

Méthode pour la mesure de pH des eaux marines Note de positionnement

D. Stoica, F. Salvetat, P. Fisicaro
Avec la participation de N. Guigues

Mai 2020

Note de synthèse

En partenariat avec



Contexte de programmation et de réalisation

Cette note a été préparée dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2019, dans le cadre du thème « A » « Eléments d'aide à la décision pour l'élaboration et la mise en œuvre de la politique de surveillance ».

Auteur (s) :

Daniela Stoica
Laboratoire de Métrologie et d'Essais (LNE)
daniela.stoica@lne.fr

Florence Salvetat
Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer (IFREMER)
Florence.salvetat@ifremer.fr

Paola Fiscaro
Laboratoire de Métrologie et d'Essais (LNE)
paola.fiscaro@lne.fr

Avec la participation de :
Nathalie Guigues
Laboratoire de Métrologie et d'Essais (LNE)
nathalie.guigues@lne.fr

Vérification du document :

Marie-Pierre Strub
INERIS
Marie-Pierre.STRUB@ineris.fr

Jean-Philippe Ghestem
BRGM
jp.ghestim@brgm.fr

Les correspondants

AFB : Nicolas Gaury, nicolas.gaury@ofb.gouv.fr

LNE : Sophie Vaslin-Reimann, Sophie.Vaslin-Reimann@lne.fr

Référence du document : Stoica D., Salvetat F., Fiscaro P. - Note de positionnement sur la mesure de pH des eaux marines - Rapport AQUAREF 2019 - 11 p

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

1. Introduction

1.1 Surveillance du milieu marin en France

En Europe, et par conséquent en France, la surveillance du milieu marin est encadrée par deux directives : la Directive Cadre Stratégie pour le Milieu Marin (DCSMM) et la Directive Cadre pour l'Eau (DCE).

La DCSMM, adoptée en 2008, établit un cadre d'action pour l'ensemble des mers européennes depuis les eaux côtières jusqu'aux limites des deux cents milles de ZEE (Zone Economique Exclusive), soit environ 370 km. Parmi les paramètres physiques et chimiques du milieu marin, l'annexe III de la DCSMM indique la nécessité de disposer, entre autres de « *profils de pH ou information équivalente permettant de mesurer l'acidification du milieu marin* ».

La DCE, adoptée en 2000, définit la politique communautaire des milieux aquatiques, incluant les eaux dites de transition (lagunes, estuaires) et les eaux marines côtières à un mille du trait de côte. La place de pH dans ce texte réglementaire est peu explicite. En France, l'arrêté du 17 octobre 2018¹ établissant le programme de surveillance de l'état des eaux ne mentionne pas le pH comme paramètre à analyser. Il est donc à noter que le cadre réglementaire peu précis concernant le paramètre pH rend difficile la définition des critères de performance à cibler et donc le protocole à utiliser.

Quelques réglementations très spécifiques mentionnent la mesure du pH comme celle qui régit, par exemple, les études réalisées pour évaluer l'impact des parc d'éoliennes offshore sur la qualité de l'eau et la pollution chimique².

La mesure du pH en milieu marin, se fait classiquement par la méthode potentiométrique. La plupart des laboratoires mettent en œuvre pour cette mesure la norme NF EN ISO 10523 « Qualité de l'eau - Détermination du pH » bien que son domaine d'application mentionne sans ambiguïté, une restriction d'application en termes de force ionique (inférieure à 0,3 mol/kg) et de conductivité électrolytique (en-dessous de 2000 mS/m à 25°C). Les comparaisons interlaboratoires sont organisées périodiquement par des organisateurs d'essais d'aptitudes (par exemple par AGLAE³). La plupart du temps, les matériaux de ces essais sont des échantillons d'eau de mer naturelle. Ce type d'exercice montre que certains laboratoires ont recours à des méthodes internes développées et validées en se basant sur la norme NF EN ISO 10523.

