

La métrologie du pH au LNE : état de l'art et perspectives

Metrology of pH at LNE: state of the art and perspectives

Rachel CHAMPION et Cédric RIVIER

Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE), 1 rue Gaston Boissier, 75724 Paris Cedex 15, France, rachel.champion@lne.fr.

Résumé

Le pH étant l'un des paramètres les plus fréquemment mesurés par les laboratoires d'analyse chimique, les besoins en terme de raccordement sont considérables. Pour répondre à la demande industrielle, le LNE a décidé de développer, en 2002, un banc de référence primaire pour les mesures de pH.

Ce banc, à l'origine de la chaîne de traçabilité nationale pour les mesures de pH, repose sur l'utilisation d'une cellule sans jonction, d'une électrode à hydrogène et d'une électrode de référence Ag/AgCl.

Il a fait l'objet d'une validation au cours de deux comparaisons internationales et le LNE dispose désormais de *Calibration and Measurements Capabilities (CMCs)* pour des valeurs de pH comprises entre 4 et 10.

Outre l'extension de cette gamme, les perspectives de développement concernent le transfert de nos compétences vers les industriels et les laboratoires d'analyse, notamment à travers :

- la formation des utilisateurs de pH-mètres ;
- l'évaluation des appareils de mesure du pH *in situ* ;
- la vérification des étalons secondaires de pH à l'échelle européenne.

MOTS CLÉS : pH, MÉTROLOGIE CHIMIQUE, CELLULE SANS JONCTION, ÉLECTROCHIMIE.

Abstract

Considering the growing demand of industrials and laboratories for a better traceability of pH measurements, LNE decided in 2002 to develop a primary bench for pH.

This bench is based on a Harned cell, a Hydrogen electrode and a Ag/AgCl reference electrode.

LNE participated in two international comparisons and Calibration and Measurements Capabilities (CMCs) were submitted and accepted for a range between 4 and 10.

Future developments will concern:

- *the extension of the pH range ;*
- *the training of pH-meters users ;*
- *the evaluation of on site pH-meters ;*
- *the verification of secondary standards at a European level.*

KEY WORDS: pH, CHEMICAL METROLOGY, HARNED CELL, ELECTROCHEMISTRY.

1. Introduction

La mesure du pH est certainement une des mesures électrochimiques les plus répandues.

On la retrouve dans un nombre considérable de secteurs. Simplement à titre d'exemple, il est possible de citer :

- le domaine de la microbiologie où la valeur du pH gouverne les réactions enzymatiques et la croissance des bactéries ;
- le secteur médical où des variations du pH du sang de 0,01 sont synonymes de troubles métaboliques graves ;
- le secteur de l'environnement où des variations du pH de l'eau de mer de quelques millièmes permettent de détecter une pollution d'origine atmosphérique (CO₂ de l'air).

Le regain d'intérêt porté au pH ces dernières années, est très probablement dû au fort et récent développement de la métrologie chimique. Le pH étant un paramètre mesuré par 97 % des laboratoires d'analyse chimique, il apparaît logique que les laboratoires nationaux de

métrologie s'y intéressent et, bien que ce paramètre ait été étudié dès le début du 20^e siècle, il reste de nombreux développements à effectuer. Pour preuve, l'extrait suivant d'un rapport de l'Académie des Sciences sur la chimie analytique [1], publié en 2000, souligne toute l'importance de cette mesure : « Rappelons simplement que la mesure d'un pH dans des eaux profondes [...] est un défi analytique qui ne vient de commencer à trouver des solutions que très récemment. Ce pH étant la variable clé des interactions eau/roche, et de leur prédiction, il est inutile d'insister sur les enjeux associés à cette mesure. »

Devant l'importance de l'information donnée par les mesures de pH, notamment lors du contrôle des procédés industriels, la fiabilité des mesures apparaît être un élément d'extrême importance. Il est donc nécessaire de bâtir en France une structure métrologique pour les mesures de pH permettant le raccordement des mesures effectuées par les laboratoires, mais aussi pour le raccordement des appareils de mesure de pH *in situ*.

La mise en place du banc primaire de pH-métrie, 1^{re} étape pour bâtir cette structure métrologique, s'est effectuée en 2002, avec la collaboration d'un chercheur du laboratoire national de métrologie russe (VNIIFTRI), M. Maksimov.

2. Principe des mesures primaires du pH

2.1. Définitions

Le pH représente l'activité des ions H⁺ contenus dans une solution et est défini par [2] :

$$pH = -\log a_H = -\log \frac{m_H \gamma_H}{m^\circ}, \quad (1)$$

où a_H est l'activité des ions H⁺ ;
 γ_H est le coefficient d'activité des ions H⁺ ;
 m_H est la molalité en mol·kg⁻¹ des ions H⁺ ;
 m° est la molalité à l'état standard.

L'équation (1) traduit le fait que l'on mesure des changements d'activités des ions plutôt que des changements de concentrations [3].

Cette définition montre que le concept du pH est unique parmi les quantités physico-chimiques car elle implique l'activité d'une seule espèce d'ions. Or de façon thermodynamique classique il est impossible de mesurer l'activité d'une seule espèce ionique [3] [4] [5]. Le pH ne peut, par conséquent, pas se mesurer en tant que tel. Il est défini de façon plus « pratique » en terme de méthode ou d'opération utilisées pour le mesurer. On parle alors de définition instrumentale du pH.

