

Vers une meilleure traçabilité des mesures électrochimiques

Rachel Champion^a, Paola Fiscaro, Daniela Stoica, Sophie Vaslin-Reimann

^aLaboratoire National de métrologie et d'Essais, 1 rue Gaston Boissier, 75015 Paris, France

Abstract. Electrochemical measurements are widely used in a large number of fields such as environment, pharmacopoeia or electronics. The applications of these measurements (in particular pH and conductivity) sometimes lacks of metrological traceability. LNE has been providing calibration tools for about ten years, both at primary and secondary levels, able to achieve the best national uncertainties. This article presents some LNE activities on these topics.

1 Introduction

Les mesures électrochimiques (pH et conductivité) dans les matrices environnementales sont des données de base qui constituent une information globale et rapide sur la qualité des milieux aquatiques.

Ces mesures sont aussi développées pour le suivi de phénomènes naturels (dans des milieux simples ou complexes) à l'échelle locale ou globale, sur de courtes ou sur de longues périodes de temps.

Dans tous les cas, la justesse et la traçabilité des mesures sont des éléments primordiaux pour assurer la comparabilité des résultats, celle-ci ne pouvant être obtenue sans matériaux de référence. Un matériau de référence est obligatoirement relié à une chaîne de traçabilité. Depuis quelques années, améliorer la traçabilité des mesures électrochimiques est un objectif que s'est fixé le LNE.

Afin d'atteindre cet objectif, plusieurs voies de développement sont mises en place en améliorant les possibilités d'étalonnage et en participant à des projets de recherche en métrologie.

2 Améliorer les capacités d'étalonnage

Parmi les mesures électrochimiques, le LNE s'est attaché à développer ses compétences pour les mesures de pH et de conductivité.

2.1 Capacités d'étalonnage disponibles au LNE

2.1.1 Etalonnage en pH-métrie

La référence nationale pour les mesures de pH est établie à l'aide d'un banc primaire de pH-métrie et le LNE a

obtenu un accréditation en 2003 ^[1] pour l'étalonnage de matériaux de référence de pH grâce à ce banc .

La mesure primaire du pH repose sur l'utilisation d'une cellule sans jonction dans laquelle on mesure la différence de potentiel entre une électrode de référence Ag/AgCl et une électrode à hydrogène ^[2]. Ces électrodes plongent dans la solution tampon à mesurer qui contient des concentrations connues d'ions chlorures, et on calcule dans ces conditions la fonction d'acidité pour chacune des concentrations de chlorures. Le pH est ensuite calculé à partir de la relation (1) :

$$pH = -\log a_{H^+} = -\log(a_H \gamma_{Cl})^\circ + \log(\gamma_{Cl}) \quad (1)$$

La définition repose sur le concept de l'échelle d'activité qui admet l'acceptation de la convention de Bates-Guggenheim établie pour les milieux dilués dont la force ionique I est inférieure à 0,1 mol/kg, le produit $a_0 B$ dans l'équation de Debye-Huckel est égal à 1,5 et ne varie pas avec la température dans laquelle on définit selon (2) :

$$\log \gamma_{Cl^-} = \frac{-A\sqrt{I}}{1 + a_0 B \sqrt{I}} \quad (2)$$

I : la force ionique

A et B les constantes de Debye-Huckel

a_0 la distance minimale d'approche entre les ions

Les solutions tampons primaires certifiées ont les meilleures incertitudes nationales, soit comprises entre 0,003 et 0,005 pH (incertitudes élargies, $k=2$).

Ce banc permet, avec une traçabilité directe aux unités du Système International (SI), de diffuser des matériaux de

^a corresponding author : rachel.champion@lne.fr

référence vers des laboratoires d'étalonnage ou des producteurs de MR(C) secondaires.

