

Détermination du potentiel d'oxydoréduction dans les eaux

Proposition de document normatif

F. Gal, JP. Ghestem

Février 2019

Document final

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2018, au titre de l'action D « Amélioration des méthodes d'analyse ».

Auteurs :

Frédéric Gal, BRGM, f.gal@brgm.fr

Jean-Philippe Ghestem, BRGM, jp.ghestem@brgm.fr

Vérification du document :

Marina Coquery, Irstea, marina.coquery@irstea.fr

Marie-Pierre Strub, Ineris, mp.strub@ineris.fr

Sandrine Raveau, LNE, sandrine.raveau@lne.fr

Les correspondants

AFB : Pierre-François STAUB, pierre-francois.staub@afbiodiversite.fr

BRGM : Jean-Philippe Ghestem, jp.ghestem@brgm.fr

Référence du document : Frédéric Gal, Jean-Philippe Ghestem - Détermination du potentiel d'oxydoréduction dans les eaux - Proposition de document normatif - Rapport AQUAREF 2018 - 24 pages.

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

DETERMINATION DU POTENTIEL D'OXYDREDUCTION DANS LES EAUX - PROPOSITION DE DOCUMENT NORMATIF
F. GAL, JP. GHESTEM

RESUME

Ce rapport est une proposition de texte normatif pour la détermination du potentiel d'oxydoréduction dans les eaux. Il n'existe pas à l'heure actuelle de document normatif AFNOR pour cette mesure. L'arrêté du 7 août 2015 (modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement), demande la mesure du potentiel d'oxydoréduction dans le cadre de la surveillance des masses d'eau souterraine. Ce document sera par la suite proposé au programme de travail des commissions AFNOR T91B (Analyses physico chimiques des eaux) et T91E (Echantillonnage des eaux).

Mots clés (thématique et géographique) : norme ; potentiel d'oxydoréduction ; eaux souterraines ; surveillance

1. INTRODUCTION ET CONTEXTE

L'arrêté du 7 août 2015 (modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement), prévoit la mesure sur site lors de l'échantillonnage des eaux souterraines de plusieurs paramètres comme le pH, la conductivité, l'oxygène dissous, ... Ces paramètres font tous l'objet d'une norme d'analyse AFNOR, CEN ou ISO. L'arrêté prévoit également la mesure du potentiel d'oxydoréduction. Or il n'existe pas à l'heure actuelle de document normatif pour la réalisation de cette mesure dans les eaux. Un tel document permettrait une amélioration de la comparabilité des résultats. L'objet de ce rapport est de proposer un texte normatif pour la détermination du potentiel d'oxydoréduction dans les eaux.

2. TRAVAIL REALISE ET SUITES ENVISAGEES

Le travail a consisté à proposer sous la forme d'un document normatif, un protocole pour la détermination du potentiel d'oxydoréduction dans les eaux. Ce protocole a été préparé à partir de l'expérience de préleveurs du BRGM et de différentes références (cf suite du document) comme par exemple :

- Références bibliographiques
- Norme sur le potentiel redox dans les sols
- Manuels d'utilisation de sondes redox

Ce document n'a pas été discuté dans un cadre normatif. Il sera proposé au programme de travail des commissions AFNOR T91B (Analyses physico chimiques des eaux) et T91E (Echantillonnage des eaux).

Normalisation française

Indice de classement :

ICS :

T1 : Qualité des eaux

T2 : Caractérisation des méthodes d'analyses

T3 : Mesure du potentiel d'oxydoréduction dans l'eau – Méthode de terrain

E :

D :

publiée par AFNOR en

Les observations relatives à la présente norme expérimentale doivent être adressées à l'AFNOR.

Correspondance

À la date de publication du présent document, il n'existe pas de travaux européens ou internationaux traitant du même sujet.

Analyse

Descripteurs

Thésaurus International Technique :

Modifications

Corrections

Eau

AFNOR T91B

Membres de la commission de normalisation

Président :

Secrétariat :

Les experts désignés ci-dessous ont plus particulièrement contribué à l'élaboration du présent document.

Aquaaref

Sommaire

Introduction	9
1 Domaine d'application	9
2 Références normatives	9
3 Termes, définitions et symboles	10
4 Principe	10
5 Interférences	11
6 Appareillage	11
6.1 Voltmètre	11
6.2 Electrode de mesure de potentiel d'oxydoréduction	11
6.3 Électrode de référence	11
6.4 Papier abrasif	11
6.5 Maintenance et entretien de l'électrode combinée	11
6.6 Dispositifs supplémentaires pour la mesure (optionnels)	12
7 Réactifs	12
7.1 Eau ultra-pure	12
7.2 Electrolytes	12
7.3 Solutions tampon redox	12
7.4 Solution de chlorure de potassium	13
8 Echantillonnage	13
9 Protocole	13
9.1 Vérification de l'électrode combinée	13
9.2 Mesure dans le milieu	14
10 Expression des résultats	15
11 Rapport d'essai	15
Bibliographie	16
Annexe A	17
(Informative) Calcul théorique du potentiel redox	17
Annexe B	19
(Informative)	19
Principe de mesure du potentiel redox	19
Annexe C	24
Solution de vérification des électrodes redox [6]	24

Introduction

Le potentiel d'oxydoréduction (ou potentiel redox ou redox, noté Eh – voir 3) d'une eau est un paramètre physico-chimique qui traduit les caractéristiques oxydantes ou réductrices d'un milieu aquatique. Il permet de déterminer la capacité d'une espèce chimique à gagner ou à perdre des électrons. Il permet de mieux comprendre la chimie d'un milieu aquatique et d'estimer le comportement à l'équilibre d'espèces chimiques. Qu'il s'agisse d'eaux de surface ou d'eaux souterraines, les conditions d'oxydoréduction peuvent avoir une incidence sur le comportement et le devenir de paramètres comme les nitrates, certains métaux ou métalloïdes (Fe, As...), des espèces sulfurées (couple sulfate/sulfure), des composés organiques, ou de certaines espèces gazeuses (couple CO₂/CH₄). Les déterminations ne sont valables que lorsque les espèces redox sont électro-actives, c'est-à-dire quand les réactions de transfert d'électron sont rapides et réversibles, de sorte qu'un état d'équilibre soit atteint. Dans certains cas, les réactions redox n'atteignent pas ce stade de l'équilibre, en raison :

- De concentrations trop faibles des paramètres contributeurs ;
- De la présence de multiples couples redox ;
- De la présence d'éléments présentant plus d'un état d'oxydation : ces éléments ne présentent pas un comportement réversible à la surface de l'électrode de mesure (or le formalisme de Nernst suppose que les réactions soient réversibles) ;
- De la présence d'espèces (oxygène dissous, sulfure, chlorure, cyanure, soufre élémentaire...) adsorbées à la surface de l'électrode de mesure, ce qui affecte la mesure du potentiel ;
- De la présence d'espèces (méthane, bicarbonate, azote gazeux, sulfate, oxygène dissous) qui ne sont généralement pas à l'équilibre avec l'électrode de mesure (réaction non réversible) ;
- la réponse du système de mesure Eh peut être considérablement plus lente que celle du système pH et cette réponse peut aussi être asymétrique : le temps nécessaire à la stabilisation peut être plus long lors du passage d'un environnement oxydant à un environnement réducteur ou inversement.