La mesure potentiométrique du pH est la plus répandue et la plus exacte ; elle consiste à mesurer une force électromotrice (f.é.m.) entre une électrode de référence et une électrode de mesure. Une mesure potentiométrique détermine une différence de potentiel (ddp) dans des conditions de courant nul entre une électrode de mesure et une électrode de référence qui plongent dans la solution de l'échantillon. Cette différence

de potentiel est reliée à l'espèce ionique à analyser par l'équation de type Nernst :

$$E = E^\circ - 2,03 \cdot \frac{RT}{zF} \cdot \log(a_i), \quad (2)$$

où a_i est l'activité de l'espèce ionique i ;
 z la charge de l'ion ;
 R la constante des gaz parfaits ;
 F la constante de Faraday ;
 T la température en K ;
 E° le potentiel standard de la chaîne de mesure utilisée.

Dans le cas de la mesure primaire du pH, la f.é.m. est mesurée entre une électrode d'Ag/AgCl (électrode de référence) et une électrode à hydrogène (électrode de mesure) dans une cellule sans jonction. Cette cellule ne comporte pas de séparation physique entre les deux compartiments d'électrodes, ainsi il n'y a pas de potentiel de jonction liquide pouvant perturber la mesure. La cellule sans jonction utilisée au LNE est appelée cellule de Harned ou « *Harned Cell* ».

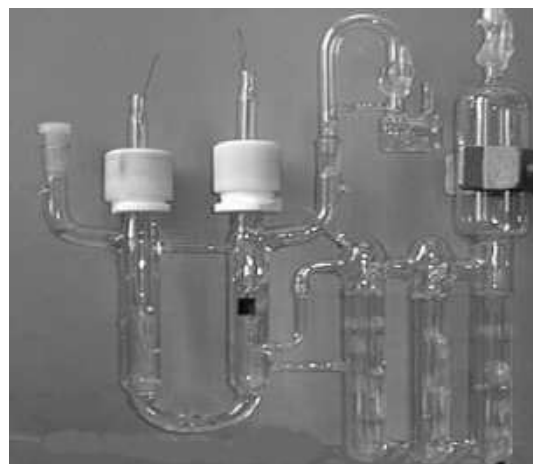
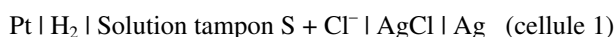


Fig. 1. – Cellule de Harned.

La représentation électrochimique de la cellule, pour la mesure de solution tampon primaire est :



Dans la cellule 1, « | » représente la barrière entre deux phases. Les ions Cl⁻ ajoutés à la solution tampon S sont nécessaires pour le fonctionnement de l'électrode de référence.

2.2. Mise en œuvre de la mesure primaire du pH

La mesure primaire du pH se décompose en quatre étapes essentielles [4] :

- fabrication des électrodes de référence d'Ag/AgCl ;
- détermination du potentiel standard des électrodes de référence ;
- mesure de la fonction d'acidité de la solution tampon considérée ;
- calcul du pH en appliquant la convention de Bates-Guggenheim.

2.2.1. Fabrication des électrodes de référence

Les électrodes d'Ag/AgCl ne sont pas des électrodes classiques du commerce dont le potentiel est donné au millivolt près ; Pour les mesures primaires, ces électrodes doivent avoir une stabilité de quelques microvolts [6].

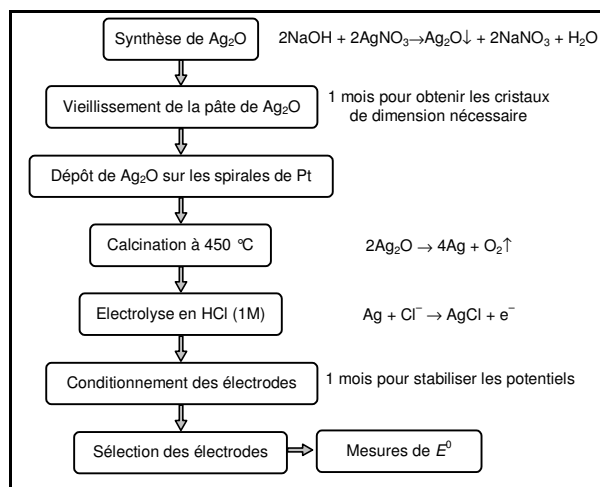


Fig. 2. – Processus de fabrication des électrodes d'Ag/AgCl.

Une pâte d'oxyde d'argent est préparée puis vieillie pendant 1 mois pour obtenir des cristaux de taille adéquate. Cette pâte est déposée sur les spires des électrodes en platine puis calcinée à 450 °C pour réduire l'oxyde d'argent en argent. Lorsque la masse de dépôt d'argent est suffisante, une électrolyse dans une solution de HCl (1M) est effectuée pour transformer une partie de l'argent déposé en AgCl. Les électrodes d'Ag/AgCl obtenues sont mises au repos pendant un mois afin de permettre la stabilisation de leur potentiel.

