

ETUDE INTERNATIONALE SUR LES PRATIQUES DES MESURES PRIMAIRES DE PH EXPOSE DU PROBLEME ET BILAN DU QUESTIONNAIRE AUX INM

**Action I-A-03 : amélioration des pratiques intégrées des
opérateurs en prélèvements et en analyses chimiques**

CHAMPION R.
Janvier 2011

Programme scientifique et technique
Année 2010

Rapport final

Avec l'approbation de

et le soutien de

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le contexte du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2010 dans le cadre du partenariat ONEMA – LNE 2010, au titre de l'action I-A-03 : amélioration des pratiques intégrées des opérateurs en prélèvement et en analyses chimiques

L'auteur :

Rachel CHAMPION
LNE – DMSI- Département Biomédical et Chimie inorganique
rachel.champion@lne.fr

Vérification du document :
Gilles HERVOUET
BRGM
Gilles.hervouet@brgm.fr

Les correspondants

Onema : Christian JOURDAN, ONEMA-DCIE, christian.jourdan@onema.fr

Etablissement : Jacques LACHENAL, LNE-DMSI-Pôle Biologie et Chimie, jacques.lachenal@lne.fr

Référence du document : Champion R., Etude internationale sur les pratiques des mesures primaires de pH : Exposé du problème et bilan du questionnaire aux INM, rapport final, 17 pages.
2010LNE10_pratiques_internationales_mesures_primaires_pH.doc

Convention ONEMA-LNE n°1187/10.

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	International
Niveau géographique :	National
Niveau de lecture :	Professionnels, experts
Nature de la ressource :	Document

SOMMAIRE

1. AVANT-PROPOS
2. CONTEXTE
3. OBJECTIF DE LA COMPARAISON
4. RELATION ENTRE QUESTIONNAIRE ET FABRICATION D'UNE ELECTRODE DE REFERENCE
5. INFORMATIONS APORTEES PAR LE QUESTIONNAIRE
 - 5.1. section 1 : méthode générale utilisée par les laboratoires INM
 - 5.2. section 2 : préparation de la pâte d'oxyde d'argent
 - 5.3. section 3 : préparation du support des électrodes
 - 5.4. section 4 : méthode d'application et de réduction de l'oxyde d'argent
 - 5.5. section 5 : anodisation de l'électrode de référence (Ag/AgCl)
 - 5.6. section 6 : conditions de conservation des électrodes
6. CONCLUSION

Liste des annexes

Annexe : photo de la cellule de Harned du LNE.

ETUDE INTERNATIONALE SUR LES PRATIQUES DES MESURES PRIMAIRES DE PH : EXPOSE DU PROBLEME ET BILAN DU QUESTIONNAIRE AUX INM

RACHEL CHAMPION

RESUME

Une des missions des Instituts Nationaux de Métrologie (INM) est de mettre en place les références primaires ; les instituts valident les références (ou les méthodes) par le biais de comparaison.

En électrochimie, la mesure primaire du pH est une mesure conventionnelle qui nécessite d'acquérir un réel savoir-faire. Les comparaisons successives organisées par le BIPM pour cette mesure montrent un décalage entre les différents instituts.

La mesure primaire du pH consiste à mesurer une différence de potentiel entre une électrode de mesure (électrode à hydrogène) et une électrode de référence (Ag/AgCl) dans une cellule sans jonction.

Ce document présente un retour d'expérience des comparaisons sur les mesures primaires de pH. A travers ce retour d'expérience, il s'agit d'identifier les différences dans les techniques pour faire ressortir les facteurs influents.

Les facteurs influents identifiés peuvent être classés selon

- les matériaux utilisés
- la composition des électrodes nécessaires à la mesure
- les conditions de conservation

L'influence de chaque facteur est détaillée en fonction de la réponse de l'électrode de référence.

L'étude montre qu'il faut approfondir encore les connaissances sur les facteurs influents pour aider les INM à obtenir des mesures de pH primaires comparables.

Mots clés (thématique et géographique) :

Electrochimie, pH, mesure primaire, métrologie

INTERNATIONAL STUDY ON THE PRACTICES OF THE PRIMARY MEASUREMENT OF PH: PRESENTATION OF THE PROBLEM AND THE RESULTS OF THE QUESTIONNAIRE SENDED AT THE INM

RACHEL CHAMPION

ABSTRACTS

One of the missions of the National Institutes of Metrology (INM) is to set up the primary references; institutes validate the references (or the methods) by means of comparison.

In electrochemistry, the pH primary measurement is a conventional measurement which requires to acquire real skills. The successive comparisons organized by the BIPM for this measure show a gap between the various institutes.