En conséquence, il est fréquent, dans le milieu naturel, de mesurer des potentiels apparents, qui résultent de la présence de plusieurs couples redox. De plus, si des réactions non réversibles sont impliquées, alors le potentiel redox mesuré n'est pas représentatif du potentiel redox réel.

Le potentiel redox peut être utilisé dans des modèles géochimiques de spéciation, où il constitue une variable majeure qui conditionne la distribution, la stabilité des espèces minérales dissoutes et celle des phases solides.

Le potentiel redox peut être mesuré expérimentalement comme cela est décrit dans cette norme. Il peut aussi être calculé en utilisant les activités des espèces chimiques présentes en solution qui participent aux réactions redox (par exemple fer ferreux réduit et fer ferrique oxydé) en utilisant l'équation de Nernst. La présente norme ne considère pas ce cas de figure, mais quelques informations sont données en annexe A.

Le potentiel redox d'une eau est mesuré sur site, de préférence in-situ.

1 Domaine d'application

La présente norme spécifie une méthode de détermination du potentiel d'oxydoréduction d'une eau. Elle s'applique aux eaux souterraines et aux eaux douces de surface. Compte tenu du caractère non conservatif de ce paramètre, il est destiné à une application sur le terrain et non au laboratoire.

Il est rappelé que la mesure d'un potentiel d'oxydoréduction n'a de sens qu'en présence d'espèces électro actives en solution.

2 Références normatives

Ce document comporte par référence datée ou non datée des dispositions d'autres publications. Ces références normatives sont citées aux endroits appropriés dans le texte et les publications sont énumérées ci-après. Pour les références datées, les amendements ou révisions ultérieurs de l'une quelconque de ces publications ne s'appliquent

à ce document que s'ils y ont été incorporés par amendement ou révision. Pour les références non datées, la dernière édition de la publication à laquelle il est fait référence s'applique.

NF EN ISO 3696 Septembre 1995 – Eau pour laboratoire à usage analytique - Spécification et méthodes d'essai.

3 Termes, définitions et symboles

Pour les besoins du présent document, les définitions et symboles suivants s'appliquent :

Potentiel d'oxydoréduction (ou Eh)

Potentiel électrochimique représentatif de l'état d'oxydoréduction d'un milieu aquatique, exprimé par rapport à l'électrode standard hydrogène.

Potentiel d'oxydoréduction mesuré sur le terrain (ou $E_{\text{mesuré}}$)

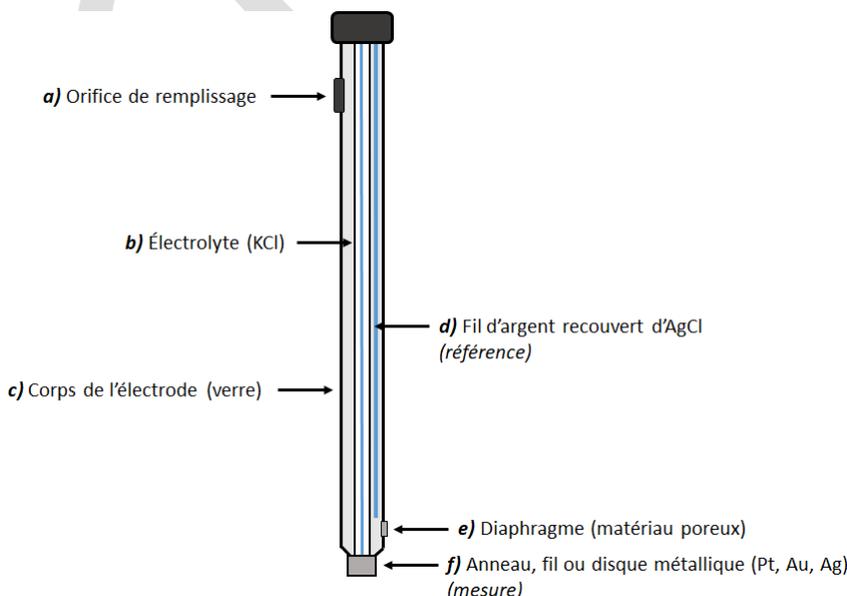
Potentiel d'oxydoréduction mesuré dans le milieu aquatique par rapport à l'électrode de référence de l'électrode combinée.

Potentiel d'oxydoréduction de l'électrode de référence (ou $E_{\text{référence}}$)

Potentiel d'oxydoréduction de l'électrode de référence de l'électrode combinée, donnée par le fabricant.

4 Principe

La mesure du potentiel d'oxydoréduction est une mesure du potentiel d'équilibre développé à l'interface entre une électrode de mesure et une solution aqueuse contenant des espèces redox électro-actives. La détermination électrométrique du potentiel redox est basée sur la mesure de la différence de potentiel entre une électrode de mesurage inerte (par exemple en platine, or, argent), c'est-à-dire une électrode ne réagissant pas avec la solution elle-même, et une électrode de référence. Pour des raisons pratiques, une électrode argent-chlorure d'argent est généralement utilisée comme électrode de référence dont le potentiel est ajouté à la différence de potentiel mesurée pour obtenir les valeurs exprimées sur la base de l'électrode standard à hydrogène (ESH). De nombreux systèmes redox sont mis en œuvre dans un milieu aquatique naturel et le potentiel qui en résulte est un potentiel global qui dépend des couples redox électro-actifs existants.



5 Interférences

Une des principales difficultés de mesure du potentiel d'oxydoréduction tient à l'instabilité des espèces électroactives présentes dans le milieu à mesurer. Ceci peut entraîner des instabilités de lecture et des biais de mesure. Une incertitude de l'ordre de quelques mV sur des mesures redox en milieu naturel ne doit donc pas être attendue de façon générale.

L'électrode de mesure (platine par exemple) peut produire des mesures erratiques dans des solutions contenant des ions chrome, uranium, vanadium, titane, ou d'autres ions qui sont des agents réducteurs plus forts que l'hydrogène ou le platine.

La géométrie de l'électrode et la nature des matériaux composant l'électrode peuvent également impacter la mesure du potentiel d'oxydoréduction.

6 Appareillage

6.1 Voltmètre

Voltmètre

- Permettant de mesurer une différence de potentiel à 1 mV près dans la gamme de - 1 400 mV à + 1 400 mV,
- Avec une sonde de température associée.

Si le voltmètre ne dispose pas d'une mesure de température intégrée, prévoir un thermomètre ou un thermocouple permettant la mesure de la température à 0,1 degré près.

