine, le rouge de méthyle, etc.). Ils ont tendance à être des acides organiques faibles ou des bases avec des liaisons doubles (-C=C-) dans leurs formules. La formule ionique de ces indicateurs change pour une zone de pH donné et le nouvel arrangement des doubles liaisons entraîne la modification de la couleur.

Réactions d'oxydoréduction
Ces indicateurs colorés sont des systèmes susceptibles d'échanger des électrons. Comme ils ont des couleurs différentes dans leurs états oxydés et réduits, leurs couleurs changent selon le potentiel d'oxydoréduction de la solution. Comme pour ceux utilisés dans la mesure de pH, ces indicateurs ont des plages de changement de couleur spécifiques, exprimées en mV.

Indicateurs colorés dans les réactions complexométriques
Les réactions complexométriques sont utilisées afin de déterminer de nombreux cations. Les indicateurs colorés utilisés ici sont des molécules organiques susceptibles de former un complexe coloré avec les cations à déterminer qui est moins stable que
le complexe formé par le cation avec le titrant correspondant, p. ex. l'EDTA. Lorsque l'ensemble des espèces a été titré, l'indicateur change de couleur. Ces indicateurs sont toujours utilisés, par exemple le murexide ou l'ériochrome noir T.

Réactions de précipitation
Ces indicateurs colorés sont souvent des systèmes qui forment des complexes hautement colorés avec l'un des constituants du réactif. Au cours d'un titrage, la fin de la réaction de précipitation signifie un excès de titrant et un complexe coloré apparaît immédiatement.

Limitations des indicateurs colorés
Bien que faciles à utiliser, les indicateurs colorés ont leurs limites. Il n'est pas toujours facile de trouver un indicateur convenable pour une détermination particulière et certains d'entre eux sont compliqués à utiliser, chers ou extrêmement toxiques.

Dans la **mesure du pH**, il est parfois difficile de trouver un indicateur coloré avec une gamme de changement de couleur correspondant exactement au pH du point d'équivalence analyte/titrant.

Dans certains cas, une différence significative entre le changement de couleur de l'indicateur utilisé préalablement et le point d'équivalence « réel » peut conduire à des erreurs systématiques sur les résultats. Afin d'être en mesure de comparer les nouveaux et les anciens résultats, vous aurez à choisir comme point final une valeur qui est électrochimiquement incorrecte, mais qui correspond à la méthode utilisée, par exemple la valeur moyenne de la plage de changement de couleur de l'indicateur utilisé.

Les indicateurs colorés ont tendance à être des colorants organiques qui sont sensibles à la lumière et à la température. Les changements de couleur ne sont pas toujours importants et dépendent de la perception individuelle. De toute évidence, les indicateurs colorés ne peuvent pas être utilisés dans des solutions ou échantillons colorés ou fortement chargés en matières en suspension.

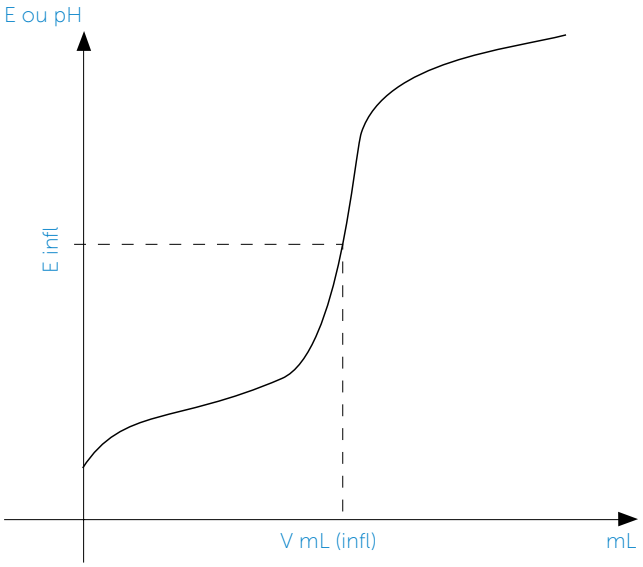


Diagramme 1 : forme générale de la courbe de titrage
E infl = équivalence analyte/titrant
= valeur du point final prédéfini

Détermination potentiométrique du point d'équivalence

Mesure du pH et potentiométrie à courant nul
La découverte des lois qui régissent l'électrochimie analytique, en particulier celles concernant la définition du potentiel de l'électrode (équation de Nernst) et le développement des instruments et des capteurs pour les mettre en œuvre, a offert une nouvelle manière de déterminer l'équivalence analyte/titrant, c'est-à-dire le point d'équivalence.