The primary measurement of pH consists in measuring a difference of potential between an electrode of measure (hydrogen electrode) and a reference electrode (Ag / AgCl) in a cell without junction.

This document presents an experience feedback of the comparisons on the primary measurements of pH.

Through this experience feedback, the aim is to identify the differences in techniques to highlight the influential factors.

The identified influential factors can be classified according to

- The materials used
- The composition of electrodes necessary for the measure
- The conditions of preservation

The influence of every factor is detailed according to the answer of the reference electrode.

The study shows that it is necessary to increase still the knowledge on the influential factors to help the INM to obtain comparable pH primary measurements.

Key words (thematic and geographical area):

Electrochemistry, pH, primary measurement, metrology

1. AVANT- PROPOS

Le LNE, en tant qu'Institut National de Métrologie (INM), participe régulièrement à des comparaisons internationales organisées par le BIPM ou par EURAMET pour établir des valeurs et des méthodes de références raccordées au système international et à ce titre fournira à l'ONEMA une synthèse de quelques travaux de comparaison ayant un objet en lien avec le domaine aquatique.

Brève description de l'organisation de la métrologie internationale :

Le Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), implanté à Sèvres (92) près de Paris, a pour mission d'assurer l'uniformité des mesures et leur traçabilité au système international (SI). Aux termes de la Convention du Mètre – traité diplomatique conclu entre 53 états – le BIPM fonctionne sous la surveillance exclusive du Comité International des Poids et Mesures (CIPM), lui-même sous l'autorité de la Conférence Générale des Poids et Mesures (CGPM), qui élit les membres du CIPM et organise une réunion périodique avec les représentants des gouvernements des 53 états membres. Le CIPM a créé des Comités Consultatifs qui rassemblent les experts mondiaux dans des domaines particuliers, pour le conseiller sur les questions scientifiques et techniques.

Le Comité Consultatif pour la Quantité de Matière (CCQM) est l'un des ces comités. Les comparaisons internationales qu'il organise sont codées sous ce sigle avec un numéro d'ordre (ex : K70 ; P107). Pour en savoir plus, consulter le site du bipm.org.

EURAMET e.V. (EUROpean Association of national METrology institutes – NMI) est une organisation, officiellement créée le 11/01/2007. Elle fait suite à l'association EUROMET qui date de 1987 avec la signature d'un accord de coopération (Memorandum of Understanding – MoU), qui a été dissolue en juin 2007. EURAMET comprend les laboratoires nationaux de métrologie (INM) des pays de l'Union Européenne élargie (33 pays), ceux de l'association européenne de libre échange (AELE) et le Joint Research Centre – JRC – laboratoire de la Commission des communautés européennes, mais également d'états qui souhaitent entrer dans l'union Européenne : Turquie , serbie. Pour en savoir, consulter le site metrologie-francaise.fr/./euramet.asp.

Ces travaux ont pour finalité de comparer les capacités analytiques des instituts nationaux de métrologie pour des couples substances+matrices très ciblés, ou pour des mesures primaires, qui feront l'objet de déclaration de Calibration Measurement Capabilities (CMC). Ces dernières démontrent la validation de la méthode employée par l'INM, le niveau d'incertitude atteint. Ces informations permettent une comparaison des compétences des INM entre eux.

2. CONTEXTE

Un certain décalage sur plusieurs années a été constaté entre les comparaisons internationales de la mesure primaire du pH, en INM. En 2010, un travail destiné à déterminer les facteurs d'influence et à y remédier est réalisé à partir des retours d'expérience des participants aux EIL précédents.

Le rapport suivant expose comment a été réalisé le retour d'expérience et les actions correctrices qu'il aura initié au niveau des pratiques de mesure primaire du pH (bilan de la CCQM P37.1).

Historique

Depuis environ 10 ans, 5 comparaisons clés ont été organisées par le groupe de travail du CCQM et 15 laboratoires ont participé à au moins une de ces comparaisons.

A l'issue de chaque comparaison, on établit un degré d'équivalence qui permet de comparer les mesures effectuées par les différents instituts.

La figure 1, ci-dessous, reprend tous les degrés d'équivalence obtenus par chacun des laboratoires au cours de différentes comparaisons.

On constate qu'il n'y a pas de tendance alors que l'on s'attend à une diminution du degré d'équivalence au fur et à mesure que les laboratoires acquièrent de l'expérience dans les mesures primaires.