6.2 Electrode de mesure de potentiel d'oxydoréduction

Electrode de mesure du potentiel d'oxydoréduction (par exemple en platine). L'électrode est en général une électrode combinée intégrant une électrode de référence.

6.3 Électrode de référence

Electrode de référence, par exemple argent/chlorure d'argent (Ag/AgCl) dans une solution de chlorure de potassium. (Historiquement, des électrodes de référence au calomel ont été utilisées, mais elles ne sont pas recommandées du fait des risques liés à l'utilisation du mercure.)

En général, l'électrode de référence est intégrée dans une électrode combinée comprenant l'électrode de mesure.

Il est recommandé de stocker les électrodes de référence dans une solution de chlorure de potassium de même concentration que celle de l'électrode. Dans tous les cas, se référer aux préconisations du fournisseur.

NOTE : des informations sur le potentiel de l'électrode de référence en platine, par rapport à une électrode standard hydrogène, sont données dans l'annexe B. Dans tous les cas, se référer aux préconisations du fournisseur.

6.4 Papier abrasif

Papiers (par exemple papier Joseph) ou textiles abrasifs légers pour nettoyage de surface du diaphragme (selon recommandations du fabricant).

6.5 Maintenance et entretien de l'électrode combinée

Le bon fonctionnement de la chaîne de mesure dépend essentiellement de l'entretien de l'électrode combinée. Celle-ci doit être entretenue conformément aux consignes fournies par le fabricant.

Elle doit être inspectée pour détecter d'éventuelles détériorations et/ou contaminations à chaque utilisation. En particulier, la surface de l'électrode de mesure doit être maintenue propre. Tout dépôt doit être retiré si besoin par

un léger nettoyage avec du papier abrasif. Le maintien du poli à la surface de l'électrode de mesure permet de prévenir de la détérioration de la réponse de l'électrode combinée.

Les huiles, graisses, cires et autres produits chimiques susceptibles d'adhérer à l'électrode combinée ont un effet particulièrement négatif sur son fonctionnement. Une électrode contaminée doit être nettoyée doucement avec un chiffon en coton et rincée avec de l'eau ultra pure. En cas de contamination importante, par exemple une contamination par des huiles, etc., un solvant approprié, puis une poudre à récurer doivent être utilisés. Tout changement visible de couleur ou de transparence de la solution électrolytique de chlorure de potassium, dans laquelle baigne l'électrode de référence, indique une anomalie probable. Dans ce cas, l'électrode combinée ne doit pas être utilisée. Cependant, la présence de cristaux de chlorure de potassium est une caractéristique normale des solutions de chlorure de potassium saturées et ne justifie pas le rejet de l'électrode en question.

NOTE : l'utilisation d'agents oxydants forts, par exemple l'acide nitrique ou une solution de peroxyde d'hydrogène, comme agents de nettoyage des électrodes de platine peut occasionner des potentiels redox élevés. C'est pourquoi l'utilisation de ce type d'agents n'est pas recommandée.

6.6 Dispositifs supplémentaires pour la mesure (optionnels)

Matériel de prélèvement en plastique (par exemple seau) ou en verre, cellule de mesure à circulation.

Verrerie de laboratoire courante

7 Réactifs

7.1 Eau ultra-pure

Conforme à la qualité 2 de la norme NF ISO 3696

Pour le rinçage des électrodes.

7.2 Electrolytes

Pour remplissage des électrodes.

Généralement du KCl de molarité 3 ou 4 mol.L⁻¹ (selon recommandations du fournisseur).

7.3 Solutions tampon redox

Solutions dont la composition permet d'obtenir une valeur stable et connue de potentiel d'oxydoréduction. Ces solutions peuvent être fabriquées ou obtenues commercialement. Elles permettent la vérification de la chaîne de mesure. Ces solutions ont une valeur de référence de potentiel d'oxydoréduction. Il est important de contrôler les températures associées ainsi que l'électrode prise en référence (Ag/AgCl, Electrode Standard Hydrogène, ...).

Exemple de solutions tampons redox (Annexe C) :

- Solution à base de quinhydrone (préparée en ajoutant de la quinhydrone à une solution de pH tamponnée pour obtenir une suspension).
- Solution équimolaire d'hexaferricyanate(III) de potassium et d'hexaferrocyanate (II) de potassium parfois appelée solution de ZoBell.
- Solution de Light (sulfate d'ammonium ferreux et ferrique dans l'acide sulfurique).

Les solutions utilisées doivent se trouver dans leur période de validité.

Ne pas plonger des électrodes redox ayant été en contact avec une solution ZoBell dans des eaux riches en fer, cela peut produire un précipité bleu insoluble qui recouvre la surface de l'électrode, suite à une réaction immédiate entre les ions ferrocyanure et ferricyanure de la solution ZoBell et les ions ferreux et ferriques de l'échantillon d'eau.

7.4 Solution de chlorure de potassium

Pour le stockage de l'électrode : se référer aux préconisations du fournisseur.

8 Echantillonnage

Compte tenu de la non conservation du potentiel d'oxydoréduction, la mesure doit se faire directement dans le milieu ou bien sur site. Une mesure du potentiel après échantillonnage et transport au laboratoire n'est pas autorisée.

9 Protocole

9.1 Vérification de l'électrode combinée

L'électrode combinée doit être vérifiée en déterminant sa réaction au moyen d'une solution tampon redox :

- Avant chaque série de mesurages ;
- Ou au minimum une fois par semaine (ou lors de variations fortes dans les milieux à mesurer ou encore de modifications, entretien ou dysfonctionnement de la chaîne de mesure : ex. variation importante de température, submersion du port de remplissage d'électrolyte de l'électrode).

Les valeurs de potentiel redox mesurées doivent correspondre aux valeurs de référence des solutions tampons. Toute électrode dont la valeur diffère de plus de 10 mV par rapport à la valeur requise doit être nettoyée et faire l'objet d'un nouvel essai ou éliminée si le nettoyage ne supprime pas le problème.

Les solutions tampons pour vérification sont définies au paragraphe 7.3.