A l'aide d'un pH mètre/millivoltmètre, une courbe de titrage E ou pH = f(volume) peut être tracée en suivant le potentiel E d'une électrode indicatrice (conjointement avec une électrode de référence) en fonction du volume de réactif ajouté.

Dans la mesure du pH et la potentiométrie à courant nul, cette courbe est en forme de S, avec le ou les points d'inflexion de la courbe représentant le ou les points d'équivalence.

Potentiométrie à courant imposé (électrodes polarisées)
Cette technique, qui est plus récente que la potentiométrie à courant nul, utilise généralement deux électrodes identiques comme électrodes de mesure. Un courant continu bas ou alternatif passe par ces deux électrodes et la différence de potentiel qui en résulte est mesurée.

Cette technique est principalement utilisée dans les mesures d'oxydoréduction, en particulier en iodométrie. Les courbes de titrage obtenues sont similaires à celles de la potentiométrie à courant nul, avec des changements nets dans le potentiel près du point d'équivalence. Les électrodes doubles en platine sont idéales pour ce type de titrage.

Indépendamment de la technique de détection utilisée :
Si le pH ou le potentiel atteint au point d'équivalence peut être facilement reproduit et la courbe de titrage présente un changement de pH ou de potentiel assez net, vous pouvez ajouter du titrant à l'analyte jusqu'à ce que l'électrode de mesure indique le potentiel ou le pH du point équivalent : c'est ce que l'on appelle le **titrage à point final prédéfini**.

Vous pouvez effectuer une analyse en ajoutant du titrant en excès puis déterminer le point d'inflexion graphiquement ou mathématiquement. C'est ce que l'on appelle la **détermination automatique du point d'inflexion**.

Considérations pratiques pour le titrage

Préparation d'un titrage

Choisir le bon réactif et le bon milieu
Le choix est fait sur la base des conventions de laboratoire et des méthodes standards. Les notes d'application de HACH LANGE sont d'une grande aide ici. Les méthodes de titrage et les procédures d'étalonnage des principaux titrants utilisés sont décrites dans l'annexe.

Réactions acide/base
Elles sont généralement assez simples, car elles ont tendance à être des réactions rapides et complètes à l'aide de réactifs bien connus.

Réactions d'oxydoréduction
Celles-ci ont tendance à se dérouler dans des milieux fortement acides et consomment des ions H^+. Un milieu contenant de l'acide sulfurique (H_2SO_4) ou de l'acide phosphorique (H_3PO_4) est donc nécessaire, comme on peut le voir dans les exemples ci-dessous :

Réduction de $KMnO_4$ (permanganate de potassium) à Mn^{2+} par l'ion oxalate $(COO^-)_2$

$$2\ MnO_4^- + 5\ C_2O_4^{2-} + 16\ H^+ \rightarrow 10\ CO_2 + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$$

Oxydation de Fe(II) en Fe(III) par l'ion dichromate $(Cr_2O_7)^{2-}$

$$6\ Fe^{2+} + (Cr_2O_7)^{2-} + 14\ H^+ \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 6\ Fe^{3+} + 7\ H_2O$$

En traitant une réaction inconnue, nous recommandons d'écrire l'équation pour déterminer les coefficients stœchiométriques et obtenir la consommation d'analyte/titrant.

Réactions complexométriques

Ces réactions nécessitent un milieu de travail relativement bien défini, en particulier pour le pH.

La stabilité des complexes formés entre les cations basiques à titrer et l'agent complexant utilisé (généralement l'EDTA) au cours du titrage dépend du pH du milieu et sera optimale dans une zone de pH donnée.

Un exemple est le titrage de Ca^{2+} qui a lieu à pH 9 dans un milieu tampon dont la composition prend en compte le comportement de l'électrode indicatrice utilisée. Cela est à l'opposé de Zn^{2+}, qui est titré avec le même réactif, mais à un pH d'environ 4,5.

Dans les réactions complexométriques et d'oxydoréduction, le succès du titrage dépend dans une large mesure du respect des conditions de travail PENDANT TOUT LE TITRAGE. En cas de mauvais résultats, vérifiez le pH, notamment au DEBUT et à la FIN de l'analyse.

En règle générale, le titrage du point d'inflexion est idéal pour ces réactions.

Réactions de précipitation

Ces réactions, qui sont relativement faciles à effectuer, utilisent le nitrate d'argent et impliquent le titrage des halogénures (Cl^-, Br^-, I^-) ou le cation Ag^+. Elles ont lieu à un pH légèrement acide (pH d'environ 4,5), avec des solvants organiques tels que l'éthanol (C_2H_5OH) ou l'acétone (CH_3COCH_3) qui sont parfois ajoutés pour réduire la solubilité du précipité formé et améliorer les conditions de titrage.