2.1.2 Etalonnage en conductimétrie

Parallèlement aux mesures de pH, le LNE a développé un banc secondaire pour l'étalonnage de conductimètres. Ce banc accrédité en 2012, permet d'étalonner, avec une traçabilité directe au SI à travers un étalon secondaire, les conductimètres (ou conductivimètres) sur la gamme 50 à 2000 µS/cm avec une incertitude élargie de 0,5 à 2 %.

Ce banc a pour particularité d'étalonner les conductimètres par comparaison directe à la valeur mesurée par l'étalon secondaire.

Depuis 2012, le LNE a développé sur le même principe deux autres cellules secondaires de conductivité qui permettent de réaliser des étalonnages sur un large domaine, vers les faibles conductivités entre 1 et 50 µS/cm et vers les fortes conductivités entre 2 µS/cm et 111 000 µS/cm.

Ces deux autres cellules sont en cours de validation et les premières estimations des incertitudes sont de l'ordre de 0,5% pour les fortes conductivités et de 2% pour les très faibles conductivités.

2.2 Actions sur le terrain

Afin de déployer la chaîne de traçabilité jusqu'aux mesures effectuées sur le terrain, le LNE est membre du consortium AQUAREF. Ce consortium qui regroupe le BRGM, l'INERIS, L'IRSTEA, l'IFREMER et le LNE a notamment comme objectif d'aider les laboratoires d'analyse de l'eau pour l'environnement à améliorer leur processus en vue de la directive cadre eau (DCE, 2000/60/CE).

Une des actions d'AQUAREF est d'organiser des essais inter-laboratoires collaboratifs sur le terrain.

Les comparaisons réalisées sur le terrain permettent aux participants volontaires d'améliorer leur pratique lors du prélèvement et des mesures in-situ.

Le but de ces comparaisons n'est pas d'évaluer l'aptitude de chaque participant mais d'observer les différentes pratiques de prélèvement et de mesures de paramètres in-situ. A travers ce type d'essais, la connaissance des opérations sur le terrain est améliorée et l'influence de ces opérations sur le résultat analytique final peut être évalué.

Le LNE a participé à deux essais collaboratifs portant sur une eau souterraine et sur une eau de surface ^{[3][4]}.

Les comparaisons ont été menées sur les pratiques de terrain et aussi sur les mesures sur site notamment pH et conductivité. Le pH et la conductivité sont deux des paramètres non conservatifs mesurés directement sur site lors des prélèvements.

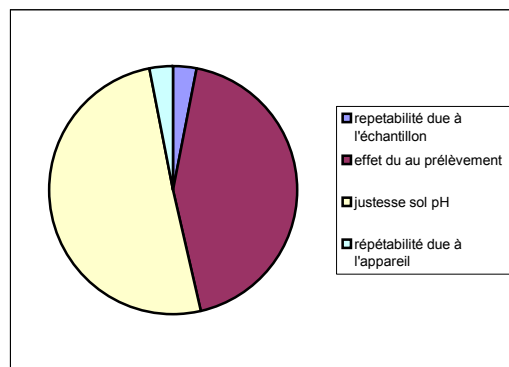
Ces deux paramètres sont les premiers indicateurs de la qualité de l'eau, mais leur mesure est très sensible, car ils sont fortement dépendants d'une part de la température et d'autre part de l'étalon utilisé lors de l'ajustage des appareils de mesure.

L'essai collaboratif organisé en 2009 sur une eau souterraine ^[3] a permis d'estimer l'influence :

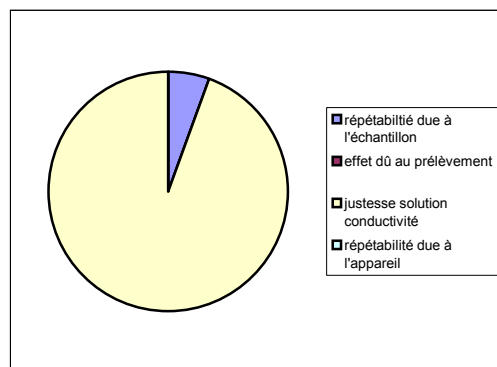
- de la répétabilité de l'appareil de mesure
- de la répétabilité due à l'échantillon
- de l'effet prélèvement
- de la solution étalon

La contribution de ces effets sur l'incertitude totale de mesure a été estimée, ceci pour les mesures de pH et de conductivité.