La complexité de l'eau de mer, en termes de compositions chimiques et de salinité rend la mesure du pH délicate. Ainsi une récente recommandation de l'UNESCO⁴, mentionne la mesure de pH en échelle totale, le pH^{T} . Le pH^{T} est défini comme le logarithme de la molalité totale de protons calculée comme la somme des molalités de H^+ et HSO_4^- dans un solvant ionique. Ce paramètre est différent du pH classique défini selon IUPAC comme le logarithme de l'activité des protons solvatés (libres) disponibles pour des réactions acido-basiques. Le pH^{T} est mesuré par la méthode spectrophotométrique selon la norme ISO 18191 « Qualité de l'eau - Détermination du pH^{T} dans l'eau de mer – Méthode utilisant l'indicateur coloré de pourpre de m-crésol ». L'incertitude globale ($k = 1$) attribuée à la valeur de pH^{T} mesurée est de 0,003 qui représente la répétabilité de la méthode. Cette faible incertitude justifie l'utilisation de pH^{T} dans un suivi de l'acidification des océans dans un contexte de changement climatique.

¹ <https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000037604124&categorieLien=id>

² Article 230 de la loi n° 2010-788 du 12 juillet 2010 (ou Loi Grenelle II)

³ <http://www.association-aglae.fr/fr/essais/chimie-de-base-sur-eaux-salines-et-saumatres>

⁴ http://ioc-unesco.org/index.php?option=com_oe&task=viewDocumentRecord&docID=21938

1.2 Contexte normatif international et français

Depuis sa publication en 2008, et compte tenu de demandes d'accréditation des laboratoires sur cette norme pour les eaux marines (malgré l'absence de cadre réglementaire explicite), la norme a fait l'objet de nombreuses discussions dans les commissions AFNOR concernées.

Une note publique est en cours de rédaction au sein de la commission AFNOR T91B « Eaux - physico-chimie de base » pour notamment formaliser la proposition de la France de réviser, lors des procédures de consultation de révision systématique de la norme, une adaptation d'un des contrôles qualité. Cela concerne plus précisément la modification du critère pour la validation de l'étalonnage de l'électrode de pH (§9.2 de la norme « Etalonnage et réglage de l'équipement de mesure »). Ce critère est fixé dans la norme à 0,03 et l'extension à 0,05 est proposée par la France. Cette pratique est déjà admise par le Cofrac dans le cadre de l'accréditation de la mesure du pH selon la norme NF EN ISO 10523. Par ailleurs, ce critère est suffisant dans le cadre du contrôle sanitaire des eaux, car il permet de satisfaire les exigences de l'arrêté du 19 octobre 2017⁵ soit une incertitude de la mesure de pH de 0,2.

La demande d'élargissement du domaine d'application de la norme NF EN ISO 10523 au domaine des eaux marines, initialement proposée par la commission T91G « Analyse des eaux marines », est actuellement à l'étude. Toutefois, il est à noter :

(1) une demande réglementaire uniquement pour les eaux hauturières. Toutefois l'environnement hauturier présente des spécificités/exigences non couvertes par la norme NF EN ISO 10523 « Qualité de l'eau - Détermination du pH »

(2) l'absence d'une mention explicite de la salinité dans le domaine d'application de la norme (seule la conductivité est mentionnée). La note d'information proposée par la commission T91B mentionne que dans le domaine du contrôle sanitaire, l'ANSES a publié un référentiel autorisant l'utilisation de la norme pour les eaux salines.

(3) un élargissement du domaine d'application de la norme aux eaux salines est soumise à l'acceptation par les comités ISO d'une révision de la norme et d'un accord sur cet élargissement.