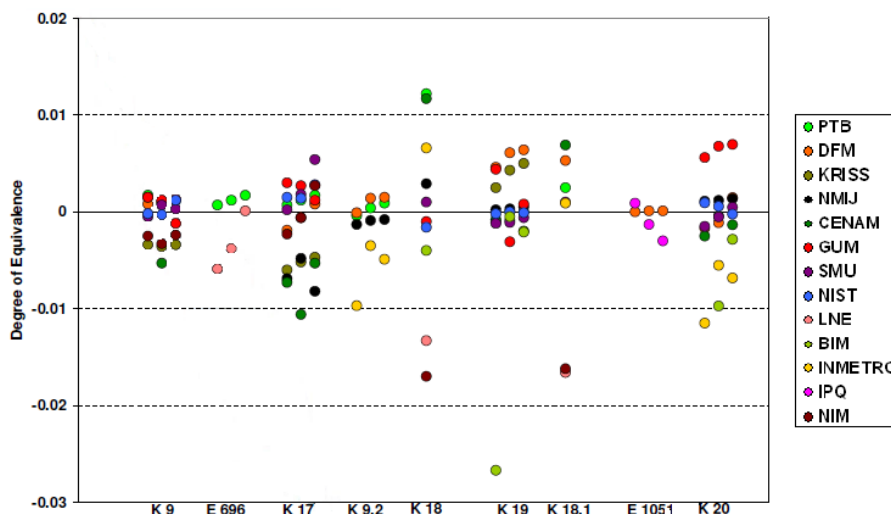


Figure 1 : Degrés d'équivalence obtenus par les laboratoires nationaux de métrologie pour chacune des comparaisons clés

La mesure du pH primaire est une détermination conventionnelle de la fonction d'acidité. La fonction d'acidité $p(a_{H^+Cl})$ est définie selon l'équation :

$$p(a_{H^+Cl}) = -\log(a_{H^+Cl}) = \frac{E_{II} - E^{\circ}}{RT/F \ln 10} + \log \frac{m_{Cl^-}}{m^{\circ}} - \frac{1}{2} \log \frac{p_{H_2}}{p^{\circ}}$$

Avec :

$E^{\circ}_{Ag/AgCl}$: le potentiel standard de l'électrode de référence (en V)

E_{II} : le potentiel mesuré corrigé (en V)

R : constante des gaz parfaits ($R = 8,314472$ ($u=15 \cdot 10^{-6}$) en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)

F : constante de Faraday ($F = 96485,3399$ ($u=24 \cdot 10^{-4}$) en $C \cdot mol^{-1}$)

T : température corrigée (en K)
 m_{Cl} : molalité des ions chlorures (en mol.kg⁻¹)
 m° : molalité à l'état standard ($m^\circ = 1$ mol.kg⁻¹)
 p_{H_2} : pression partielle d'hydrogène (en Pa)
 p° : pression, à l'état standard ($p^\circ = 101325$ Pa)

La mesure du pH primaire s'effectue dans une cellule sans jonction (ou cellule de Harned) dont le schéma est donné en annexe.

Une écriture électrochimique de la cellule de mesure du pH est représentée ainsi :



Identification de la problématique :

Dans cette réaction, un des éléments essentiel est l'électrode de référence.

Pour réaliser une mesure primaire avec une incertitude élargie comprise entre 0,003 et 0,005, chaque laboratoire de métrologie développe ses propres cellules de mesures et surtout les électrodes nécessaires à la mesure ; notamment l'électrode référence en Ag/AgCl.

Pour information, le niveau de l'incertitude élargie de mesure du pH pratiquée par les laboratoires prestataires varie de 0.03 à 0.3 en fonction de la qualité des solutions d'étalonnage employées.

Or, le potentiel de cette électrode est le facteur prépondérant dans l'incertitude de mesure du pH primaire.

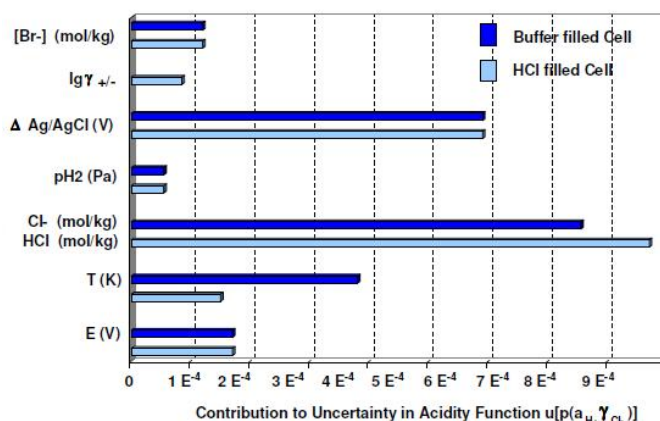


Figure 2 : Facteurs influents qui contribuent à l'incertitude de la mesure du pH primaire

La fabrication des électrodes de référence relève d'un véritable savoir-faire que chaque laboratoire maîtrise plus ou moins bien selon son expérience.

