

# P-15V1 – MÉTHODE DE MESURE IN SITU DU pH DE L'EAU PAR LA MÉTHODE ELECTROCHIMIQUE

## 1. Domaine d'application

Cette méthode concerne la mesure du pH dans des solutions aqueuses :

- non salines (conductivité < à 20000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  à 25 °C) ;
- de température comprise entre 0 et 50 °C ;
- de pH compris entre 2 et 12 upH.

C'est la méthode électrochimique qui est uniquement prise en compte, celle-ci donnant d'excellents résultats dans les gammes citées.

## 2. Introduction

La mesure du pH est une mesure très importante car elle s'invite dans de nombreux domaines souvent comme paramètre indicatif voire comme paramètre décisif ; ainsi, dans les eaux naturelles, les valeurs trop faibles ou trop élevées de pH sont défavorables à la vie et à sa diversité. Dès lors, les autorisations de rejets d'eaux industrielles ou urbaines limitent clairement les valeurs de ce paramètre. De même, la valeur du pH intervient dans des processus comme la floculation en STEP ou dans la biodisponibilité des certaines substances et en particulier les métaux.

## 3. Principe

Le pH d'une solution représente son caractère acide ou basique ; il est défini comme l'opposé du logarithme en base 10 de l'activité des ions hydrogène en solution soit :

$$pH = -\log a_{H^+}$$

C'est un nombre adimensionnel valable pour des activités en  $H^+$  compris entre  $10^0$  et  $10^{-14}$  ; il est donc situé dans une fourchette de 0 à 14.

Le pH neutre est défini à  $pH = 7$  ; en deçà, il signe un caractère acide, au-delà un caractère basique.

Dans les eaux, on peut déterminer le pH en mesurant une différence de potentiel entre une électrode de référence et une électrode de mesure en application de la loi de Nernst :

$$E = E_0 + 2.3 * \frac{RT}{nF} * \log a_{H^+}$$



avec :

E : le potentiel de l'électrode mesuré,  
 $E_0$  : le potentiel normal de l'électrode qui est réalisé pour une activité en hydrogène égale à 1,  
R : la constante des gaz parfaits (8.314 J/mol.°K),  
T : la température absolue en °K,  
n : la charge ionique,  
F : la constante de Faraday (96.485 Coulombs/mol),

On peut simplifier l'équation en écrivant :

$$E = \text{Const.} - \text{pente} * \text{pH}$$

Ou

$$\text{pH} = \frac{\text{Const.} - E}{\text{pente}}$$

La valeur de la constante dépend de la nature de l'électrode et de son vieillissement.

La valeur de la pente dépend de la température et du vieillissement de la sonde. La mesure de la température est donc indispensable.

Un étalonnage en au moins deux points est obligatoire pour déterminer les deux inconnues que sont la constante et la pente.

#### 4. Appareillage

L'appareillage est composé d'un boîtier d'acquisition et d'une sonde.

La sonde est constituée d'une électrode de température, d'une électrode de mesure et d'une électrode de référence ou d'un dispositif d'électrodes groupées. Les sondes combinées sont de plus en plus fréquentes et très conseillées pour les mesures in-situ. Il existe différents types de sondes adaptées à des solutions de forces ioniques différentes et plus particulièrement pour des solutions faiblement tamponnées (conductivité électrique < 50 µS/cm).

La différence de potentiel est mesurée et amplifiée par l'acquisiteur qui la traduit en termes de pH en utilisant les paramètres d'étalonnage.

Les appareils récents apportent une correction automatique lors de l'étalonnage ou de l'ajustage dans une solution de référence connue en ramenant la valeur mesurée à une température standard de 20 ou 25 °C. Cette correction automatique est théorique et dépend de la solution étalon utilisée ; pour se prémunir de l'approximation éventuelle de cette correction, il suffit de placer la solution étalon à la température de référence.

## 5. Etalonnage – Ajustage

### 5.1. Introduction

On distingue trois types d'actions ayant pour but d'assurer la correction des mesures :

- vérification d'étalonnage : il s'agit de vérifier par une mesure unique s'il n'y a pas de biais ; pour ce faire, il faut utiliser une solution étalon d'une valeur proche de la valeur mesurée (a posteriori) ou attendue (a priori) ;
- étalonnage : il s'agit de déterminer le biais de la droite de mesures entre deux points ; on utilise alors deux solutions étalons encadrant la gamme des mesures ; les écarts entre les valeurs lues et attendues pour les deux solutions déterminent la droite de correction, les corrections étant apportée a posteriori ;
- ajustage : il s'agit de déterminer et de corriger le biais de la droite de mesures entre deux points ; on utilise alors deux solutions étalons encadrant la gamme des mesures ; les écarts entre les valeurs lues et attendues pour les deux solutions sont prises en compte par le boîtier d'acquisition afin d'apporter une correction d'affichage permanente.