Toutefois, lorsque des réactifs dilués sont utilisés (à concentration inférieure à 0,02 M), la formation du précipité n'est pas une réaction rapide et les conditions de travail peuvent avoir besoin d'être optimisées (vitesse d'ajout de réactif plus lente par exemple).

La précipitation des hydroxydes est plus délicate car leur solubilité peut varier selon le pH du milieu.

Choisir l'électrode correcte

Les électrodes indicatrices et de référence doivent être choisies en fonction des critères simples suivants :

- **Choisissez une électrode indicatrice** qui mesure une concentration croissante ou décroissante de l'analyte ou du titrant, ou des deux.
- **Choisissez une électrode de référence** avec une solution de remplissage qui n'interfère pas avec le milieu. Des traces contamineront l'échantillon via le poreux.
- **Choisissez une jonction** pour l'électrode de référence dont le comportement est compatible avec les critères prédéfinis pour effectuer un titrage correct.

Mesure du pH

Le choix entre deux électrodes séparées ou une électrode combinée est motivé par des raisons pratiques plutôt que théoriques. Les électrodes de verre sont les plus adaptées à une utilisation comme électrodes indicatrices pour la mesure du pH. Si le pH du point final prédéfini est supérieur à pH 9, il est préférable d'utiliser une électrode avec une erreur alcaline faible.

Si une électrode combinée est utilisée, un élément de référence Ag/AgCl est adapté à la plupart des applications. Une exception est un titrage acide/base en présence de TRIS (THAM) ou d'ions Ag^+. Dans ce cas, il est préférable d'utiliser un élément de référence à double jonction avec un pont de nitrate de potassium, par exemple afin d'éviter les interférences du Cl^- ou des ions Ag^+.

Mesure d'oxydoréduction

Le même type d'électrode indicatrice à toujours tendance à être utilisé : plaque de platine ou électrode filaire, soit séparées ou combinées habituellement en conjonction avec une électrode de référence Ag/AgCl ou une électrode de référence au calomel. Dans de l'acide sulfurique concentré (demande chimique en oxygène de l'eau), une électrode en sulfate de mercure doit être utilisée comme électrode de référence.

Potentiométrie à courant imposé

Cette technique de titrage à courant imposé génère des courbes idéales pour la détection en mode point final car très pentues autour du point équivalent. L'électrode utilisée est une électrode double de platine. Cette technique est aussi connue sous le nom de "Dead Stop End Point", et est surtout utilisée en ionométrie. Un exemple d'application connue est le titrage Karl Fischer.

Complexométrie

Par analogie avec les indicateurs de couleur pour la complexométrie, l'électrode indicatrice utilisée dans ce type de réaction doit être sélective pour l'ion qui est titré, par exemple Cu^{2+} ou Ca^{2+}. Si l'électrode sélective n'existe pas, la solution consiste à utiliser une électrode faite du métal correspondant au cation analysé.

Il est possible de créer une électrode de mercure qui répond à l'EDTA en amalgamant une électrode en argent. Avant de commencer le titrage, plusieurs gouttes d'EDTA de mercure dilué doivent être ajoutées.

L'électrode à tige d'argent peut être amalgamée facilement par trempage dans un mercure propre pendant 2 à 3 secondes après avoir nettoyé la barre d'argent avec du papier abrasif à granularité fine (bandes de BAO3 ou BSC3). Lors de l'utilisation de cette électrode, assurez-vous que le milieu réactif n'a pas une trop grande concentration d'ions Cl^- qui peuvent réagir avec le mercure. Si la méthode nécessite l'utilisation d'un tampon NH_4OH/NH_4Cl, NH_4Cl peut être remplacé par NH_4NO_3.

Titrage de précipitation

Le cas le plus fréquent est l'argentimétrie. Utilisez une électrode en argent en conjonction avec une électrode de référence qui n'introduit pas d'ions Cl^- dans la solution. Choisissez une électrode combinée. Utilisez avec une électrode de référence en sulfate de mercure et une solution de remplissage de K_2SO_4 ou une électrode en argent conjointement avec une électrode de référence comportant un pont électrolytique pouvant être rempli avec une solution conductrice de KNO_3, par exemple.