La mesure est faite selon la procédure suivante :

- Retirer le capuchon de protection de l'électrode combinée.
- Agiter doucement l'électrode pour chasser les bulles d'air éventuellement présentes au niveau du diaphragme.
- Vérifier le niveau de la solution d'électrolyte dans l'électrode, qui doit être supérieur au niveau de la solution mesurée.
- Rincer l'électrode à l'eau déminéralisée, éliminer sans essuyer l'excédent d'eau pouvant être présent (par exemple en utilisant du papier Joseph).
- Verser la solution de contrôle dans un récipient, y plonger l'électrode combinée, en veillant à ce qu'elle ne touche ni le fond ni les bords du récipient. Veiller à ce que l'électrode soit correctement immergée, en particulier la jonction entre électrode de référence et électrode de mesure.
- Si la solution et l'électrode sont stockées à des températures différentes, les amener à température ambiante avant la mesure.
- Ensuite, agiter lentement (à la main ou avec un agitateur magnétique) pour établir l'équilibre entre l'électrode combinée et la solution. Suivre l'évolution du potentiel jusqu'à atteinte de la stabilisation.
- Vérifier que le potentiel mesuré ne diffère pas de plus de ± 10 mV du potentiel de la solution de référence à la température de mesure.
- Si la valeur diffère de plus de ± 10 mV, les quelques contrôles suivants peuvent être réalisés (se référer aux instructions du fournisseur de l'électrode) :

- Vérifier le niveau de solution de référence dans l'électrode de référence (doit être proche de l'orifice de remplissage).
- Si le système de mesure autorise une connexion séparée entre l'électrode de référence et l'électrode de mesure, brancher l'électrode de référence douteuse dans la prise d'électrode de référence et une autre électrode de référence en bon état de fonctionnement dans la prise d'électrode de mesure ; immerger les électrodes dans une solution de chlorure de potassium, enregistrer le mV, rincer et immerger les électrodes dans la solution standard. Les deux lectures en mV doivent être de 0 ± 5 mV.
- Polir l'extrémité métallique de l'électrode de mesure avec un abrasif doux et rincer abondamment à l'eau déminéralisée (certains fabricants préconisent un nettoyage à l'acide ; voir spécifications).
- Vidanger puis remplir la chambre de mesure d'électrolyte de référence.

Lors d'une vérification, l'instrument est réglé sur le mode de lecture en mV absolu, ou bien le décalage d'étalonnage interne est mis à zéro. L'électrode est placée dans la solution standard et la lecture doit être vérifiée dans les limites de ± 10 mV. Aucune correction n'est appliquée automatiquement aux mesures ultérieures.

Lors d'un étalonnage (si cette fonction est disponible avec le matériel utilisé), l'électrode combinée est placée dans la solution étalon et la différence entre la mesure standard et la valeur de redox connue de l'étalon est utilisée par l'instrument pour effectuer les ajustements nécessaires aux mesures ultérieures.

9.2 Mesure dans le milieu

Le protocole de mesure comporte les étapes suivantes :

- Préparer l'ensemble de la chaîne de mesure (voltmètre, électrodes de mesure/référence, sonde de température).
- Régler l'appareil suivant les recommandations du constructeur.
- Immerger l'électrode combinée, préalablement rincée, dans le milieu à mesurer, en respectant les consignes suivantes :
 - Laisser l'électrode s'équilibrer en température avec le milieu pendant au moins 5 minutes, car la température détermine le potentiel de référence de l'électrode dans la solution. Le potentiel observé du système va dériver jusqu'à ce que l'équilibre thermique soit atteint.
 - Pour obtenir des résultats précis, il est nécessaire de se prémunir de solubilisation ou dégazage de gaz dissous dans l'échantillon (O_2 , $H_2S...$), en appliquant les consignes suivantes.
 - Lorsque cela est possible, la mesure directe dans le milieu est à privilégier. Elle doit se faire en veillant à limiter la modification du milieu et notamment à ne pas modifier les échanges avec l'atmosphère, en utilisant par exemple une cellule de mesure à circulation. En conséquence, les échantillons d'eau ne peuvent pas être préservés ou stockés en vue d'une mesure ultérieure du potentiel redox.
 - Pour une mesure en eau souterraine impliquant des opérations de pompage ou de prélèvement au robinet, la mesure doit être opérée à l'abri de l'atmosphère. Il est recommandé de recourir à une cellule de mesure à circulation placée à la sortie du système de pompage et permettant d'éviter tout contact avec l'atmosphère. L'utilisation d'un seau, alimenté en continu à sa base, avec rejet de l'eau par débordement, permettra également d'immerger correctement l'électrode combinée au fond du récipient, de rafraîchir continûment l'eau et de limiter les contacts avec l'atmosphère.
- Lecture de 3 mesures successives après exposition de 5, 10 et 15 minutes dans le milieu :
 - Si ces 3 lectures sont conformes au critère de stabilité suivant : écart inférieur à ± 20 mV, alors on note la dernière valeur lue, arrondie à 10 mV près.
 - Si ces 3 lectures diffèrent de ± 20 mV, on notera également cette dernière valeur, arrondie à 10 mV près. On notera en commentaire que la mesure n'est pas stable. L'évaluation de l'incertitude associée au résultat devra tenir compte de la dérive observée.

- Lors de la mesure, noter la température du milieu, la mesure du redox étant fonction de la température. De manière analogue, le potentiel redox dépendant souvent du pH, mesurer également le pH au moment de la mesure du potentiel redox.
- Une fois les mesures terminées, l'électrode combinée est rincée à l'eau déminéralisée ; puis le capuchon de protection, rempli d'électrolyte, est repositionné à l'extrémité de l'électrode combinée.

10 Expression des résultats

En l'absence de référence spécifiée, et d'information sur le type d'électrode combinée utilisée, une donnée redox n'a pas de signification. Par conséquent, l'échelle de référence utilisée doit toujours être spécifiée dans les rapports de mesure. Dans le cadre de cette norme, les mesures redox doivent être exprimées par rapport à l'électrode standard hydrogène (ESH). Elles sont notées E_h . Les données rapportées en tant que mesure de terrain ($E_{\text{mesuré}}$), sans correction, peuvent être qualifiées de mesure redox en référence à l'électrode de référence de l'électrode combinée utilisée, de type Ag/AgCl par exemple.

Pour exprimer la valeur d' E_h à partir des mesures de terrain ($E_{\text{mesuré}}$), le potentiel de l'électrode de référence ($E_{\text{référence}}$) doit être connu (pour l'électrode Ag/AgCl, voir Tableau A, Annexe B) et ajouté à la valeur mesurée sur site selon :

$$E_h = E_{\text{mesuré}} + E_{\text{référence}} \quad (1)$$

Pour une électrode de référence Ag/AgCl remplie avec du KCl 3M, et pour une mesure à 20°C, un potentiel mesuré sur site à +150 mV donne alors une valeur d' E_h de +363 mV (150 + 213 mV) en référence à l'ESH. Le même raisonnement s'applique si besoin pour le calcul de l' E_h des solutions standards en référence à l'ESH.