Après et avant chaque campagne de mesures, on procède à un étalonnage ; cet étalonnage permet de quantifier l'importance de la dérive éventuelle des mesures depuis l'ajustage ou l'étalonnage précédent. Si l'écart est trop important, on procède à un ajustage.

### 5.2. Vérification d'étalonnage

Cette vérification n'est utile que si on dispose d'un étalon très proche de la valeur mesurée ou attendue.

### 5.3. Etalonnage

L'étalonnage nécessite deux solutions étalon encadrant la gamme des mesures.

Les solutions étalons sont placées dans une ambiance thermostatée (bain, enceinte climatisée) à une température de référence ; cette température de référence est soit  $20 \pm 1$  °C, soit  $25 \pm 1$  °C en fonction des marques d'appareils utilisés et des solutions tampons correspondantes.

Après rinçage à l'eau alimentaire et séchage, la sonde est plongée dans la première solution tampon. Après stabilisation, on note la valeur sur le rapport d'étalonnage. Après rinçage à l'eau alimentaire et séchage de la sonde, on effectue la même opération avec la seconde solution tampon. Noter la seconde valeur sur le rapport d'étalonnage.

### 5.4. Ajustage

L'ajustage nécessite quatre solutions étalons :

- deux solutions étalons encadrant la gamme des mesures pour l'ajustage ;
- deux solutions étalons de contrôle ayant le même pH que celles utilisées pour l'ajustage mais de marque différente ou d'un lot différent.

Toutes les solutions sont placées dans une ambiance thermostatée (bain, enceinte climatisée) à une température de référence.

Après rinçage à l'eau alimentaire et séchage, la sonde est plongée dans la première solution tampon. Après stabilisation, on procède à l'ajustage. Après rinçage à l'eau alimentaire et séchage de la sonde, on effectue la même opération avec la seconde solution tampon.

Après l'ajustage à la seconde référence, la valeur de la pente est notée.

Après ajustage, le bon fonctionnement de l'appareil est vérifié en réalisant la mesure avec les 2 solutions étalons de contrôle ; les valeurs sont notées sur le rapport d'ajustage. Le laboratoire précise dans le rapport d'ajustage l'écart maximum de tolérance adopté.

## 5.5. Cartes de contrôle

Afin de maîtriser les dérives dans le temps, il est utile de suivre certaines mesures de manière statistique au moyen d'un système de surveillance validé (idéalement accrédité).

En voici un exemple.

La mesure du pH d'une solution tampon de contrôle de valeur différente des solutions étalon utilisées pour l'ajustage est réalisée et reportée sur une carte de Shewhart (cartes de moyennes). Sur cette carte sont reportés la valeur cible ainsi que les limites d'alerte (2s) et d'action (3s).

### Interprétation des cartes de contrôle

Une situation « hors contrôle » est définie par un des critères suivants :

- 1 valeur de contrôle hors limite d'action ;
- 2 valeurs consécutives entre les limites d'alerte et d'action.

Une situation est sous contrôle mais en situation d'alerte, si :

- 1 valeur se situe entre les limites d'alerte et d'action ;
- 7 valeurs consécutives sont croissantes ou décroissantes ;
- 10 valeurs consécutives sont du même côté de la valeur cible.

La pertinence de ces limites sera vérifiée annuellement et adaptée si besoin.

Pour chaque carte, examen des 60 derniers points :

- nombre de dépassement de 2 s (doit être compris entre 1 et 6) ;
- la différence entre la moyenne des 60 points et la valeur cible doit être inférieure à 0.35s.

## **6. Instructions opératoires**

### **6.1. Dans un flux**

La sonde est plongée directement dans le flux en l'enfonçant le plus possible dans le liquide sans noyer l'orifice de mise à l'air lorsqu'il y en a un. Le rinçage de la sonde est effectué naturellement dans le flux.

Après la mesure, rincer la sonde avec de l'eau alimentaire ou de l'eau déminéralisée. Remettre la sonde dans son fourreau avec un peu de KCl.

### **6.2. Sans flux**

Un échantillon est prélevé dans un récipient adéquat de mesure. Le récipient et la sonde sont rincés avec l'eau à mesurer.

Placer la sonde dans l'échantillon d'eau et homogénéiser en tournant la sonde dans le liquide sans provoquer d'agitation. Laisser la mesure se stabiliser avec la sonde au repos. Une fois la stabilisation atteinte, mémoriser la valeur affichée et refaire quelques tours avec la sonde. Une fois stabilisée à nouveau, noter la valeur si celle-ci ne diffère pas de 0.02 upH de la valeur mémorisée. Sinon, refaire quelques tours jusqu'à obtention de deux valeurs consécutives telles que décrites.

Après la mesure, rincer la sonde avec de l'eau alimentaire ou de l'eau déminéralisée. Remettre la sonde dans son fourreau avec un peu de KCl.

### **6.3. Stabilisation**

La valeur est considérée comme stable lorsque la valeur affichée varie de moins de 0.02 unités pH par minute.