Afin de comprendre les causes de cette absence de tendance, bien que les compétences progressent, une comparaison internationale a été lancée en 2010. Le contenu de cette

comparaison, et ses premières hypothèses sont décrites dans ce document qui synthétise la comparaison officielle CCQM P37.1.

3. OBJECTIF DE LA COMPARAISON

La comparaison CCQM P37.1 est pilotée par le laboratoire de métrologie britannique, NPL.

Cette comparaison a trois objectifs principaux :

- identifier les différences dans les techniques de préparation des différents instituts de métrologie afin de comprendre les origines des écarts des potentiels des électrodes de référence ;
- identifier les effets des très subtiles variations dans les méthodes de préparation sur la répétabilité du potentiel des électrodes de référence ;
- améliorer la répétabilité et la stabilité des potentiels des futures électrodes de référence afin de mieux pouvoir les comparer d'un institut à un autre.

Il s'agit à travers un questionnaire d'explorer et de comprendre les méthodes de travail de chacun des instituts de métrologie.

15 laboratoires¹ ont répondu à ce questionnaire qui se découpe en 6 sections :

section 1 : méthode générale utilisée par les laboratoires

section 2 : Préparation de la pâte d'oxyde d'argent

section 3 : préparation du support des électrodes de référence

section 4 : Méthode d'application et de réduction de l'oxyde d'argent

section 5 : Anodisation de l'électrode de référence (Ag/AgCl)

section 6 : conditions de conservation des électrodes

4. RELATION ENTRE QUESTIONNAIRE ET FABRICATION D'UNE ELECTRODE DE REFERENCE

Des étapes clés telles que la préparation de la pâte d'oxyde d'argent (section 2), la préparation du support des électrodes de référence (section 3), la méthode d'application et de réduction de l'oxyde d'argent (section 4), l'anodisation de l'électrode de référence (Ag/AgCl) (section 5) et les conditions de conservation des électrodes (section 6) sont soumises au questionnaire afin de mieux comprendre l'influence de ces étapes sur la stabilité des électrodes de références et sur leur potentiel de référence.

Les étapes de la fabrication des électrodes de référence sont présentées sur la figure 3.

¹ NPL(National Physical Laboratory, GB), INMETRO (National Institute of Metrology, Brésil), NIM (Chine), PTB (Allemagne), DFM (Danemark), LNE, NMIJ (Japon), SMU (Slovaquie), NIST (USA), CENAM (Mexique), NOMLE (Pologne), LCM (Portugal), KRISS (Corée)