La valeur du potentiel redox est arrondie à 10 mV près. Le résultat précédent est donc rendu sous la forme :

$$E_h \text{ (ESH)} = + 360 \text{ mV}$$

11 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit comporter les informations suivantes :

- a) une référence à la présente norme française;
- b) l'identification du site d'essai ;
- c) le type d'électrode utilisé ;
- d) la température durant la mesure ;
- e) le pH durant la mesure ;
- f) les résultats de la détermination en référence à l'ESH ;
- g) le cas échéant, l'indication que la stabilité de la mesure n'a pas été atteinte ;
- h) tous les détails, facteurs susceptibles d'avoir influé sur les résultats ;

Bibliographie

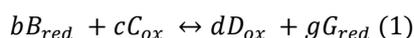
- [1] Appelo C.A.J., Postma D. (1996) Geochemistry, groundwater and pollution, 2nd ed., A.A. Balkema Publishers, VT, U.S.A.
- [2] Bier A.W. (2009) Introduction to Oxidation Reduction Potential Measurement, Hach-Lange, <https://fr.hach.com/asset-get.download.jsa?id=7639984590>
- [3] Heagle D.J., Jackson R.E. (2017) Incorporating dissolved oxygen contamination into redox assessment frameworks, GeoOttawa 2017, 70th Canadian Geotechnical Conference – 12th CGS/IAH-CNC Groundwater Conference, October 1-4, 2017, Ottawa, Ontario, Canada.
- [4] Kölling M. (2000) Comparison of Different Methods for Redox Potential Determination in Natural Waters. In: Schüring J., Schulz H.D., Fischer W.R., Böttcher J., Duijnsveld W.H.M. (eds) Redox. Springer, Berlin, Heidelberg.
- [5] Nordstrom D.K., Wilde F.D. (2005) Reduction Oxidation Potential (Electrode Method), Version 1.2, Chapter A6, Section 6.5, Field Measurements, In: Techniques of water-resources investigations of the United States Geological Survey, Book 9, National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data, Wilde F.D. and Radtke D.B. (eds), United States Geological Survey, https://water.usgs.gov/owq/FieldManual/Chapter6/6.5_contents.html.
- [6] Striggow B. (2017) Field Measurement of Oxidation-Reduction Potential (ORP), U.S. Environmental Protection Agency, Region 4, Science and Ecosystem Support Division, Athens, Georgia, SESDPROC-113-R2, https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-07/documents/field_measurement_of_orp113_af.r2.pdf
- [7] NF ISO 11271 (Avril 2003) - Qualité du sol - Détermination du potentiel d'oxydoréduction-Méthode de terrain

Annexe A

(Informative)

Calcul théorique du potentiel redox

Le potentiel d'oxydoréduction peut être calculé en utilisant les activités des produits à l'aide de l'équation de Nernst exprimée ci-dessous spécifiquement pour l'électrode standard hydrogène [3] :



$$E_h = E^0 + \frac{RT}{nF} \times \ln \left\{ \frac{[D_{ox}]^d [G_{red}]^g}{[B_{red}]^b [C_{ox}]^c} \right\} \quad (2)$$

Dans le cas d'un seul couple redox, cette équation se réduit à :

$$E_h = E^0 + \frac{RT}{nF} \times \ln \left\{ \frac{[C_{ox}]}{[C_{red}]} \right\} \quad (3)$$

Où :

- E_h est le potentiel de force électromotrice (mV) lorsque l'électrode de référence est l'ESH;
- E⁰ est le potentiel standard en mV (pour les réactions courantes,[1]);
- R est la constante des gaz parfaits (8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹);
- T est la température (°K);
- n est le nombre d'électrons transférés dans la réaction (charge électrique de l'ion);
- F est la constante de Faraday (96485 Cal.mol⁻¹) ;
- C_{ox} et C_{red} sont respectivement les concentrations d'oxydant et de réducteur en mol.L⁻¹.

Les calculs utilisant l'équation de Nernst ont été particulièrement utiles pour l'étude de la chimie du fer dans les eaux souterraines [3]

L'application de l'équation de Nernst au fer ferreux et ferrique donne alors:

$$E_h = E^0 + \frac{RT}{nF} \times \ln \left\{ \frac{[Fe]^{3+}}{[Fe]^{2+}} \right\} \quad (4)$$

Théoriquement, si les activités du fer ferrique et du fer ferreux dans un échantillon sont déterminées et si les deux membres du couple sont présents à des concentrations $\geq 10^{-5}$ M l'équation (4) ci-dessus permet de calculer un E_h significatif. L'un des avantages de l'approche de Nernst est qu'il n'est pas nécessaire de mesurer le transfert d'électrons, ce qui peut être difficile à réaliser. L'équation de Nernst suppose que l'environnement est en équilibre et calcule un E_h pour un couple redox (Fe²⁺ et Fe³⁺ ici).

Toutefois, les potentiels redox mesurés sur site diffèrent souvent de ceux calculés avec l'équation de Nernst ou diffèrent de ceux que donneraient les concentrations des différents couples redox mesurés en solution. En effet, le calcul par l'équation de Nernst sous-tend, pour être juste, que l'on peut déterminer la contribution de chaque couple redox à l'ensemble des E_h de l'environnement. Par exemple, un environnement avec Fe²⁺/Fe³⁺ et SO₄²⁻/H₂S peut avoir un E_h mieux contrôlé par l'un des couples redox, mais il peut ne pas être possible de déterminer lequel est

prépondérant. De plus, les concentrations de chaque couple redox peuvent ne pas être en équilibre, en particulier si la cinétique d'une réaction redox est catalysée par des microorganismes ou si une réaction se produit plus rapidement que l'autre. Ces problèmes de déséquilibre redox expliquent que des différences existent entre potentiel mesuré et potentiel calculé.

Aquaret

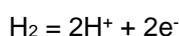
Annexe B

(Informative)

Principe de mesure du potentiel redox

Cette annexe résume les informations issues de [6] .

Les systèmes de mesure du potentiel redox sont une implémentation pratique des cellules électrochimiques, qui utilisent des électrodes métalliques immergées dans une solution pour générer un courant ou une tension électrique. Si une électrode de platine est immergée dans de l'eau et que de l'hydrogène gazeux est introduit par bullage dans la solution, le H₂ est oxydé comme suit:



Dans la demi-cellule électrochimique illustrée sur la Figure A1 :Figure A1, l'hydrogène gazeux s'oxyde en ions hydrogène et en électrons libres, formant un couple d'oxydation-réduction. Ce couple atteint un état d'équilibre qui maintient le potentiel de référence de l'électrode. Le potentiel électrique se développe sur le fil connecté à l'électrode de platine, mais il est difficile à mesurer en pratique dans la demi-cellule isolée. Lorsque cette demi-cellule est utilisée dans une cellule électrochimique complète, elle devient la référence utilisée pour mesurer d'autres demi-cellules : c'est l'Electrode Standard Hydrogène (ESH).

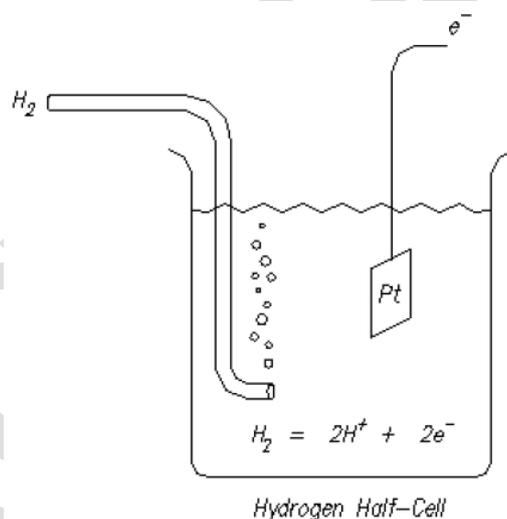


Figure A1 : principe de l'Electrode Standard Hydrogène (ESH).