Après ce délai, on mesure la différence de potentiel entre chaque électrode et une électrode choisie comme point de référence dans une solution de chlorure de sodium à 0,01 mol·L⁻¹. La valeur moyenne des potentiels mesurés est calculée. Toutes les électrodes qui ont un potentiel différent de la valeur moyenne de ± 15 μV sont écartées et les autres sont prêtes à être utilisées.

La fabrication des électrodes d'argent s'effectue toujours sur au moins un lot de 10 électrodes, pour permettre la meilleure sélection finale.

2.2.2. Détermination du potentiel standard de l'électrode de référence Ag/AgCl

Le potentiel standard est mesuré dans une cellule de Harned remplie d'une solution d'HCl dont la molalité fixée à 0,01 mol·kg⁻¹ est connue avec exactitude. Cette molalité est mesurée par une méthode de titrage primaire reconnue, telle que la coulométrie ou la titrimétrie.

La représentation de la cellule de Harned dans cette configuration est la suivante :



L'équation de Nernst associée à cette cellule s'écrit :

$$E = E^\circ - \frac{2RT \ln 10}{F} \log \frac{m_{\text{HCl}} \gamma_{\pm \text{HCl}}}{m^\circ} + \frac{RT \ln 10}{2F} \log \frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ}, \quad (3)$$

où E est le potentiel mesuré ;
 E° le potentiel standard ;
 m_{HCl} est la molalité de la solution de HCl ;
 $\gamma_{\pm \text{HCl}}$ est le coefficient d'activité moyen de HCl (à 0,01 mol·kg⁻¹) ;
 p_{H_2} est la pression partielle d'hydrogène dans la cellule et p° est la pression de référence ($p^\circ = 101\,325 \text{ Pa}$).

De l'équation (3) on en déduit E° le potentiel standard tel que :

$$E^\circ = E + 2k \log \frac{m_{\text{HCl}} \gamma_{\pm \text{HCl}}}{m^\circ} - \frac{k}{2} \log \frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ}, \quad (4)$$

où $k = \frac{RT \ln 10}{F}$.

Le potentiel standard est mesuré à 3 températures (généralement 15 °C, 25 °C et 37 °C) avec une incertitude élargie meilleure que 100 μV.

Tableau 1

Exemple de mesures de potentiel standard

	E° (mV)	Incertitude type (mV)	Ecart/valeur théorique (mV)
E° voie 1	228,536	0,08	0,019
E° voie 2	228,557	0,08	-0,033
E° voie 3	228,528	0,08	-0,013
E° voie 4	228,494	0,08	-0,041
E° voie 5	228,546	0,08	-0,076
E° voie 6	228,513	0,08	-0,024
E° voie 7	228,533	0,08	-0,057
E° voie 8	228,508	0,08	-0,037
E° voie 9	228,523	0,08	-0,062

2.2.3. Mesure de la fonction d'acidité d'une solution tampon primaire

Dans la cellule de Harned remplie avec la solution tampon à certifier (représentée par la cellule 1), l'équation de Nernst s'écrit comme dans l'équation (3) et on définit la fonction d'acidité telle que :

$$p(a_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}}) = -\log(a_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}}) = \frac{E_1 - E^\circ}{(RT/F) \ln 10} + \log \frac{m_{\text{Cl}}}{m^\circ} - \frac{1}{2} \log \frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ} \quad (5)$$

On mesure les valeurs de fonctions d'acidité à au moins trois concentrations différentes d'ions chlorures.

Les mesures des valeurs des fonctions d'acidité permettent de tracer la courbe $-\log(a_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}}) = f$ (concentration en ions chlorures). Par extrapolation linéaire de cette courbe par la méthode des moindres carrés, à concentration nulle en ions chlorures, on évalue la valeur $\log(a_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}})^\circ$.

Les simplifications d'écriture nous permettent de définir le pH de la solution tampon, pH(S), comme :

$$pH(S) = -\log(a_H \gamma_{Cl}^\circ) + \log(\gamma_{Cl}^\circ) \quad (6)$$

où $\log(\gamma_{Cl}^\circ)$ représente le coefficient d'activité de l'ion chlorure à concentration nulle de cette espèce, dans la solution étalon à certifier. Cette valeur est déterminée en utilisant la convention de Bates-Guggenheim qui s'appuie sur la théorie de Debye-Hückel ; à condition de travailler avec des solutions de faible force ionique I ($I \leq 0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$).

On a alors :

$$\log \gamma_{Cl}^\circ = -A(I/m^\circ)^{0,5} [1 + 1,5(I/m^\circ)^{0,5}]^{-1}, \quad (7)$$

où A est la constante de Debye-Hückel dépendant de la température et de la permittivité électrique du solvant ;

I la force ionique de la solution est définie par :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i z_i^2, \quad (8)$$

où m_i est la concentration en $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ de l'ion dans la solution ;
 z_i sa charge ;
 N le nombre d'espèces ioniques différentes présentes en solution.