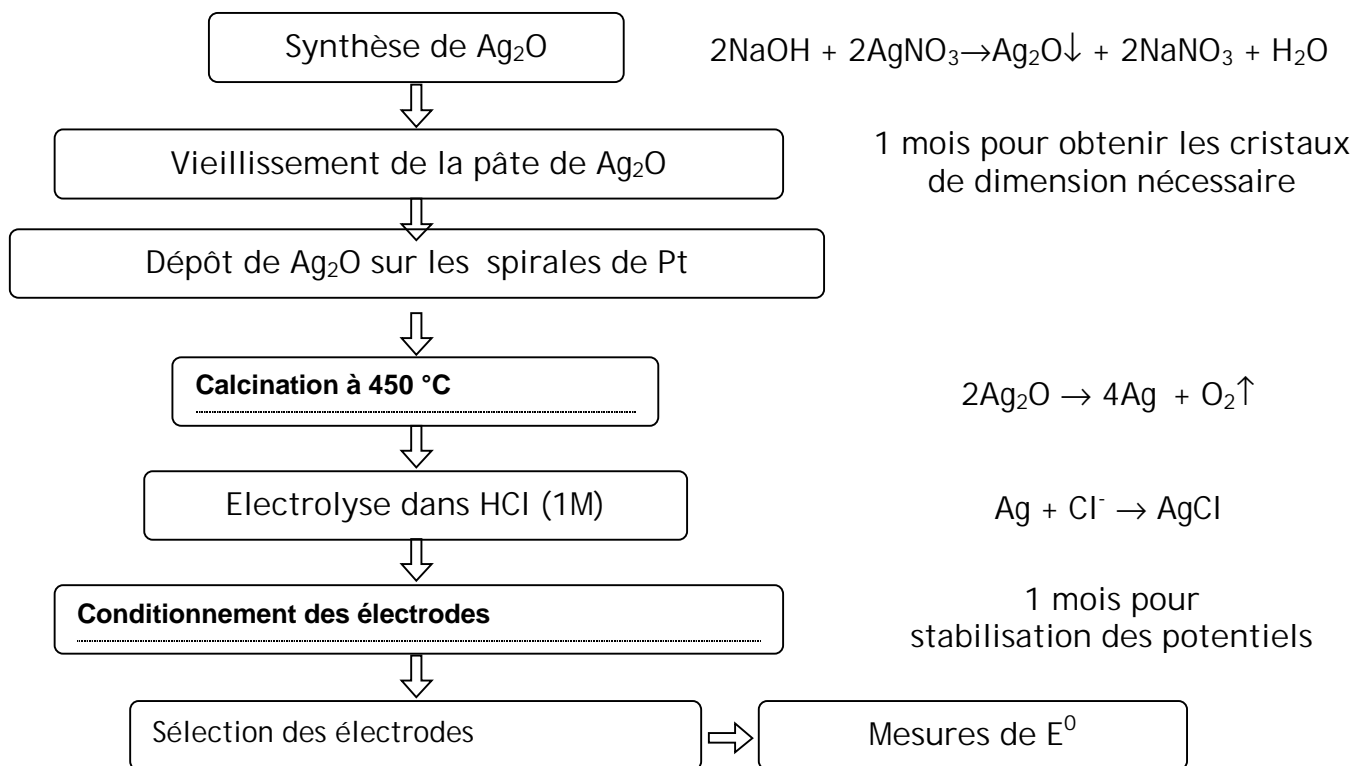


Figure 3 : Etapes de fabrication des électrodes de référence Ag/AgCl

5. INFORMATIONS APPORTEES PAR LE QUESTIONNAIRE

5.1. Section 1 : méthode générale utilisée par les laboratoires INM

La section 1 s'intéresse à la méthode de fabrication des électrodes de référence de façon générale.

On constate que la majorité des laboratoires utilise une méthode issue de la bibliographie pour la mise en œuvre de la fabrication. Concernant l'aspect général d'une électrode référence dont une représentation est donnée sur la figure 4, on suppose que la partie en platine qui est en contact avec la solution à mesurer a une influence sur le potentiel de référence E° de l'électrode.