Si, comme le montre la Figure A2, une ESH est connectée via un pont de sel à une seconde demi-cellule dans laquelle une réaction de réduction a lieu, le potentiel électrique entre les deux cellules peut être mesuré. Dans le cas présenté, le potentiel de la cellule de droite sera de +0,34 volts par rapport à l'électrode standard hydrogène de gauche. Ceci serait représenté par un potentiel de réduction de l'oxydation (ORP) de + 340 mV à l'échelle de l'hydrogène, ou simplement par $E_h = + 340 \text{ mV}$.

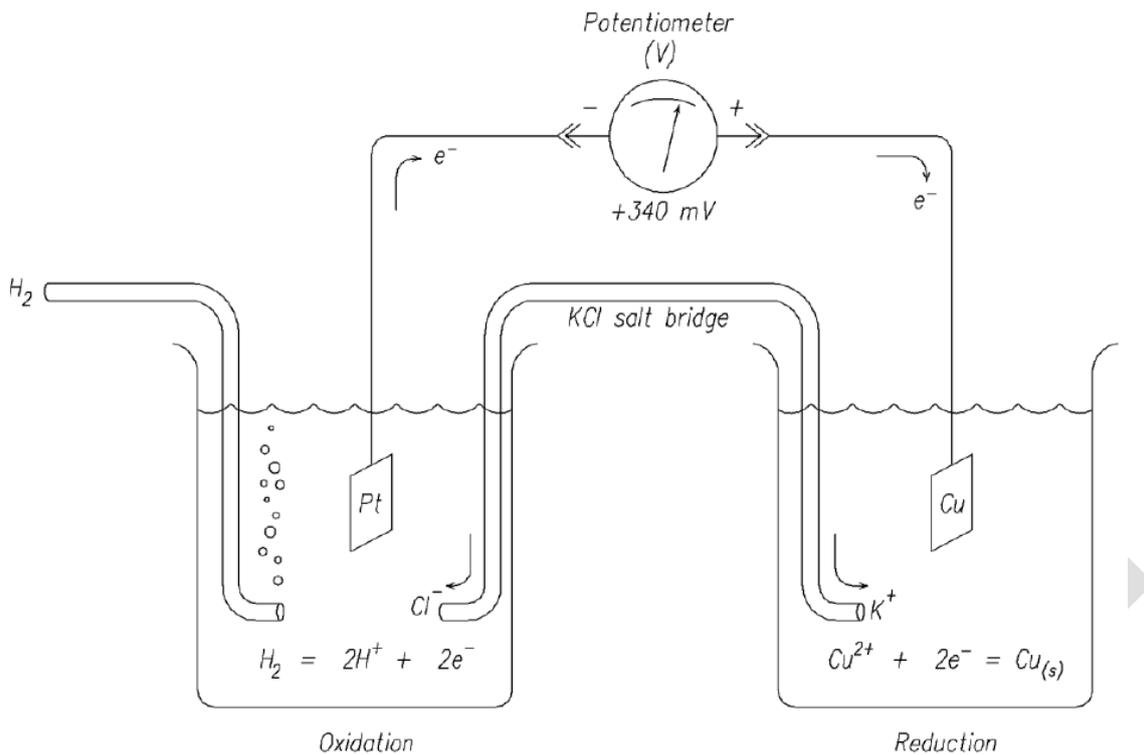


Figure A2 : principe de mesure de l'Eh en référence à l'Electrode Standard Hydrogène (ESH).

En pratique, l'électrode à hydrogène est difficile à reproduire. Pour effectuer des mesures sur le terrain, une électrode de référence plus simple à entretenir est utilisée. Elle génère un potentiel pouvant être exprimé en référence à celui de l'électrode standard hydrogène.

Deux types d'électrodes permettent de répondre à cette contrainte : l'électrode saturée en calomel (Hg_2Cl_2/Hg) et l'électrode en argent / chlorure d'argent ($Ag/AgCl$). L'électrode au calomel contenant une petite quantité de mercure élémentaire, elle est maintenant rarement utilisée pour les applications environnementales. C'est donc l'électrode $Ag/AgCl$ qui est utilisée comme cellule de référence dans l'instrumentation. La Figure A3 illustre le potentiel de cette électrode $Ag/AgCl$ par rapport à l'ESH : à l'équilibre, le potentiel de la cellule $Ag/AgCl$ est 220mV plus positif que celui de l'ESH. Le potentiel de la demi-cellule de l'électrode $Ag/AgCl$ par rapport à l'ESH est celui qui est utilisé pour convertir les mesures prises avec une référence $Ag/AgCl$ à l'échelle de l'hydrogène. Si la demi-cellule $Ag/AgCl$ de laboratoire présentée a un potentiel de + 220 mV, les cellules de référence utilisées sur le terrain ont des potentiels variables en fonction de la température et des solutions de remplissage (Tableau A).

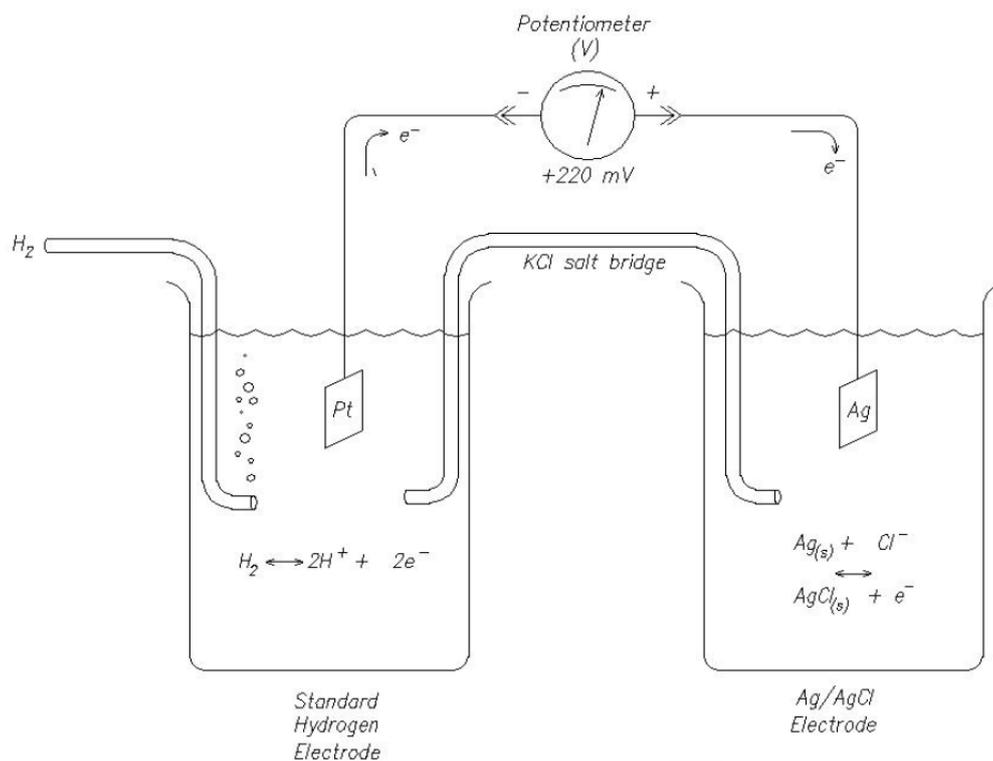


Figure A3 : détermination du potentiel d'équilibre de l'électrode Ag/AgCl par rapport au potentiel de l'Electrode Standard Hydrogène (ESH).