Jonction de l'électrode de référence

Une jonction à axe poreux convient parfaitement à la plupart des utilisations. Toutefois, pour des solutions qui ont tendance à obstruer ou dans le cas de réactions de précipitation conduisant à la formation de colloïdes insolubles, les jonctions avec un grand débit et une grande surface de contact (jonction gaine ou annulaire) sont plus adaptées. La qualité de cette jonction est dans une large mesure responsable de la reproductibilité et parfois de la stabilité de la mesure.

Maintenance des électrodes

Dans le titrage à point final prédéfini, il est essentiel de s'assurer de l'exactitude et de la fiabilité de la réponse des électrodes utilisées. Le résultat du titrage est directement lié à la quantité de réactif ajoutée pour atteindre un pH ou un potentiel prédéfini et non pas à la forme d'une courbe de titrage comme c'est le cas dans la détection automatique de l'inflexion.

Avant d'effectuer une série de mesures du pH, il est impératif de bien calibrer les électrodes utilisées dans la zone du point final. Lors d'une série d'analyses identiques, vérifiez la fiabilité des électrodes en ajoutant un échantillon de test (contrôle de la qualité) ou contrôlez systématiquement le potentiel indiqué par les électrodes au début du titrage.

Les électrodes en platine ne peuvent pas être étalonnées, mais elles peuvent être vérifiées à l'aide de tampons d'oxydo-réduction avec des caractéristiques connues ou en utilisant un échantillon de contrôle qualité. Il en va de même pour les autres électrodes indicatrices.
Contrôler brièvement la stabilité de la mesure et le temps pris pour atteindre une valeur stable vous donnera une idée de l'état de la jonction de l'électrode de référence.

Les notions de base

Pour des informations complètes sur la maintenance, le stockage et l'utilisation, reportez-vous aux instructions d'utilisation de l'électrode.

Electrodes de verre/de référence combinées
Lorsque vous ne les utilisez pas, conservez-les dans la solution recommandée. Pour des électrodes de pH combinées avec KCl saturé, le kit d'entretien des électrodes GK ANNEX peut être utilisé pour maintenir les électrodes dans un état optimal.

Electrodes de référence
Complétez le niveau de la solution de remplissage régulièrement avec la solution recommandée. Lorsque vous ne les utilisez pas, conservez-les dans la solution recommandée.

Electrodes de verre
Nettoyez-les de temps en temps avec la solution de nettoyage RENOVO X ou RENOVO N. Lorsque vous ne les utilisez pas, conservez-les dans de l'eau distillée.

Electrodes métalliques
Les électrodes en argent nécessitent uniquement un rinçage à l'eau distillée après le titrage. Les électrodes en platine peuvent nécessiter d'être nettoyées avec un abrasif à granularité fine de 3 µ ou de 0,3 µ. Les électrodes doubles en platine ne nécessitent pas d'entretien particulier, mais doivent être maintenues propres.

Pourquoi automatiser le titrage ?

Un titrage témoin effectué manuellement, même s'il utilise les possibilités des méthodes électrochimiques pour détecter les points d'équivalence, pose un certain nombre de difficultés pour l'opérateur et dont la résolution peut prendre du temps.

Parmi les limitations du titrage manuel, les plus difficiles à surmonter sont :
- la difficulté éventuelle à interpréter une courbe faite point par point qui décrit un ou plusieurs points d'inflexion mal définis,
- la non-reproductibilité des résultats qui dépendent de facteurs qui ne peuvent pas être contrôlés,
- les risques d'erreurs de transcription.

Un titrateur automatique est susceptible de libérer l'opérateur de toutes les tâches répétitives et fastidieuses, notamment :
- le contrôle du titrant parfaitement adapté aux exigences de l'opérateur et de la réaction qui est utilisée au cours du titrage,
- la mesure correcte du signal de l'électrode quelle que soit la méthode utilisée,
- le traitement mathématique fiable et reproductible de la courbe de titrage, stocké dans la mémoire du titrateur comme des couples de potentiel ou de courant mesurés en fonction du volume de titrant, assure la sécurité du résultat,
- la transmission sécurisée des résultats définitifs et des données brutes pour les futurs suivis au besoin.

Un titrateur moderne et automatisé n'est pas simplement un instrument de réalisation d'un quelconque titrage. C'est un outil indispensable pour les laboratoires d'analyse soucieux de la qualité de la traçabilité et de l'enregistrement des résultats, qui doit fonctionner selon les règles des bonnes pratiques de laboratoire (BPL).

Titrage avec détermination de point final prédéfini

Le titrage à point final prédéfini est une méthode répandue, mais des résultats précis et reproductibles seront obtenus seulement si certaines conditions sont remplies.

Quand sélectionner une méthode de titrage à point final prédéfini ?