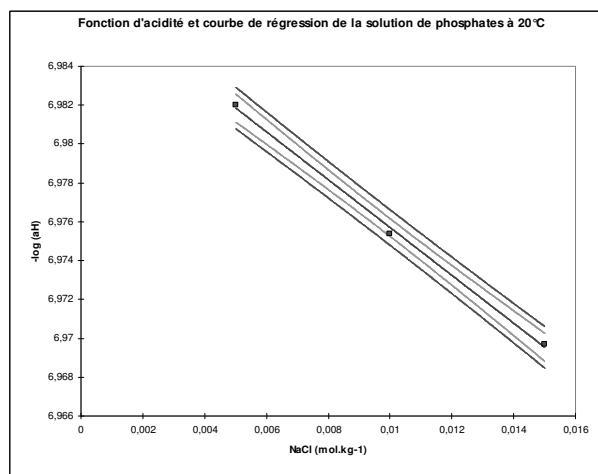


Fig. 3. – Exemple de courbe de fonction d'acidité.

2.2.4. Estimation des incertitudes des mesures du pH primaire

Le calcul d'incertitude est déterminé à partir de l'expression (6) et de la convention IUPAC [4] ; il est défini comme :

$$u(pH(S)) = u(-\log a_H \gamma_{Cl}^\circ) = u(pa^\circ) = \sqrt{u^2(pa_H \gamma_{Cl}) + u_{intercept}^2},$$

où :

– $u(pa_H \gamma_{Cl})$ est l'incertitude type de $(pa_H \gamma_{Cl})$ calculée à la plus faible concentration d'ions chlorures définie comme :

$$u^2(pa_H \gamma_{Cl}) = \sum_i^n \frac{\partial p(a_H \gamma_{Cl})}{\partial x_i} u^2(x_i),$$

où x_i est une variable de la fonction ($pa_H \gamma_{Cl}$, cf. formule (5)) et n est le nombre total de variables.

– $u_{intercept}$ est l'incertitude type due à l'extrapolation linéaire de la courbe de fonction d'acidité et calculée suivant l'équation :

$$u(\text{intercept}) = s \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{\bar{m}_{Cl}^2}{\sum_{i=1}^N (m_{Cl} - \bar{m}_{Cl})_i^2}}$$

$$\text{et } s^2 = \frac{\sum_{i=1}^N [pa_{m_{Cl}} - (pa_0 + b \cdot m_{Cl})]_i^2}{N - 2},$$

avec :

m_{Cl} : molalité en ions chlorures ;

\bar{m}_{Cl} : moyenne des molalités en ions chlorures ;

$pa_{m_{Cl}}$: valeur mesurée de la fonction d'acidité ;

pa_0 : ordonnée à l'origine de la droite de régression ;

b : pente de la droite de régression ;

N : nombre de points de mesures ($N = 9$ minimum).

L'incertitude associée au coefficient d'activité de l'ion chlorure est considérée comme nulle, au final, les incertitudes types se répartissent comme présenté dans le tableau 2 :

Tableau 2

Exemple de calcul d'incertitude du pH(S).

Grandeur	Valeur x_i	Incrtitude type $u(x_i)$	Coefficient de sensibilité c_i	Contribution $u_i(y)^2 = u(x_i)^2 c_i^2$	Poids en % de la contribution $u_i(y)^2$
E (V)	0,89889	$3 \cdot 10^{-5}$	17,19	$2,65 \cdot 10^{-7}$	22,1
E° (V)	0,225631	$4,65 \cdot 10^{-5}$	-17,19	$6,38 \cdot 10^{-7}$	53,5
T (K)	293,15	0,0107	-0,039	$1,74 \cdot 10^{-7}$	14,6
m_{Cl} ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0,005	$3,16 \cdot 10^{-6}$	86,85	$7,53 \cdot 10^{-8}$	6,3
ρ_{H_2} (Pa)	100237	100	$-2,17 \cdot 10^{-6}$	$4,07 \cdot 10^{-8}$	3,4
			$\sum u(pa)^2$	$1,193 \cdot 10^{-6}$	100
Incrtitude type combinée $u(pa) = [\sum u(pa)^2]^{0,5}$			$u_c(pa)$	$1,09 \cdot 10^{-3}$	
Intercept	0,0008	1		$6,7 \cdot 10^{-7}$	34,9
$U(pa)$				$1,193 \cdot 10^{-6}$	65,1
			$\sum (u_i)^2$	$1,833 \cdot 10^{-6}$	100
Incrtitude type $u(\text{pH}(s))$				$1,354 \cdot 10^{-3}$	
Incrtitude élargie ($k=2$) sur $\text{pH}(S)$			$U(k)$	0,0027	

Le tableau 2 montre que l'incertitude sur la détermination du potentiel E° des électrodes de référence représente 53,5 % de l'incertitude sur la fonction d'acidité, ce qui est la plus grande contribution. La mesure de E° avec l'incertitude la plus faible est donc primordiale pour obtenir une incertitude finale faible.

3. Certification de solutions tampons primaires

A travers la certification de solutions tampons primaires, le LNE envisage de mettre en place la chaîne de traçabilité présentée sur la figure 4.

Le sommet de cette chaîne est caractérisé par la certification de solutions tampons primaires, dans une cellule sans jonction, avec une incertitude élargie comprise entre 0,003 pH et 0,005 pH.

A l'heure actuelle, seuls sept laboratoires nationaux de métrologie sont capables de certifier des solutions tampons primaires avec ce niveau d'incertitude.