L'objectif de cette note Aquaref est de présenter des éléments permettant de discuter les conséquences d'une utilisation de la norme NF EN ISO 10523 « Qualité de l'eau - Détermination du pH » pour des eaux ayant une salinité pratique supérieure à 12. En effet, la norme NF EN ISO 10523 « Qualité de l'eau - Détermination du pH » s'applique aux eaux de surface dont la salinité pratique, calculée à partir de la limite maximale de conductivité indiquée dans le §1 « Domaine d'application », est inférieure à 12. Cette limite couvre les eaux douces et partiellement les eaux de transition. Ces dernières sont caractérisées par des salinités pratiques variables de 5 à 35, du fait des apports continentaux importants et des courants bidirectionnels dus à la marée.

Concernant les eaux de transition, une extraction du portail Naiades sur les années 2018-2019 montre que la conductivité maximale des eaux des stations des programmes nationaux de contrôle de surveillance, est de l'ordre de 15000 µS/cm. La norme NF EN ISO 10523 est donc applicable pour ces eaux.

2. Elements techniques

La présente note de position et les recommandations associées se basent sur une étude conduite au LNE⁶ pour une salinité pratique de 35, dans des conditions expérimentales optimales à savoir des électrodes neuves et des solutions tampon caractérisées au moyen du banc primaire du LNE

⁵ <https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000035879856&dateTexte=20200403>

⁶ D. Stoica, B. Agnes, P. Fiscaro, M.F. Camoes, " Feasibility of multifunction calibration of H⁺ responsive glass electrodes in seawater", soumis dans Pure and Applied Chemistry

qui permet d'atteindre une incertitude élargie de l'ordre de 0,005 ($k = 2$). Les résultats obtenus lors de cette étude sont présentés succinctement en Annexe.

IUPAC recommande d'utiliser pour l'ajustage des électrodes de verre (ajustage en 2 points) des solutions tampons dont la composition et la force ionique (salinité) se rapprochent de celles de l'échantillon analysé. L'ajustage est une opération qui permet de régler l'appareil de manière à minimiser les écarts de justesse dus à la différence de force ionique. Cette recommandation permet d'obtenir des incertitudes instrumentales de l'ordre de 0,02 - 0,03 ($k = 2$) lors des mesures de pH. Toutefois, aujourd'hui des solutions tampon salines ne sont pas disponibles dans le commerce mais peuvent être préparées sur mesure par certains laboratoires nationaux de métrologie mais ont un coût important. Il est donc proposé aux laboratoires souhaitant mesurer le pH en eaux salines d'opter pour l'une des deux possibilités suivantes:

- (A) ajuster l'électrode de verre à l'aide des solutions tampon de faible force ionique disponible dans le commerce. Ensuite, évaluer le biais induit par cette stratégie d'ajustage inapproprié en utilisant des solutions tampon salines. Dans ce cas une correction de l'effet du biais peut être réalisée si ce biais est jugé non satisfaisant.
- (B) ajuster l'électrode de verre directement avec des solutions tampons salines adaptées.

L'option (A) est la plus facile et la plus économique à mettre en place. Les bonnes pratiques à respecter sont les suivantes :

(i) Le biais et donc la correction éventuelle à effectuer dépendent de la salinité du tampon utilisé pour l'estimer. Il est recommandé de mesurer la salinité de l'échantillon afin de choisir la solution tampon dont la salinité s'approche le plus de celle de l'échantillon. La salinité pratique peut être mesurée avec la méthode conductimétrique en se basant sur des relations connues et acceptées entre salinité et conductivité électrolytique ⁷.

(ii) la correction doit être déterminée si possible à la même température que celle de l'étalonnage, dans le cas contraire il faut ajouter à l'incertitude de la correction une composante liée à la température. Par rapport aux tampons standards couramment utilisés pour les eaux douces, les tampons salins sont plus sensibles aux variations de température. A titre d'exemple, le coefficient de variation de pH avec la température pour la solution tampon de borate (pH 9,180 à 25°C) est d'environ 0,009 par degré tandis que pour un tampon salin le coefficient de variation de pH peut atteindre 0,03 par degré.