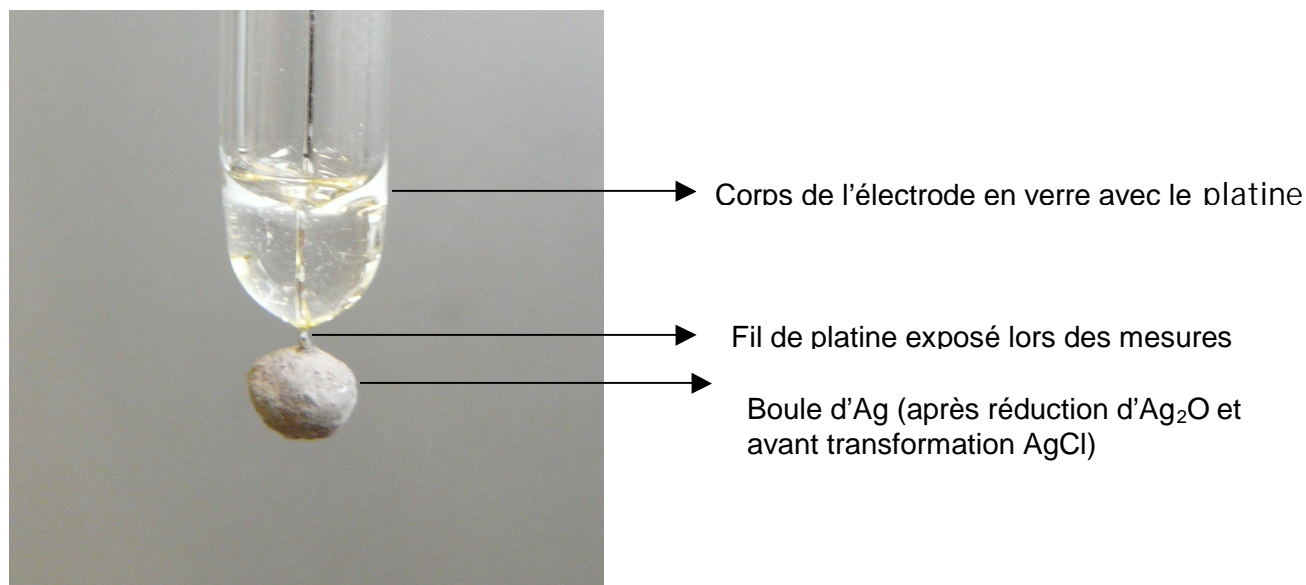


Figure 4 : exemple d'une électrode de référence d'Ag/AgCl fabriquée au LNE

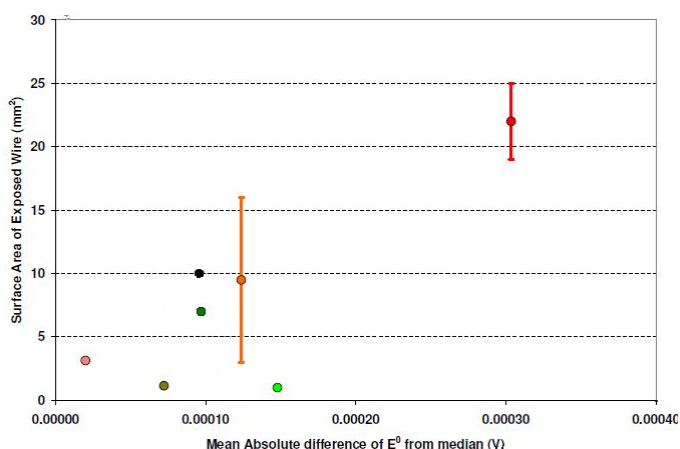


Figure 5 : Influence de surface de platine exposée à la mesure en fonction de la valeur absolue moyenne de l'écart de E° par rapport à la valeur médiane

Il semble que plus la surface de platine exposée à la mesure est grande plus on risque de mesurer une valeur de E° qui s'éloigne de la valeur médiane obtenue par les autres laboratoires.

5.2. Section 2 : préparation de la pâte d'oxyde d'argent

La synthèse de la pâte d'oxyde d'argent s'effectue dans tous les cas à partir de la réaction de AgNO_3 avec NaOH .

Les facteurs qui vont influencer la qualité de la pâte sont la pureté des produits (AgNO_3 et NaOH) et le nettoyage de la pâte d' Ag_2O au cours de sa synthèse.

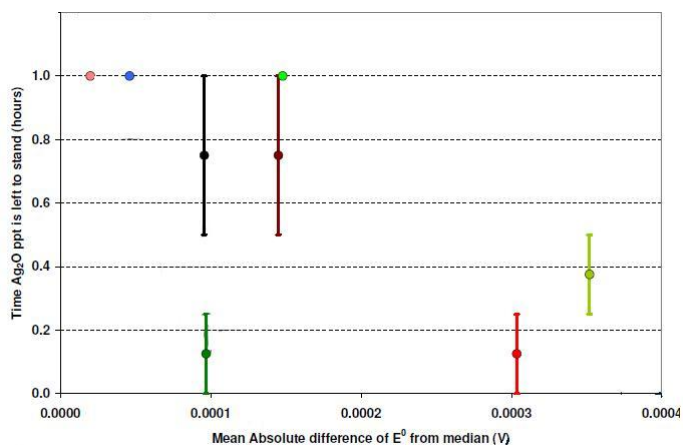


Figure 6 : variation de la valeur absolue moyenne de l'écart de E° par rapport à la valeur médiane en fonction du nombre de lavages et de décantation de la pâte d' Ag_2O

Sur cette figure, il apparaît que plus le nombre de lavages est important plus la valeur de l'écart de E° par rapport à la valeur médiane est petit.

La qualité finale de la pâte d'oxyde d'argent repose non seulement sur la pureté des produits utilisés mais aussi sur sa propreté finale (on doit éliminer par rinçages tous les autres produits qui peuvent se former lors de la synthèse de Ag_2O).

5.3. Section 3 : Préparation du support des électrodes

La majorité des laboratoires utilise un fil de platine sur lequel la pâte d'oxyde d'argent est déposée et réduite.

La pureté de ce fil semble être un élément influent sur le potentiel E° des électrodes de référence.

Cet effet est à corrélérer avec la figure 5, pour la surface du fil de platine (non recouverte) exposée aux mesures.

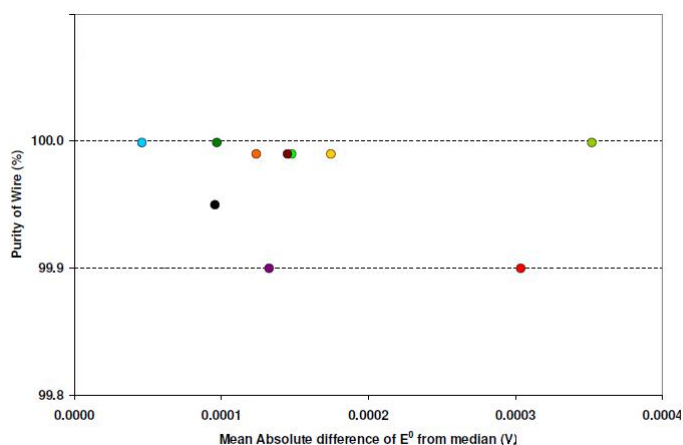


Figure 7 : pureté du fil de platine en (%) en fonction de la valeur absolue moyenne de l'écart de E° par rapport à la valeur médiane.