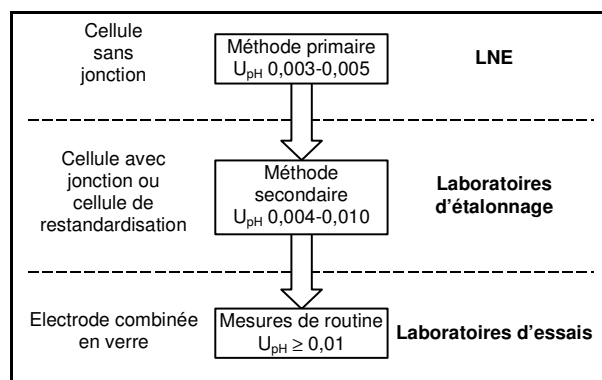


Fig. 4. – Chaîne de traçabilité pour les mesures de pH.

3.1. Mise en place du banc



Fig. 5. – Banc de référence primaire du LNE.

L'acquisition des mesures est effectuée par :

- un multimètre Keithley 2001 équipé d'un scanner pour la mesure de la f.é.m. ;
- un capteur de pression Druck ;

- un thermomètre Telna 8M équipé de trois sondes Pt100, 4 fils.

La régulation de la température est assurée par un bain thermostatique Tamson de 96 litres réalisé sur mesure.

Enfin, pour obtenir l'exactitude suffisante lors de la mesure du potentiel standard, le titre de la solution d'HCl à $0,01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ est déterminé par titrimétrie, méthode primaire validée au cours de comparaisons internationales du CCQM (Comité Consultatif pour la Quantité de Matière).

3.2. Validation du banc primaire

Trois solutions tampons primaires ont été choisies : phtalates, phosphates et borates. Le pH de ces solutions se situe entre 4 et 9 unités pH.

Les résultats sont présentés dans les tableaux suivants.

Tableau 3
Valeurs de pH et incertitudes associées pour la solution tampon de phtalates.

$t, ^\circ\text{C}$	pH (LNE)	pH (IUPAC)
20	$4,001 \pm 0,003$	4,001
25	$4,006 \pm 0,003$	4,005
30	$4,013 \pm 0,003$	4,011

Tableau 4
Valeurs de pH et incertitudes associées pour la solution tampon de phosphates.

$t, ^\circ\text{C}$	pH (LNE)	pH (IUPAC)
20	$6,879 \pm 0,003$	6,881
25	$6,865 \pm 0,003$	6,865
30	$6,854 \pm 0,003$	6,853

Tableau 5
Valeurs de pH et incertitudes associées pour la solution tampon de borates.

$t, ^\circ\text{C}$	pH (LNE)	pH (IUPAC)
20	$9,225 \pm 0,003$	9,225
25	$9,175 \pm 0,003$	9,180
30	$9,135 \pm 0,003$	9,139

Pour les trois solutions étudiées, l'incertitude élargie est en moyenne de 0,003 unité pH ($k = 2$) et les valeurs de pH mesurées sont proches des valeurs tabulées figurant dans IUPAC.

3.3. Résultats de la comparaison trilatérale

La comparaison (comparaison Euromet 696) pilotée par la PTB a porté sur une solution tampon de phthalates de force ionique inconnue. La procédure d'essai et les moyens de mesures sont identiques à ceux utilisés lors de la certification des solutions tampons primaires.

Tableau 6

Valeurs de pH et incertitudes associées pour la solution inconnue de la comparaison Euromet 696

	15 °C	25 °C	37 °C
LNE	3,991 9 ± 0,002 4	4,000 2 ± 0,003 8	4,020 9 ± 0,004 6
VNIIFTRI	3,996 1 ± 0,003 2	4,003 6 ± 0,003 1	4,020 1 ± 0,003 8
PTB	3,998 5 ± 0,002 4	4,005 2 ± 0,002 4	4,022 5 ± 0,002 4

En rapportant les résultats de la comparaison trilatérale à ceux de la dernière comparaison clé CCQM [7], il est plus facile d'évaluer la place du LNE au rang international.

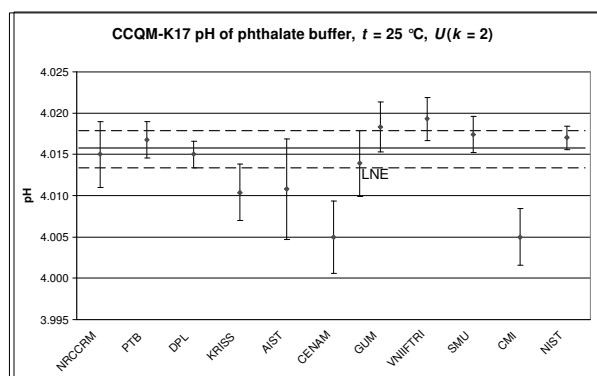


Fig. 6. – Résultats de la CCQM-K17.

La figure 6 fait apparaître deux groupes de laboratoires. Le premier groupe, composé de 7 laboratoires (NRCCRM, PTB, DPL, GUM, VNIIFTRI, SMU et NIST) rassemble les laboratoires ayant des compétences reconnues en pH-métrie (plusieurs dizaines d'années d'expérience pour la plupart).