Ag/AgCl	Molarité de la solution de remplissage (KCl)			
T(°C)	3M	3,3M*	3,5M	Sat/4M
10	220	217	215	214
15	216	214	212	209
20	213	210	208	204
25	209	207	205	199
30	205	203	201	194
35	202	199	197	189
40	198	195	193	184

Tableau A : potentiel de la demi-cellule Ag/AgCl de référence, en fonction de la température et de la molarité de la solution de remplissage (d'après USGS). * : valeur calculée. Les sondes WTW utilisent couramment du KCL 3M ; les sondes Eureka du KCl 3,3M ; les sondes YSI ou Thermo du KCl 4M.

Le principe de la mesure du potentiel redox en conditions de terrain est présenté en Figure A4. La chaîne de mesure comprend une ESH, une électrode de référence (Ag/AgCl) et une électrode de mesure (au platine). Dans le cas illustré, le potentiel redox du milieu en référence à l'électrode Ag/AgCl est de +150 mV. Pour obtenir le potentiel redox exprimé par rapport à celui de l'ESH, il faut ajouter le potentiel existant entre l'électrode de référence Ag/AgCl et l'ESH (+204 mV dans l'exemple). En pratique, l'utilisation de l'ESH sur le terrain n'étant guère pratique, le potentiel de l'électrode de référence par rapport à l'ESH n'est pas mesuré, mais obtenu à partir du Tableau A.

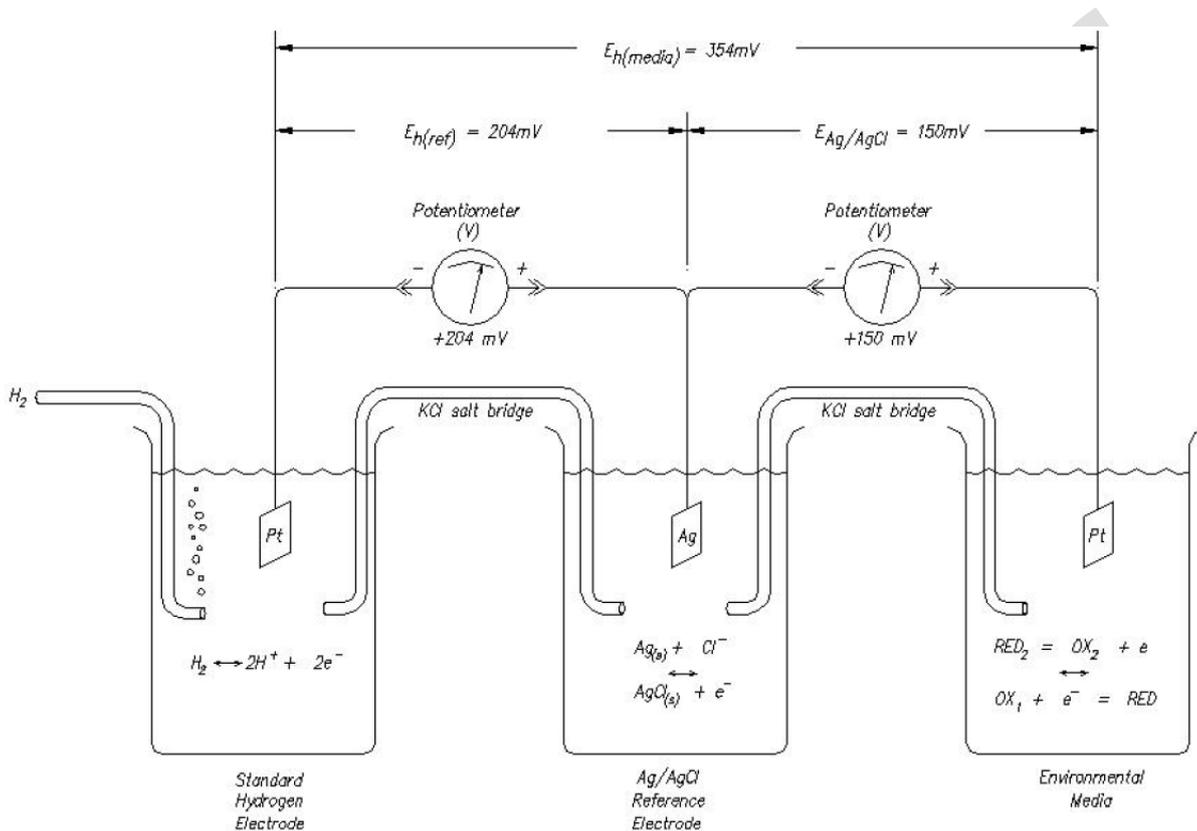


Figure A4 : principe de mesure du potentiel redox avec électrode de référence Ag/AgCl, électrode de mesure au platine et Electrode Standard Hydrogène (ESH).

Dans un instrument de terrain, l'électrode de référence Ag/AgCl utilise un fritté de céramique (ou un autre moyen) pour créer le pont de sel avec le milieu environnemental (Figure A5). L'électrode de détection au platine est immergée dans le milieu environnant et connectée à l'intérieur de l'instrument pour mesurer le potentiel entre les deux électrodes. Dans l'exemple, le potentiel redox mesuré est de +340 mV par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl. Pour se reporter au potentiel redox exprimé en référence à celui de l'ESH, il faut une nouvelle fois se référer au Tableau A pour ajouter le potentiel de l'électrode de référence contre l'ESH (soit ici $340 + 204 = 544 mV$).

Toutefois, les deux valeurs +340 mV et + 544 mV sont des valeurs de potentiel redox : ce n'est qu'en spécifiant l'échelle de référence que l'ambiguïté peut être éliminée. De manière stricte, seule cette valeur de +544 mV peut être appelée E_h (potentiel redox exprimé en référence au potentiel de l'ESH).

Dans les sondes multi-paramètres utilisées sur le terrain, il est fréquent que la sonde pH et la sonde de mesure du potentiel redox utilisent la même électrode de référence, selon un schéma présenté en Figure A6.