(iii) la correction dépend du type d'électrode utilisée et intrinsèquement du type de jonction ainsi que de son état de vieillissement ou son historique d'utilisation. Ces facteurs jouent sur l'amplitude du potentiel résiduel de jonction liquide. Ainsi, pour les mesures de pH dans les eaux de mer, il est recommandé de choisir des électrodes de référence dont l'écoulement de l'électrolyte est relativement libre et celles dont le flux n'est pas restreint par un colmatage. Les électrodes à électrolyte gélifié sont déconseillées.

(iv) la correction déterminée a sa propre incertitude qui doit être évaluée et incluse dans le budget global d'incertitude de pH. Les principales sources contribuant à l'incertitude de la correction proviennent des solutions étalon utilisées pour déterminer la correction et de la fidélité intermédiaire des résultats de mesure. Toutefois, l'expérimentateur est libre de ne pas appliquer cette correction, auquel cas, elle sera intégrée comme erreur systématique au budget global de l'incertitude de la valeur de pH. Cette stratégie conduit à une incertitude instrumentale plus élevée, de l'ordre de 0,2. L'évaluation des erreurs systématiques uniquement à la salinité pratique 35 pourrait conduire à une incertitude plus forte et pénaliser ainsi la qualité de résultats obtenus aux salinités plus faibles typiques pour les eaux de transition.

⁷ Alain Amino, Roger Kérouel, « Hydrologie des écosystèmes marins. Paramètres et analyses », Ed. IFREMER, 2004, 336 p

Une approche plus rigoureuse consiste à choisir **l'option (B)** qui est basée sur un ajustage du pH-mètre directement avec des tampons salins étalon, comme recommandé par l'IUPAC. Ceci est illustré par les résultats obtenus lors de la deuxième série d'expériences présentées en Annexe. Dans ce cas, il est conseillé de travailler avec des pH-mètres permettant d'accéder aux mesures de potentiel afin de faciliter le calcul des paramètres d'étalonnage manuellement. Il est important de connaître l'évolution du pH des solutions tampon en fonction de la température pour appliquer, si nécessaire, une compensation. Selon le pH-mètre, la compensation peut se faire de façon manuelle ou automatique.

3. Conclusion et perspectives

Dans l'optique d'une révision potentielle de la norme NF EN ISO 10523 incluant la question de l'élargissement du domaine d'application aux eaux salines, des précisions et exigences liées à la particularité du milieu salin, doivent être intégrées de manière détaillée. Elles concernent, par exemple, les mesures de la salinité, descripteur indispensable en milieu salin, le choix de l'électrode, le contrôle de la température, le choix et la qualité des solutions utilisées pour l'étalonnage et la vérification des performances du système. Ces précisions et exigences dépendent bien évidemment de la qualité attendue sur les résultats. Dans le domaine des eaux marines, les faibles fluctuations de pH nécessitent souvent des incertitudes plus faibles qu'en eau douce afin de pouvoir interpréter les résultats et les différences entre ces résultats.

Cependant, les solutions tampon salines ne sont pas commercialisées à grande échelle et la traçabilité au SI de leur valeur nominale de pH n'est pas encore établie. Par conséquent, certaines étapes du protocole technique à appliquer lors des mesures de pH dans le milieu marin ne peuvent pas être validées.

Des études faites au LNE laissent penser que la composition de l'eau de mer artificielle utilisée pour préparer les solutions tampon pourrait être simplifiée pour ne contenir que du NaCl, le constituant majeur de l'eau de mer. La seule condition serait de garder la force ionique représentative de la salinité à attendre. Cette piste pourrait permettre de surmonter les défis théoriques qui font obstacle à la traçabilité au SI des résultats de mesures de pH des eaux marines et faciliterait la commercialisation des solutions tampon.