La comparaison Euromet 696 a permis au LNE de faire reconnaître le banc primaire et de participer aux comparaisons organisées par le CCQM.

Le CCQM envisageant une comparaison sur une solution tampon de carbonates (pH = 10), le LNE a cherché à valider la méthode de mesure pour ce nouveau matériau.

3.4. Développement de la méthode de mesure pour la solution tampon de carbonates

La solution de carbonates est préparée à partir de carbonate de sodium (Na_2CO_3) et de bicarbonate de sodium (NaHCO_3) (de pureté supérieure à 0,995 kg/kg) afin d'obtenir une solution équimoléculaire à $0,025 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Le bicarbonate de sodium est séché à température ambiante pendant 24 h dans un dessiccateur contenant du perchlorate de magnésium. Le carbonate de sodium est séché pendant 2 h à 275 °C puis conservé dans un dessiccateur avec du perchlorate de magnésium également.

La difficulté lors de la préparation de la solution provient principalement des échanges de carbonates entre la solution tampon et l'atmosphère.

L'eau utilisée pour la dissolution des sels doit être libre de CO_2 , elle est obtenue après ébullition pendant 10 min d'eau ultra pure qui est ensuite refroidie dans un flacon contenant une capsule de chaux sodée.

La dissolution des sels est effectuée dans un flacon en polyéthylène et une attention particulière est portée sur l'homogénéisation de la solution.

A chaque étape de la préparation, il faut limiter les échanges entre la solution et l'atmosphère.

La particularité de la manipulation de la solution tampon de carbonates est le remplissage des cellules de Harned. Celui-ci s'effectue par poussée de la solution dans la cellule par un débit d'argon.

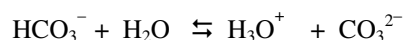
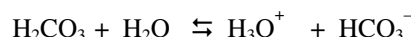
3.4.1. Essais

Les essais sont réalisés dans des cellules de Harned, avec une solution tampon fraîchement préparée, deux cas sont envisagés :

- la mesure du pH à une température fixée lors d'un essai : 6 cellules sont remplies avec une solution tampon de carbonates fraîchement préparée, contenant respectivement une concentration de NaCl de $5\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (cellules 1, 2 et 3), $10\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (cellules 4 et 5) et $20\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (cellule 6) ;
- La mesure du pH à trois températures lors d'un même essai : 3 cellules sont remplies avec la solution de carbonates contenant respectivement $5\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $10\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ et $20\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ de NaCl.

3.4.2. Méthode d'exploitation des mesures

Pour la solution tampon de carbonates, les équilibres mis en jeu sont :



Cette solution tampon de carbonates n'est pas stable au cours du temps.

En effet, lorsqu'on alimente la cellule en H₂, on favorise la production de CO₂ par la solution qui entraîne la consommation des carbonates de la solution et déplace les équilibres précédents vers la gauche

De ce fait, les mesures de potentiel dans la cellule n'atteignent jamais un palier de stabilité.

Lors de la réunion du CCQM en octobre 2003, une méthode d'exploitation des mesures de la f.é.m. de la solution tampon de carbonates a été préconisée.

On distingue deux cas de figure :

Dans le cas où les mesures sont effectuées à une seule température, la valeur du potentiel E_1 (considérée comme stable) correspond à l'extrapolation à $t = 0$ des valeurs de potentiel enregistrées au cours de l'essai comme décrit sur la figure 7, pour la cellule 6.

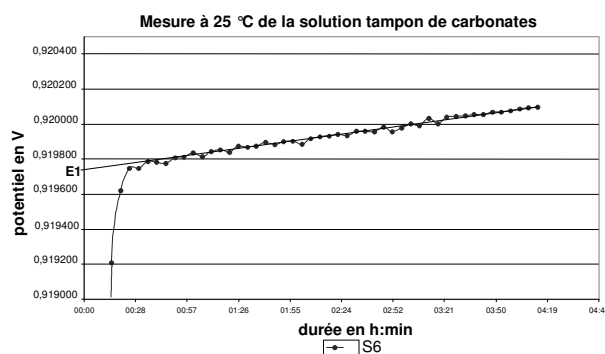


Fig. 7. – Exploitation des données pour une solution tampon de carbonates à une seule température.

Dans le second cas, où les mesures sont effectuées à plusieurs températures, pour la première température, on applique la méthode décrite ci-dessus. Pour les températures suivantes, par exemple la deuxième température, on extrapole à n_1 (temps auquel on passe de la température t_1 à la température t_2) les valeurs de potentiel mesurées, on obtient alors a valeur E_2 .

On calcule, le potentiel E'_2 considéré comme valeur de potentiel stable comme suit :

$$E'_2 = E_2 - \alpha_1 n_1, \quad (9)$$

avec :

E'_2 : valeur de potentiel calculé et pris en compte pour le calcul du pH ;

E_2 : valeur de potentiel obtenu par extrapolation des mesures de f.é.m. au temps n_1 ;

α_1 : valeur de la pente de la droite d'extrapolation des mesures de f.é.m. pour la température t_1 .