Cette méthode consiste à ajouter un titrant à l'analyte jusqu'à ce qu'un potentiel prédéfini ou le pH est mesuré par une électrode indicatrice. Le volume de titrant ajouté correspond au point d'équivalence entre l'analyte et le titrant.

Les conditions suivantes sont importantes :

- réaction complète et rapide entre l'analyte et le titrant,
- détermination facile du pH/potentiel du point final prédéfini,
- électrode indicatrice fiable,
- reproductibilité du potentiel (ou pH) du point final prédéfini d'une expérience à l'autre,
- courbe de titrage bien définie autour du point d'équivalence.

L'influence de la forme de la courbe de titrage sur la reproductibilité des résultats de titrage à point final prédéfini est illustrée dans les diagrammes 2A et 2B. Ils montrent les deux courbes de titrage les plus courantes. **Le diagramme 2A** est une courbe typique du titrage d'un acide faible ou d'une base faible par une base forte ou un acide fort, tandis que le **diagramme 2B** est un titrage acide fort/base forte.

Ces diagrammes montrent que, pour un titrage comme celui illustré dans le diagramme 2A, il est nécessaire d'être beaucoup plus sévère sur la valeur et la reproductibilité du point final prédéfini afin d'arriver à la même incertitude admissible Δ(v).

Si ces conditions sont remplies, le titrage à point final prédéfini est une technique utile parce qu'elle est :

- facile à programmer,
- rapide à effectuer,
- économique, car utilisant uniquement la quantité nécessaire de réactif.

Les facteurs décrits ci-dessus peuvent être appliqués à tous les titrateurs dans la famille TITRALAB susceptibles d'effectuer le titrage à point final prédéfini.

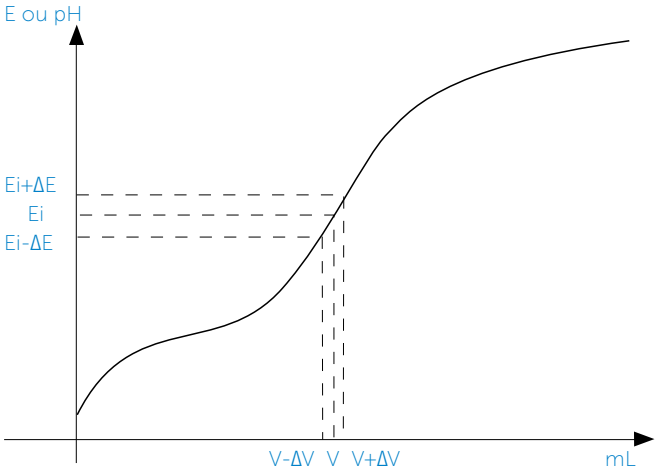


Diagramme 2A

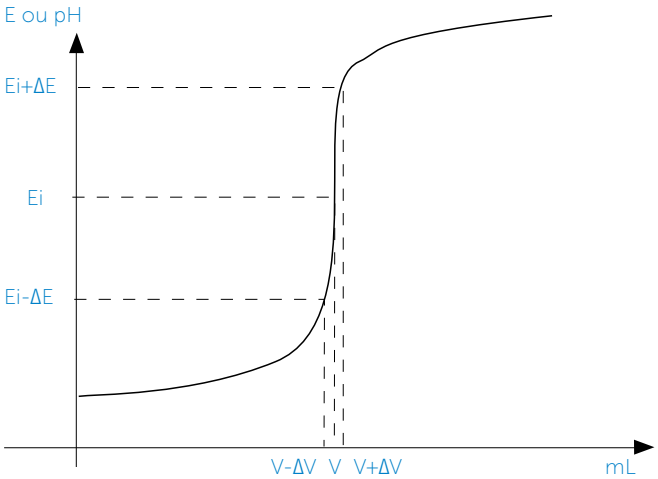


Diagramme 2B

Déterminer les paramètres de titrage

Outre les caractéristiques de l'échantillon (poids ou volume) et les données numériques nécessaires pour obtenir le résultat (unité de mesure et concentration de titrant), les paramètres à déterminer sont la valeur réelle du point final et les données de traitement de la burette de titrant (vitesse initiale et ralentissement près du point final).

Détermination de la valeur du point final prédéfini

Vous pouvez consulter les ouvrages scientifiques sur le sujet ou utiliser de simples pratiques de laboratoire. Dans la mesure du pH, connaître la plage de changement de couleur de l'indicateur de couleur utilisé préalablement permet de déterminer approximativement le pH du point d'équivalence.