Les graphes 1 et 2 ci-après donnent un exemple de répartition des facteurs influents cités pour le pH et la conductivité.



Graph 1 : estimation de l'influence des différents paramètres sur les mesures de pH lors de l'EIL collaboratif organisé par Aquaref de 2009-eau souterraine



Graph 2 : estimation de l'influence des différents paramètres sur les mesures de conductivité lors de l'EIL collaboratif organisé par Aquaref de 2009-eau souterraine

Cet exercice souligne l'importance de la justesse des solutions étalons utilisées aussi bien pour le pH que pour la conductivité. A travers ces résultats, on montre que la traçabilité métrologique est indispensable afin de garantir la justesse des mesures. Ces essais ont permis de montrer aux préleveurs que la qualité des données au moment du prélèvement est aussi importante que la qualité des analyses effectuées en aval.

En outre, ce type d'essai est toujours très bien accueilli par les participants, car il permet d'échanger sur les pratiques, le matériel ou les méthodes.

matériaux de référence de pH dans des matrices eau-éthanol^[5].

3 Améliorer la traçabilité métrologique des milieux complexes

Le LNE participe activement aux travaux de l'*European metrology research programme* (EMRP), notamment sur des activités en électrochimie.

Le programme EMRP a pour principe d'unir les forces des laboratoires de métrologie européens afin d'aboutir plus rapidement sur des résultats de recherche en métrologie qui répondent directement à des besoins de la société.

En électrochimie, le LNE a pu participer aux appels à projets portant sur l'énergie et l'environnement en proposant sa contribution pour améliorer la traçabilité des mesures des biocarburants (projet « Metrology for Biofuel ») et de l'eau de mer (projet « Metrology for Ocean Acidity and Salinity »).

3.1 Traçabilité des mesures de pH dans les milieux hydro-alcooliques

Le pH du bioéthanol est utilisé comme indicateur de qualité du produit, afin de disposer d'une évaluation rapide et simple de paramètres tels que le potentiel de corrosion et la contamination inorganique.

Cependant, des problèmes de comparabilité des résultats de mesure existent, ce qui exige un effort de recherche important pour les résoudre.

A l'heure actuelle, la mesure du pH dans l'éthanol est un paramètre méthode-dépendant, appelé pHe, et la chaîne de traçabilité métrologique d'habitude bien établie pour la mesure du pH dans les solutions aqueuses ne peut être appliquée directement à des solutions alcooliques. En effet, l'échelle de pH est liée à la constante de dissociation de l'eau qui n'est plus valable dans les milieux hydro-alcooliques ou alcooliques, où elle dépend de la composition du solvant.

Il est donc nécessaire de redéfinir la valeur des solutions tampons classiquement caractérisés dans la matrice eau pour les mélanges hydro-alcooliques.

Au cours du projet EMRP « Metrology for Biofuel », dont la coordination a été confiée au LNE, les laboratoires nationaux de métrologie européen se sont attachés à mesurer le pH des tampons phtalates et phosphates pour différentes proportions de mélanges eau-éthanol en utilisant la cellule de Harned, qui est le système primaire utilisé dans les milieux aqueux. Pour cela, les coefficients d'activité γ_{Cl} (eq. 2) correspondant aux mélanges concernés ont été calculés. Les travaux des laboratoires ont débouché sur un consensus pour appliquer une relation semi-empirique sur laquelle il est possible de se baser pour mettre en place des mesures non-méthode dépendantes. En outre, les mesures dans les milieux mixtes eau/éthanol à diverses proportions ont permis de démontrer la faisabilité de développer des

3.2 Traçabilité des mesures de pH dans l'eau de mer

Le deuxième projet dans le cadre du programme EMRP porte sur les mesures de pH dans l'eau de mer. La mesure du pH permet d'évaluer l'acidification des océans. Ce phénomène provoque de graves répercussions sur l'environnement. Le suivi et la comparabilité des mesures à long terme sont donc deux éléments essentiels.