ANNEXE : REALISATION DE L'ETUDE

Cette annexe présente quelques résultats d'une étude menée au LNE concernant la détermination du pH d'eaux salines et plus précisément sur des solutions étalon adaptées au milieu salin.

1. Conditions opératoires

Toutes les mesures ont été réalisées à $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$ sur trois solutions tampons salines préparées au LNE. Le milieu eau de mer a été simulé par un mélange constitué de 6 sels (NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2 , CaCl_2 et Na_2SO_4) dont la molalité correspond à une salinité pratique de 35 (environ 5300 mS/m). La composition de l'eau de mer artificielle utilisée pour préparer les solutions tampon se base sur la composition de l'eau de mer de référence établie pour les mesures de salinité pratique de 35 et publié en 2008 par l'Association Internationale des Sciences Physiques des Océans (IAPSO)⁸ dans laquelle les ions Br^- et les anions tampons (HCO_3^- , B(OH)_4^- , CO_3^{2-} , F^- et OH^-) ont été remplacés par les ions Cl^- , les ions Sr^{2+} ont, eux, été substitués par les ions Ca^{2+} .

Les trois tampons utilisés couvrent une plage de pH proche des valeurs attendues de l'eau de mer (7,8 - 8,4) et ne sont à l'heure actuelle pas commercialisés. Le tampon le plus utilisé pour l'eau de mer est une base, le 2-amino-2-(hydroxyméthyl)-1,3-propanediol, appelée TRIS. Cette base peut être utilisée en association avec sa forme protonée TRIS- H^+ (TRIS·HCl) et l'ajustement du ratio entre le TRIS et le TRIS.HCl permet de varier le pH des solutions.

Les mesures ont été réalisées avec un pH-mètre Methrom® 862⁹ et deux types d'électrodes de verre combinées. Il s'agit des électrodes neuves de type Unitrode® (2 électrodes) et Primatrode® (2 électrodes) commercialisées par Methrom® et dont les ponts d'écoulement ou diaphragmes respectent les exigences de la norme NF EN ISO 10523, c'est-à-dire un débit de 0,1 ml/jour à 2ml/jour. Par ailleurs, toutes les solutions ont été thermostatées dans le même bain afin que l'étalonnage et les mesures soient effectués à la même température.

Les solutions tampon salines ont été caractérisées avec le banc primaire du LNE. Le protocole utilisé pour assigner la valeur de pH repose sur la méthodologie développée dans un projet européen de recherche en métrologie (EMPIR) « Metrology for Ocean salinity and acidification »¹⁰ et garantit la continuité avec la définition de pH acceptée au niveau international.

Les valeurs de pH ont été calculées comme la somme d'une fonction d'acidité déterminée expérimentalement et un coefficient d'activité des chlorures calculé avec le modèle de Pitzer. Le modèle de Pitzer¹¹ permet notamment de prendre en compte les interactions entre les ions dans une solution de concentration élevée. Ces deux composants sont représentés dans l'équation ci-dessous par le premier et deuxième terme respectivement :

$$\text{pH} = -\lg(a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}) + \lg(\gamma_{\text{Cl}^-})$$

Le tableau 1 montre les valeurs de pH et leur incertitude élargie ($k = 2$). En absence d'un consensus international concernant le calcul du coefficient d'activité des chlorures seule la

⁸ Millero, F.J., Feistel, R., Wright, D.G., McDougall, T.J., 2008. The composition of standard seawater and the definition of the reference-composition salinity scale. Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap. 55 (1), 50-72

⁹ Methrom®, Unitrode® et Primatrode® sont des exemples de matériels appropriés, qui sont disponibles dans le commerce. Ces informations sont données par souci de commodité à l'intention des lecteurs de la présente note et ne sauraient constituer un engagement d'AQUAREF ou d'un de ses membres à l'égard de ces matériels.