Dans une solution tamponnée, la stabilisation intervient généralement après moins d'une minute.

Dans une solution faiblement tamponnée (conductivité < 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), la stabilisation est lente ; elle peut intervenir parfois après 15 à 30 minutes.

Certains appareils proposent un verrouillage automatique de la mesure lorsque la mesure est considérée comme stable selon ses critères propres.

## **7. Expression des résultats**

Les mesures sont exprimées en unités pH à la température de l'échantillon avec une seule décimale.

## 8. Maintenance

Afin de garantir une certaine longévité à votre électrode, il est conseillé de :

- dans les eaux « propres », de rincer l'électrode avant usage avec l'eau de mesure ; l'électrode est rincée avec de l'eau alimentaire après chaque journée d'utilisation ;
- dans les eaux « sales », rincer l'électrode à l'eau distillée après chaque mesure ;
- dans tous les cas, conserver l'électrode en verre dans une solution de KCl 3M ou une solution adaptée recommandée par le constructeur (éviter l'eau distillée) ;
- nettoyer l'électrode lorsque cela est nécessaire avec une solution adaptée recommandée par le constructeur

## 9. Interférences

Les principales sources d'interférences sont :

- mesure dans des solutions alcalines ( $\text{pH} > 9$ ) où la présence de fortes concentrations en  $\text{Na}^+$  peut entraîner une erreur de l'ordre de 1 upH ; certains appareils proposent une correction automatique ;
- la présence de courants électriques vagabonds qui viennent s'ajouter à la mesure ;
- le vieillissement par encrassement ;
- le dégazage ou la mise en solution de  $\text{CO}_2$  atmosphérique dans des solutions faiblement tamponnées ;
- la présence de matières en suspension peut influencer la valeur ; il faut alors laisser décanter et mesurer sur le décanté ;
- certaines réactions entre l'électrolyte et la solution peuvent entraîner des précipitations dans la sonde et altérer la mesure.

## 10. Références

ISO 10523.

## Annexe

Exemple de carte de contrôle.

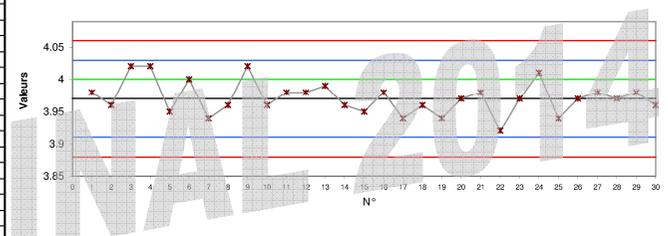


**Exemple de carte de contrôle**

Carte de contrôle	
Méthode d'essai :	Pm/018
Composé :	pH
Concentration :	4
Unités :	unité pH

Appuyer ici pour lancer la macro

N°	Date d'analyse (jj/mm/aaaa)	Analyste (initiales)	Infos complémentaires (période Pxx-aa, n° de réf. MRC...)	Valeur (x)	RMQ	Données en dehors des limites d'alerte (+/- 2s)	0
1	02/07/2010	MVE		3.98			
2	09/07/2010	MVE		3.96			
3	16/07/2010	MVE		4.02			
4	23/07/2010	MVE		4.02			
5	30/07/2010	MVE		3.95			
6	06/08/2010	MVE		4			
7	12/08/2010	ALE		3.94			
8	20/08/2010	MVE		3.96			
9	27/08/2010	MVE		4.02			
10	10/09/2010	MVE		3.96			
11	17/09/2010	MVE		3.99			
12	23/09/2010	Al F		3.98			
13	01/10/2010	MVE		3.99			
14	08/10/2010	Cl F		3.96			
15	15/10/2010	MVE		3.95			
16	22/10/2010	MVE		3.98			
17	28/10/2010	ALE		3.94			
18	05/11/2010	MVE		3.96			
19	10/11/2010	MVE		3.94			
20	19/11/2010	MVE		3.97			
21	26/11/2010	MVE		3.98			
22	03/12/2010	MVE		3.92			
23	07/01/2011	MVE		3.97			
24	13/01/2011	ALE		4.01			
25	21/01/2011	MVE		3.94			
26	28/01/2011	MVE		3.97			
27	04/02/2011	MVE		3.98			
28	11/02/2011	MVE		3.97			
29	17/02/2011	ALE		3.98			
30	25/02/2011	MVE		3.96			



BORNES		
Limite supérieure d'action	4.06	4.06
Limite supérieure d'alerte	4.03	4.03
Valeur cible	3.97	3.97
Limite inférieure d'alerte	3.91	3.91
Limite inférieure d'action	3.88	3.88
Moyenne	3.97	
Ecart-type	0.03	
Valeur vraie	4	4
+4s	4.09	4.09
-4s	3.85	3.85

Paramètres pour construire la carte 2

Moyenne	3.97
Ecart-type	0.03

Estimation de l'incertitude % (k = 2) 1.51 %

Mod127V03 Corrigé