Actuellement pour assurer la traçabilité métrologique des résultats de mesure de pH, il faut pouvoir les relier à l'équation (1) qui n'est applicable que pour les milieux de faible force ionique, ce qui n'est pas le cas de l'eau de mer.

De plus la communauté océanographique mesure le pH de l'eau de mer en échelle de concentration du proton et non en échelle d'activité.

L'harmonisation des pratiques et le développement de modèles adéquats aux milieux à forte force ionique comme la matrice eau de mer, sont nécessaires.

Le modèle de Debye-Huckel^[6] adopté pour le calcul du coefficient d'activité γ_{Cl} (eq. 2) dans les milieux de faible force ionique ne tient compte que des interactions ioniques à courtes distances. Le modèle de Pitzer quand à lui tient compte des interactions à courtes et à longues distances entre les ions^[7] et il est, de fait, plus adapté à décrire les matrices complexes.

Actuellement, les méthodes^[8] pour mesurer le pH de l'eau de mer sont, soit des méthodes spectrophotométriques (en échelle de concentration totale) soit des méthodes potentiométriques. Pour la méthode potentiométrique (en échelle d'activité), les tampons pH recommandés pour ajuster les pH-mètres sont le tampon Tris/HCl et le 2-aminopyridine/HCl.

Le but des travaux du projet « Metrology for Ocean Acidity and Salinity » est de déterminer le pH primaire d'un tampon Tris/HCl dans une matrice synthétique d'eau de mer.

A ce jour, en appliquant le modèle de Pitzer, les coefficients d'activité nécessaires ont été calculés. Des tests de faisabilité des mesures primaires du tampon Tris/HCl dans une matrice NaCl ont été réalisés et sont concluants. Les travaux futurs doivent caractériser une eau de mer avec une composition de référence et définir un protocole pour les mesures de pH dans cette matrice.

4 Conclusion

Les travaux en électrochimie réalisés au LNE ont pour but principal d'améliorer la traçabilité des mesures de pH et de conductivité.

Pour ce faire, le LNE met à disposition des moyens d'étalonnages à la fois primaire et secondaire qui permettent d'obtenir les meilleures incertitudes nationales.

En outre, le LNE s'associe à des actions de terrain pour être au plus près des utilisateurs, être à l'écoute de leur besoin et pouvoir y répondre.

D'autre part en participant en amont à des projets de recherche métrologique, le LNE développe son savoir-faire pour diversifier les domaines d'application de la traçabilité métrologique.

References

1. programme 704 pH,
<http://www.cofrac.fr/fr/organismes>
2. R.P. Buck and all, Pure Appl Chem 74, (2002)
3. J.P. Ghestem JP, Champion R, Fiscaro P,
AQUAREF, Essai collaboratif sur l'échantillonnage en eau souterraine, (2009)
<http://www.aquaref.fr/domaine/chimie/rapport-de-essai-collaboratif-sur-echantillonnage-en-eau-souterraine>
4. B. Lepot, R. Champion, J. Lazzarotto, JP. Blanquet, F. Botta, C. Ferret, N. Guigues, AQUAREF, Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses, Essai inter-comparaison sur le prélèvement en plan d'eau 2010, (2011)
<http://www.aquaref.fr/Echantillonnage>
5. D. Stoica, C. Yardin, G. Ebrard, S. Vaslin-Reimann, P. Fiscaro, J Solution Chem, 40:1819-1834 (2011)
6. P. Debye, E. Hückel, Physik.Z., 24, 185 (1923)
7. K.S. Pitzer, J. Phys Chem, 77(2), 268-277 (1977)
8. A. Aminot, R. Kérouel, Hydrologie des écosystèmes marins, Paramètres et analyses, Ifremer, 119-137, (2004)