Une autre méthode consiste à d'effectuer d'abord un titrage manuel ou automatique, en traçant la courbe correspondante ou en notant les points de mesure acquis. En examinant ces points, vous pouvez facilement déterminer le point d'inflexion de la courbe de titrage qui correspond au plus grand changement de potentiel ou de pH enregistré pour un accroissement donné dans le volume de titrage (diagramme 3).

Si les incréments ajoutés sont suffisamment petits, vous pouvez écrire :

E ou pH (point final) = E(i)+ΔEmax/2

Si E(i) est le dernier potentiel (ou pH) noté avant le changement le plus important, cela équivaut à déterminer le potentiel ou le pH pour lequel la dérivée de la courbe de titrage d(E ou pH)/d(vol) est à son maximum.

La burette de titrant

La façon dont le titrant est ajouté au cours du titrage doit prendre en compte la réponse de l'électrode indicatrice, qui, à son tour, dépend de la réaction analyte/titrant. Dans la plupart des cas, vous devez trouver un compromis entre la vitesse de l'analyse et la précision et la fiabilité du résultat obtenu. Il est important d'être familier avec la courbe de titrage et le fonctionnement du titrateur afin de déterminer les paramètres de la burette.

Selon les fonctions disponibles sur le titrateur, il est possible de démarrer un titrage avec une assez haute vitesse d'ajout, puis de réduire la vitesse lorsque vous approchez du point final où la variation du potentiel mesuré est plus rapide. Cela optimise le temps de titrage sans « surtitrage » au point final.

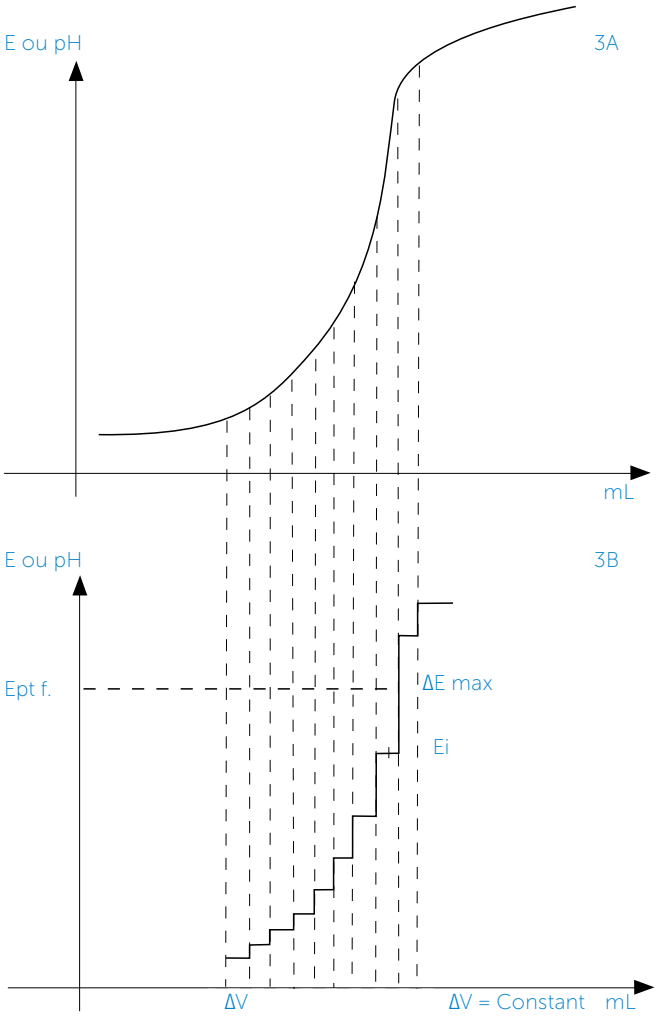


Diagramme 3A : la courbe de titrage
Diagramme 3B : la série de points notée (E ou pH) = f(vol) pour les ajouts de titrant constant

Mode d'ajout de titrant

Ajout de réactif incrémentiel

Ce mode d'ajout reproduit les actions d'un analyste travaillant avec une burette manuelle et un pH/millivoltmètre :

- mesure du potentiel indiqué par l'électrode de mesure/électrode de référence,
- ajout d'un incrément du volume de réactif,
- attente jusqu'à ce que le potentiel d'électrode se stabilise ou le délai maximal défini soit atteint,
- enregistrement de la lecture du potentiel et du volume fourni,
- ajout du prochain incrément du volume de réactif, etc.

Chaque incrément de titrant ajouté génère un point sur la courbe de titrage.