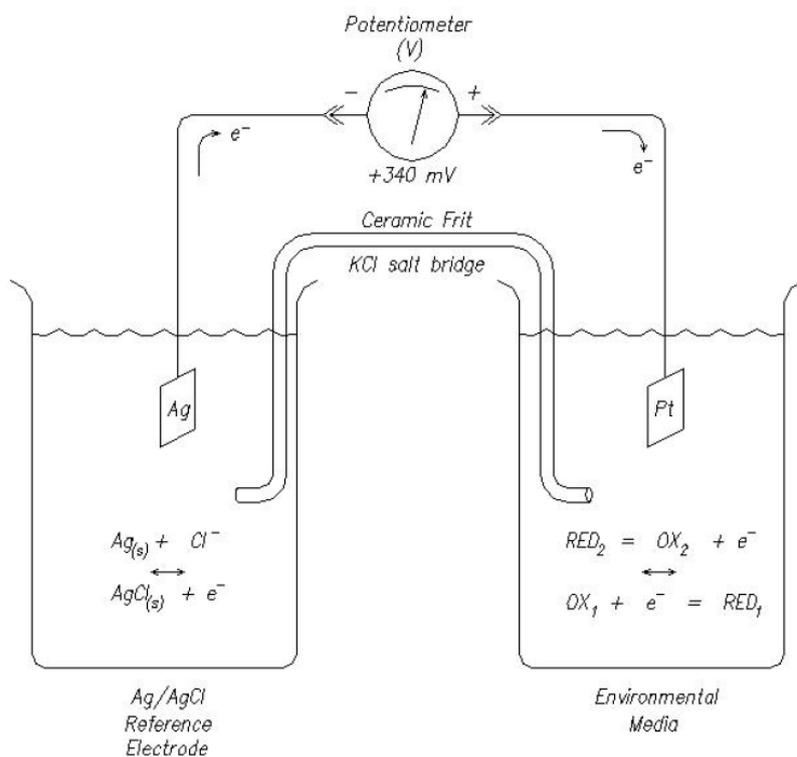


Figure A5 : principe de mesure du potentiel redox sur le terrain (électrode de référence Ag/AgCl et électrode de mesure au platine).

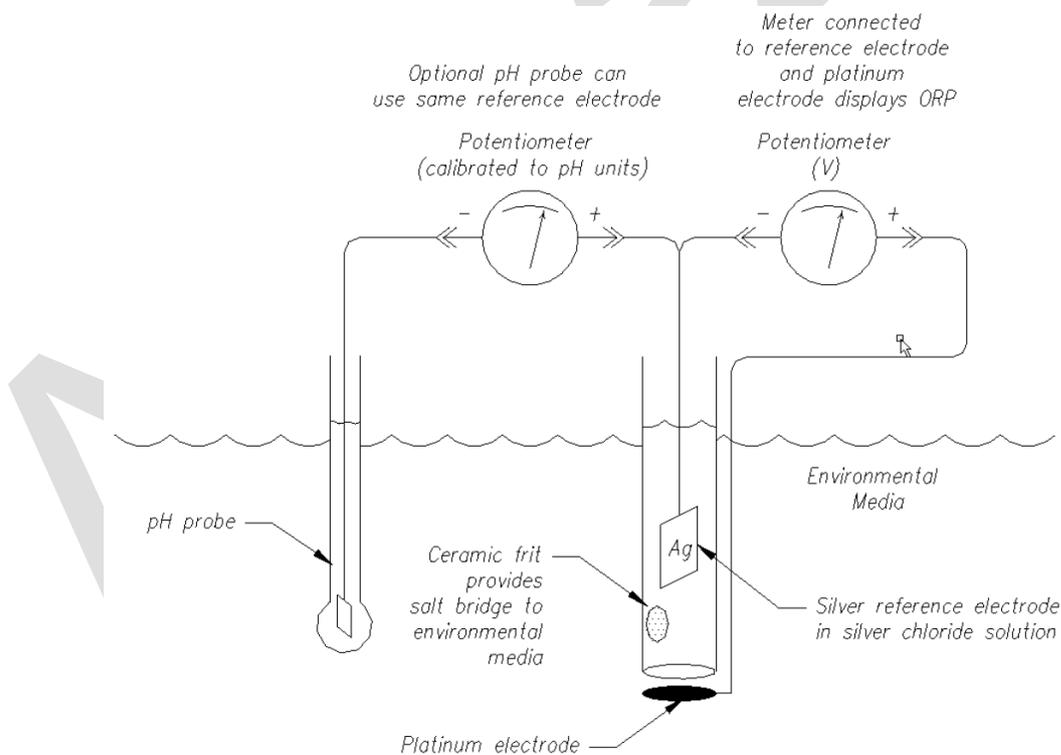


Figure A6 : principe de mesure avec une électrode combinée (cas des sondes multi-paramètres).

Annexe C Informatives

Solution de vérification des électrodes redox [6]

La solution de ZoBell contient des composés de ferricyanure et de ferrocyanure de potassium. La solution est disponible sous forme de solutions préparées ou de réactifs préalablement dosés, à mélanger par utilisateur. La solution de ZoBell a une toxicité modérée, mais réagit avec l'acide pour former des sous-produits nocifs, dont le gaz d'hydrocyanure. Cette solution a une durée de vie allant de plusieurs jours à plusieurs mois selon le fabricant. Elle doit être stockée dans des bouteilles sombres en raison de sa sensibilité à la lumière. Les valeurs du potentiel redox (non rapporté à celui de l'ESH) de cette solution sont reportées dans le Tableau A1.

T(°C)	Solution de ZoBell	Solution de Light	Quinhydrone dans tampon pH 7	Quinhydrone dans tampon pH 4
10	243,5 (ESH : 467)	447,4	95,4	268,4
15	236 (ESH : 455)	453,2	92,9	267,6
20	228,5 (ESH : 443)	462,4	87,4	265,1
25	221,1 (ESH : 430)	469,3	81,5	261,3
30	(ESH : 418)			
35	(ESH : 403.5)			
40	(ESH : 393)			

Source : [6] sauf :

[2] pour les températures de 10 à 25°C (valeurs non rapportées à celles de l'ESH) ;

[5] pour les températures supérieures et pour les valeurs rapportées à celles de l'ESH

Tableau A1 : valeur en mV des solutions étalons redox à différentes températures – électrode de référence Ag/AgCl à KCl 3M .

La solution de Light contient du sulfate d'ammonium ferreux et ferrique dans de l'acide sulfurique (solution très acide qui peut être considérée comme un déchet dangereux).

Les solutions de quinhydrone sont préparées au moment de leur utilisation en ajoutant de la quinhydrone à des tampons pH 4 ou 7 (agitation pendant 15 minutes pour créer une solution saturée avec des cristaux non dissous restants ; dosage 10 g.l⁻¹). Elles sont utilisables pendant 8 heures à compter de la préparation du mélange.

Une solution préparée d'iodure de potassium, peu toxique et de longue durée de conservation, peut également être utilisée. Cette solution peut tacher les vêtements ou les surfaces en cas de déversement.