La figure 7 montre que plus la pureté est grande et moins l'écart de E° par rapport à la valeur médiane est grand.

Ces données doivent être exploitées plus avant lorsque les laboratoires pourront renseigner les impuretés présentes dans leur fil de platine. A ce jour, peu de laboratoires ont pu répondre à cette question.

5.4. Section 4 : Méthode d'application et de réduction de l'oxyde d'argent

Une fois la pâte d'oxyde d'argent synthétisée, elle est déposée sur le support en platine ; puis elle est réduite sous forme d'argent dans un four à haute température.

Le but est d'obtenir un dépôt d'argent sphérique par l'ajout de couches successives de pâte d'oxyde.

Les laboratoires utilisent tous une température de 450°C pour effectuer cette opération, les différences majeures et qui peuvent influencer le potentiel E° sont le nombre de couches d'argent déposées et le diamètre final de la boule sphérique.

Ces deux paramètres sont fortement corrélés car plus la masse de dépôt d'argent est importante et plus le diamètre de la boule d'argent devrait être important.

La figure 8 montre qu'il y a un paradoxe : il semble qu'il faut une masse de dépôt plutôt faible mais avec un diamètre suffisamment important pour obtenir une mesure de E° convenable.

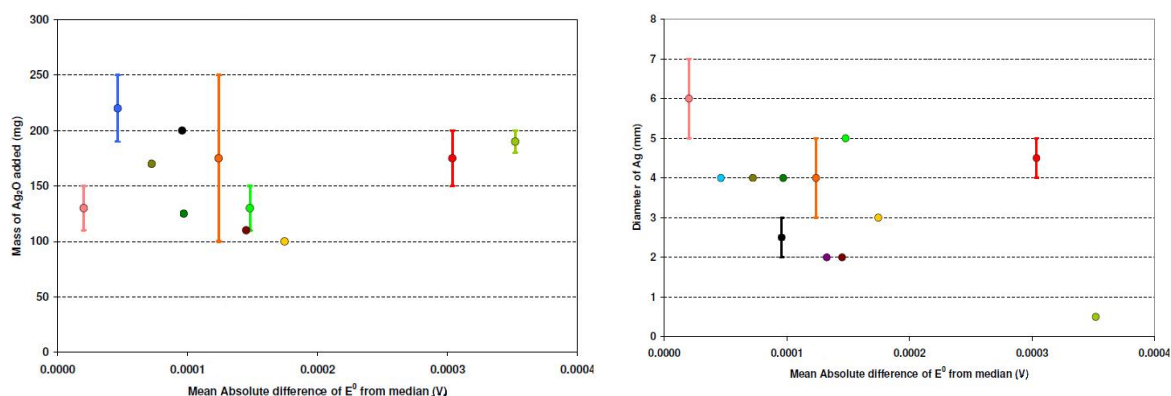


Figure 8 : Influence de la masse du dépôt d'argent et du diamètre de la boule d'argent sur la valeur absolue moyenne de l'écart de E° par rapport à la valeur médiane.

Il apparaît qu'il doit y avoir une condition optimale entre la masse d'argent déposée et le diamètre de la boule d'argent.

5.5. Section 5 : Anodisation de l'électrode de référence (Ag/AgCl)

Afin de transformer la boule d'argent obtenue précédemment en électrode Ag/AgCl, une anodisation dans une solution concentrée de HCl est réalisée.

Les laboratoires travaillent dans des conditions identiques en ce qui concerne l'électrolyte, sa concentration (HCl 1M) et le type de contre-électrode employée (électrode en platine).

La principale différence entre leur méthode est la quantité d'argent transformée en AgCl.

Le graphique de la figure 9 est difficilement exploitable car malgré des quantités d'argent

converties en AgCl très identiques, on observe de grandes disparités sur la réponse du E° de l'électrode.

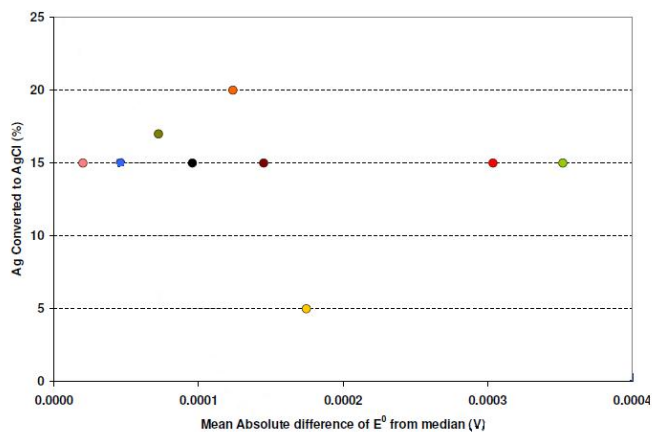


Figure 9 : Pourcentage d'argent transformé en AgCl en fonction de la valeur absolue moyenne de l'écart de E° par rapport à la valeur médiane.