Mode incrémentiel monotonique

C'est le mode le plus simple à utiliser. Tous les incréments sont identiques et la taille ne dépend pas de la variation du potentiel mesuré (diagramme 5). Ce mode limite le nombre d'incréments ajoutés, minimisant le temps de titrage dans certains cas.

Ce mode d'ajout de réactif convient pour :

- le tracé rapide d'une nouvelle courbe de titrage,
- la réalisation de titrages dans lesquels la vitesse de réaction n'est pas régulière. Les titrages utilisant le permanganate de potassium ($KMnO_4$) sont l'exemple le plus commun, car leur vitesse de réaction est catalysée par la présence d'ions Mn^{2+}. Ces titrages « autocatalysants » ont une vitesse de réaction relativement lente au début du titrage et qui augmente au fur et à mesure du titrage,
- garder le contrôle complet du temps de titrage. Comme l'opérateur connaît le nombre d'incréments requis pour obtenir un volume donné, les critères de stabilisation entre deux incréments peuvent être définis à zéro et par incréments successifs, puis seulement prendre en compte le temps maximal de stabilisation,
- en simplifiant le traitement manuel d'une courbe de titrage (comme la variation de volume est monotone, le traitement subséquent des données est plus facile).

Toutefois, le point d'équivalence peut être déterminé plus précisément par le titrateur automatique si la taille de l'incrément est réduite, mais cela entraîne inévitablement une augmentation du temps de titrage.

Mode incrémentiel dynamique

La taille de l'incrément ajouté dépend de la forme de la courbe. Ce mode permet au temps de titrage et à la précision du point d'équivalence d'être optimisé. Il est facile à utiliser et idéal pour des titrages avec un seul point d'équivalence ou plusieurs points d'équivalence qui sont bien séparés.

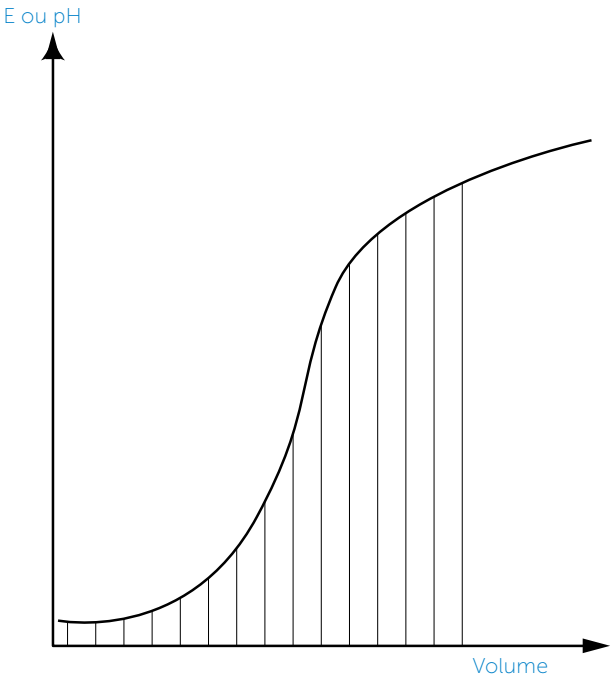


Diagramme 5 : ajout incrémentiel monotonique

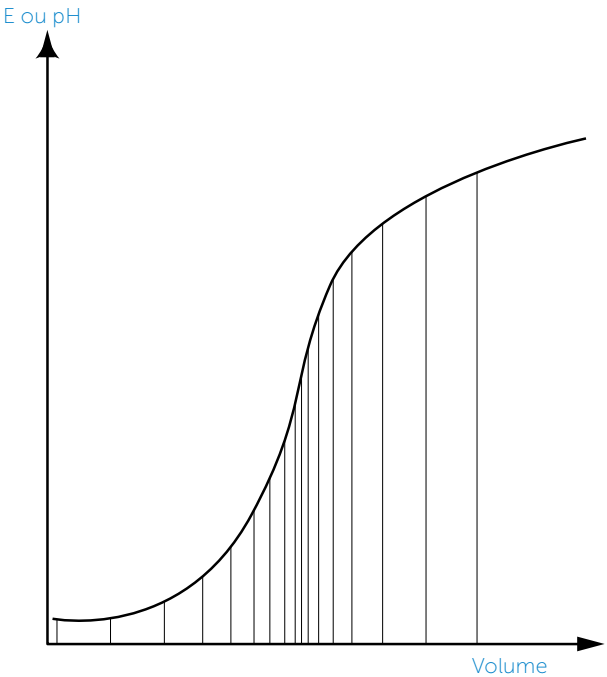


Diagramme 6 : ajout incrémentiel dynamique

Réalisation des calculs avec la série TITRALAB AT1000

Qu'un point final prédéfini ou une détection de point d'inflexion soit utilisé, il est nécessaire de connaître le volume de titrant utilisé afin d'obtenir un résultat final, c'est-à-dire une concentration dans l'unité demandée par l'opérateur.