De la même façon, si on mesure à trois températures différentes au cours d'un essai, la valeur du potentiel considéré comme valeur stable à la température t_3 est calculée par :

$$E'_3 = E_3 - \alpha_1 n_1 - \alpha_2 (n_2 - n_1) \quad (10)$$

L'exploitation graphique des données est représentée sur la figure 8.

Le protocole et la méthode d'analyse des résultats ont été utilisés lors de la comparaison organisée par le CCQM, CCQM P52.

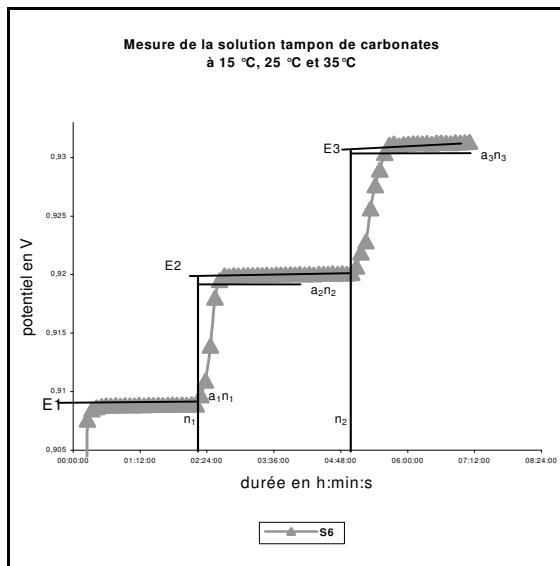


Fig. 8. – Exploitation des données pour une solution tampon de carbonates dans le cas où les potentiels sont enregistrés à plusieurs températures au cours d'un même essai.

3.4.3. Résultats de la CCQM P52

La comparaison CCQM P52 a débuté en 2004, elle a été pilotée par le SMU, laboratoire de métrologie slovaque.

Cette comparaison a porté sur deux échantillons, un échantillon solide (composé de 2 sels de carbonates) et un échantillon liquide (solution tampon de carbonate de force ionique inconnue)

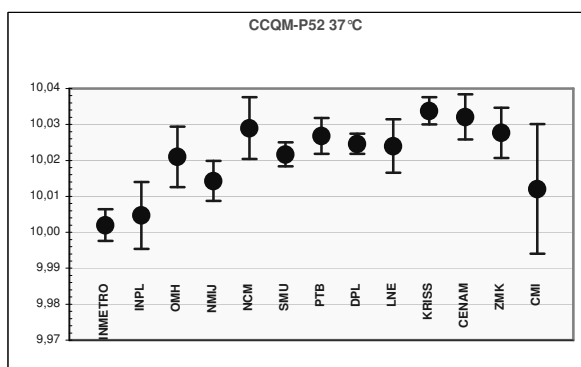


Fig. 9. – Résultats de la comparaison CCQM-P52 pour le matériau solide.

La comparaison sur le matériau solide a pour but de vérifier la capacité du laboratoire à préparer la solution tampon de carbonates. La mesure pour ces essais est effectuée à 3 températures (15 °C, 25 °C et 37 °C), le graphe de la figure 9 donne les résultats de la comparaison à 37 °C.

Les résultats du LNE sont comparables à ceux de laboratoires plus expérimentés, même si l'incertitude élargie est encore un peu élevée.

La mesure de la solution tampon de force ionique inconnue est réalisée à 25 °C uniquement.

La figure 10 regroupe les résultats des participants.

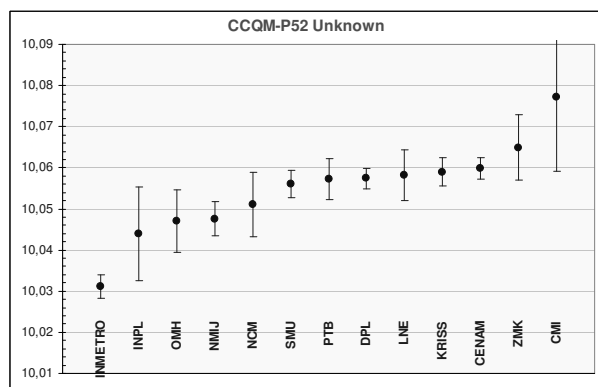


Fig. 10. – Résultats de la comparaison CCQM-P52 pour le matériau liquide.

On note que comme pour le matériau solide, la position du LNE est très satisfaisante.

Cette comparaison a montré les capacités du LNE en terme de mesure primaire du pH mais également de savoir-faire, car la solution tampon de carbonate (pH = 10) est une des solutions les plus difficiles à maîtriser au cours des manipulations.

4. Conclusions et perspectives de développement

Bien qu'il reste à étendre les capacités de mesure du LNE vers les pH faibles (solution primaire de tetroxalates à pH de 1,6) et vers les pH élevés (solution primaire d'hydroxyde de calcium à pH de 12), le développement et la validation du banc de référence primaire peuvent être considérés comme achevés. Malgré la très jeune expérience du LNE dans ce domaine, les résultats obtenus au cours de deux comparaisons internationales nous ont permis de faire reconnaître notre compétence auprès de nos homologues étrangers. Avec l'accréditation Cofrac obtenue en janvier 2004, le LNE dispose désormais de possibilités d'étalonnage (*CMCs, Calibration and Measurements Capabilities*) pour des valeurs de pH comprises entre 4 et 10.