Il faudrait obtenir des informations complémentaires sur les impuretés (et leur teneur) contenues dans l'électrolyte (HCl 1M) car elles doivent avoir un rôle non négligeable sur la valeur du E° .

De plus pour pouvoir conclure sur les facteurs influents de cette étape d'anodisation, il faudrait aussi recueillir des informations sur le potentiel appliqué au cours de l'électrolyse ainsi que sur la densité de courant mise en jeu.

5.6. Section 6 : Conditions de conservation des électrodes

Les électrodes de référence une fois fabriquées sont conservées avant leur utilisation et elles ont une durée de vie limitée.

On constate que les pratiques dans les conditions de stockage sont plus variées que pour celles des autres sections.

Les conditions de conservation et de stockage ne sont pas les mêmes ni en terme de solution de conservation, ni en terme de concentration lorsque la solution de conservation est la même (HCl 0,01M ou 0,005M).

Lorsque la même solution de conservation est utilisée, certains laboratoires effectuent une désoxygénation de cette solution alors que d'autres n'en font pas. Il semble que ceci soit aussi un facteur influent sur la valeur du E° .

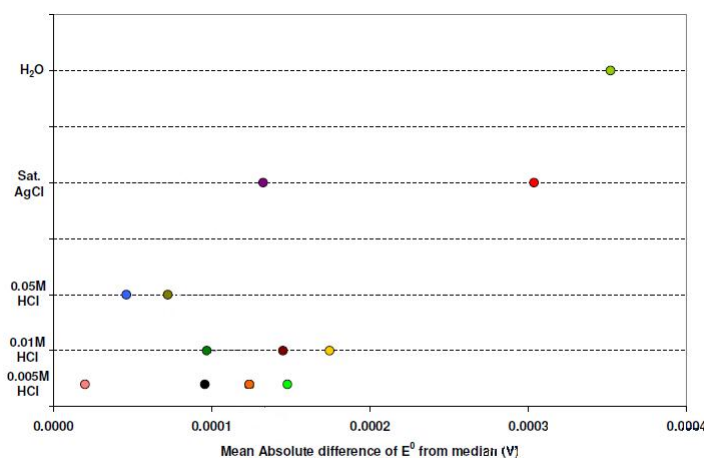


Figure 10 : Influence de l'électrolyte de conservation en fonction de la valeur absolue moyenne de l'écart de E° par rapport à la valeur médiane.

6. CONCLUSION

L'étude des résultats des différentes comparaisons organisées par le CCQM et effectuées au cours de l'étude P37.1 montre qu'il existe une corrélation entre le degré d'équivalence et la valeur de E° .

Or la valeur du potentiel E° est un point clé de la mesure primaire du pH. L'étude P37.1 a mis en œuvre une collecte d'informations pour comparer les pratiques des laboratoires et faire apparaître les facteurs influents sur la valeur du E° .

A travers un questionnaire, les facteurs d'influence que l'on a pu identifier sont :

- La pureté des réactifs
- La surface de platine exposé
- Le diamètre de la boule d'argent
- La quantité d'argent transformé en AgCl
- Les conditions de conservation des électrodes

Certaines données doivent encore être ajoutées afin de pouvoir conclure sur l'influence de facteur notamment au cours de l'étape d'anodisation.

Le mode de conservation des électrodes est lui aussi une étape pour laquelle les pratiques sont vraiment différentes entre les laboratoires ; là aussi un complément d'information devra être obtenu pour pouvoir comparer les méthodes et juger de leur influence.

Une discussion est également ouverte sur la détermination de la durée de vie des électrodes. Les laboratoires INM n'ont pas du tout la même vision des choses et une synthèse de leur pratique est également à effectuer sur cette question.

Le Draft du rapport devrait être prêt pour la réunion d'avril 2011 avec les ajouts qui ont été effectués suite à la circulation d'un questionnaire complémentaire fin 2010.

Enfin, pour aller plus avant dans cette étude, la planification d'une comparaison portant sur la mesure du potentiel E° de l'électrode de référence est en cours de discussion au groupe de travail du CCQM.

ANNEXE : photo de la cellule de Harned du LNE