La série AT1000 est programmée avec toutes les unités internationales couramment utilisées pour exprimer la concentration du titrant et les résultats, les unités volumétriques et gravimétriques plus les formules de calcul.

Utilisation d'unités molaires

Aujourd'hui, la concentration en titrant est le plus souvent exprimée comme une unité molaire (mol/L ou mmol/L). L'opérateur remplit simplement l'équation de la réaction dans **la ligne de coefficient du résultat correspondant** de manière à ce que la méthode de programmation connaisse la stœchiométrie de la réaction.

Quelques exemples rendent le processus plus clair :

Détermination de la concentration d'un monoacide titré avec NaOH (1 H^+ réagit avec 1 OH^-)
- Coefficients : 1 échantillon et 1 titrant

Détermination de la concentration d'un diacide (2 fonctions acides titrées en même temps (H_2SO_4 avec NaOH)).
- Coefficients : 1 échantillon et 2 titrants

Détermination de la concentration d'un cation divalent titré avec EDTA (Ca^{2+} titré avec EDTA).
- Coefficients : 1 échantillon et 1 titrant

Détermination d'un cation divalent par précipitation de son hydroxyde (Ni^{2+} titré avec NaOH).
- Coefficients : 1 échantillon et 2 titrants

Il est alors facile d'obtenir un résultat en tant qu'unité de volume ou de poids en saisissant la masse molaire.

Utilisation d'unités de normalité

La notion de normalité basée sur la variation dans le nombre d'oxydation des espèces en question est de moins en moins répandue.

Selon ce principe, une solution de 0,1 M de $KMnO_4$ (ou 0,1 mol/L) sera de 0,5 N (ou 0,5 eq./L) car dans la plupart des équations d'oxydoréduction, elle passe d'un état d'oxydation de +7 à +2.

Dans ce cas, les coefficients à saisir doivent prendre en compte le nombre d'électrons échangés par la réaction utilisée. Il est donc recommandé de ne pas mélanger les unités molaires et d'équivalence.

Les points ci-dessus sont de simples lignes directrices. Les notes d'application et de soutien technique fournissent des réponses à des problèmes plus spécifiques.

Utilisation des équations

Il est possible d'obtenir un résultat dans une unité n'appartenant pas au système SI ou produite à l'aide d'un calcul complexe en suivant des instructions de programmation spéciales.

Manipulation d'échantillon

Avant l'analyse, l'échantillon est fréquemment dissous dans un volume donné de solvant dans un flacon gradué. Une aliquote de ce volume est ensuite utilisée pour le titrage. Le titrateur automatique calcule un résultat par rapport à l'unité de l'échantillon une fois que la quantité de l'échantillon a été saisie.

Conclusion

Le titrage automatique reste l'une des techniques analytiques les plus répandues dans une grande variété d'applications :

- analyse d'acide en milieux aqueux ou non aqueux,
- titrage d'oxydoréduction,
- réactions de précipitation,
- complexométrie.

Relativement simple à utiliser et d'un bon rapport coût-efficacité en matière de configuration et d'utilisation, cette technique est présente dans la plupart des secteurs de l'industrie :

- industrie des boissons et de l'agroalimentaire,
- analyse de l'eau,
- produits pétrochimiques,
- produits pharmaceutiques,
- traitement de surface et bains de placage..

Les nouveaux titrateurs automatiques de la série TITRALAB AT1000 couvrent toutes ces techniques. Ils sont fournis avec des ensembles d'application dédiés contenant tous les accessoires et les électrodes nécessaires pour démarrer immédiatement. Tous les détails ainsi que toutes les dernières informations et mises à jour sont disponibles sur notre site Web.

Série TITRALAB AT1000



Le modèle AT1000 est un système de titrage automatique à touche unique, avec des méthodes prédéfinies permettant d'obtenir des résultats fiables et précis, le tout plus rapidement.

- Kits d'application prêts à l'emploi pour les analyses agroalimentaires, d'eau, de boissons et pétrochimiques
- Méthodes d'analyse optimisées préprogrammées
- Fonctionnalités GLP intégrées pour la traçabilité des résultats et des étalonnages
- Exportation simple des données et des méthodes via USB (compatible avec le format Excel)
- Modèle dédié KF1000 Karl Fischer disponible

DOC182.77.20103.Jan15