L'extension de notre gamme de mesure sera réalisée à l'occasion des futures comparaisons CCQM, la première (tetroxalates) étant prévue en 2007.

La deuxième phase de développement en pH-métrie consiste à transférer nos compétences vers les industriels et les laboratoires.

La plupart des utilisateurs de pH-mètres associent l'exactitude des mesures de pH à la résolution de leurs appareils et négligent les principales sources d'incertitudes dont l'origine est parfois très complexe.

Il apparaît donc comme essentiel de mieux informer les utilisateurs de pH-mètres sur les différents facteurs d'influence liés aux mesures de pH. C'est l'objectif principal du projet IUPAC « *Comparable pH measurements by metrological traceability* » auquel le LNE est associé. Ce projet, piloté par l'université de Lisbonne, doit durer 3 ans. Il a pour objectif la rédaction de nouvelles recommandations IUPAC pour les mesures de pH dans les eaux et dans les fluides biologiques. La réunion de lancement du projet a eu lieu en avril 2005 au LNE.

Un autre axe d'études, actuellement en cours, concerne l'évaluation des appareils de mesure du pH *in situ*. En effet, depuis plusieurs années, les instruments de mesure *in situ* se sont largement développés dans de nombreux secteurs d'activité (environnement, contrôle de procédés industriels...). Ils présentent des avantages considérables par rapport aux instruments de mesure de laboratoire, notamment :

- pas de modification de l'échantillon pendant le transport et le stockage ;
- une information instantanée permettant une prise de décisions rapide de la part des donneurs d'ordre (industriels, pouvoirs publics).

Or il existe actuellement très peu de documents normatifs sur l'évaluation de tels appareils, notamment dans le domaine de l'eau.

Le LNE a donc proposé en février 2005 d'organiser un projet Euromet sur ce sujet. L'objectif est de produire des recommandations pour l'évaluation des appareils de mesure de pH *in situ* dans le domaine des eaux. Il regroupe 6 laboratoires nationaux de métrologie : l'IEN, le NPL, la PTB, le SMU, l'UME et le LNE qui en assure le pilotage.

Ce projet doit permettre d'aboutir à la création d'une norme spécifique au pH en relation avec la norme NF ISO 15839 de 2004 « Qualité de l'eau - Matériel d'analyse/capteurs directs pour l'eau - Spécifications et essais de performance » [8].

Au niveau national, le LNE s'appuie, pour ce projet, sur différents partenaires :

- le Centre Technique pour la Mesure de l'Eau (CTME) qui a pour projet de développer un banc d'évaluation d'appareils de mesure *in situ* dans le domaine de l'eau auquel le LNE, membre de l'Association pour la Certification des Instruments de Mesure de l'Environnement (ACIME) et membre du Conseil d'administration du CTME depuis avril 2005, est associé ;
- FABRILABO, chambre syndicale des fabricants de matériel de laboratoire ;
- le BRGM qui possède des compétences reconnues sur les mesures *in situ* dans les eaux « propres » ;
- l'IFREMER pour les eaux de mer.

Enfin, il est prévu de proposer un projet Euromet sur la vérification des solutions étalons commerciales actuellement disponibles en Europe. Il existe une quantité considérable de solutions tampons de pH sur le marché. Or très peu d'entre elles présentent des garanties quant à leur traçabilité. Ce projet doit permettre de dresser le bilan de l'exactitude des solutions étalons au niveau européen. Elle nécessite des développements importants au LNE, notamment la production de Matériaux de référence primaires et la réalisation de cellules de pH secondaires qui permettent des mesures beaucoup plus rapides. Le développement de ces matériaux primaires et des bancs secondaires doit commencer dès l'année 2006 pour que le projet puisse être présenté lors de la réunion Euromet Métrologie en chimie, Metchem, en février 2007.

Références

- [1] « La chimie analytique : mesure et société », Académie des Sciences, *Rapport sur la science et la technologie* n°6, 2000.
- [2] BATES R.G., "Determination of pH : Theory and Practice", *UMI*, Ed. 2, 1973.
- [3] BATES R.G., "The modern meaning of pH", *CRC Critical Review in analytical chemistry*, Janvier 1981, 247-278.
- [4] BUCK R.P., RONDINI S., COVINGTON A.K., BAUCKE F.G.K., BRETT C.M.A., CAMOES M.F., MILTON M.J.T., MUSSINI T., NAUMANN R., PRAT K.W. T, SPITZER P. et WILSON G.S., "The measurement of pH – Definition, standards and procedures", *Report of the working party on pH, IUPAC*, Draft, 2001.
- [5] SPITZER P., "Traceability of pH measurements", Working group on pH, *IUPAC*, 1999, 75-78.
- [6] PHILIPPE R., « Développement des bancs primaires pour la mesure du pH et de la conductivité électrique des solutions », *Mémoire CNAM*, 2003.
- [7] SPITZER P., "pH determination on a phthalate buffer by Harned cell measurements", *Projet de rapport CCQM-K17*, 2002.
- [8] NF ISO 15839, « Qualité de l'eau - Matériel d'analyse/capteurs directs pour l'eau - Spécifications et essais de performance », *AFNOR*, 2004.