¹⁰ https://www.euramet.org/research-innovation/search-research-projects/details/project/metrology-for-ocean-salinity-and-acidity/?tx_eurametctp_project%5Bcontroller%5D=Project&tx_eurametctp_project%5Baction%5D=show&cHash=c354e75f6232789bad0c1f4521042970

¹¹ Pitzer K. S. (1991) Ion interaction approach: theory and data correlation. In Activity Coefficients in Electrolyte Solutions (ed. K. S. Pitzer), pp. 75-153. CRC Press

contribution de la fonction d'acidité a été considérée pour estimer les incertitudes de la valeur de pH. Cependant, cette situation ne permet pas de disposer des solutions tampon salines ayant une valeur de pH traçable au SI.

Tampon	$m_{\text{TRIS}}:m_{\text{TRIS.HCl}}$	pH
Tampon 1	0,035:0,045	7,837 ± 0,005
Tampon 2	0,040:0,040	8,313 ± 0,005
Tampon 3	0,060:0,020	8,425 ± 0,005

Tableau 1 : pH des solutions tampon salines (salinité pratique de 35) et leur incertitude élargie ($k = 2$). Le rapport entre la molalité de TRIS (m_{TRIS}) et la molalité de TRIS·HCl ($m_{\text{TRIS.HCl}}$) nécessaire pour préparer des solutions tampon de différents pH est également indiqué.

2. Expérience 1

Les trois tampons Tris-Tris HCl ont été traités comme des échantillons inconnus et leur pH a été déterminé à 25 °C avec différentes électrodes combinées (Unitrode® et Primatrode®) après un étalonnage en trois points avec des solutions tampons certifiées commerciales, (solutions pH Radiometer®, pH 4,005, 7,000 et 10,012 à 25 °C). Cette stratégie d'étalonnage (étalonnage multipoints) permet, selon la recommandation IUPAC de 2002¹² d'obtenir des incertitudes faibles entre 0,01 et 0,03 à 25 °C. Les paramètres d'étalonnage utilisés pour les essais ont été obtenus manuellement à partir des potentiels exprimés en mV. Un excellent accord entre ces paramètres et ceux affichés par le pH-mètre a été observé. Toutes les électrodes ont montré un comportement « nernstien » et une qualité requise pour la suite des essais (les pentes pratiques supérieures à 99 % par rapport à la pente théorique de Nernst, les déviations des mesurages réalisées sur le tampon à 9,18 n'excèdent pas 0,03).

Le tableau 2 présente les résultats obtenus pour les trois solutions tampons salines. L'incertitude assignée est obtenue en s'appuyant sur des essais réalisés sur chaque électrode avec une solution tampon de pH nominal 9,18 en appliquant la méthode alternative décrite dans le rapport Aquaref sur la mesure du pH¹³.

La comparaison entre les valeurs de pH obtenues avec le système primaire et celles obtenues avec les électrodes de verre révèle une différence d'environ 0,1 ce qui confirme les résultats publiés par ailleurs^{6,14}. Les différences calculées (valeurs de ΔpH indiquées dans le tableau 3) sont supérieures aux incertitudes élargies. Ce biais est imputé à l'apparition d'un potentiel résiduel de jonction liquide d'amplitude inconnue. En effet, le potentiel résiduel de jonction est causé par la différence inconnue du potentiel de la jonction liquide lorsqu'un tampon est remplacé par un autre tampon ou par l'échantillon. Lors des mesures avec des solutions peu concentrées (force ionique < 0,1 mol/kg) le potentiel résiduel de jonction est considéré comme étant nul.

Tampon	pH banc primaire	pH mesuré			
		Unitrode 1	Unitrode 2	Primatrode 1	Primatrode 2
Tampon 1	7,837 ± 0,005	7,72 ± 0,03	7,74 ± 0,05	7,71 ± 0,02	7,75 ± 0,01
Tampon 2	8,313 ± 0,005	8,20 ± 0,03	8,22 ± 0,05	8,20 ± 0,02	8,24 ± 0,01
Tampon 3	8,425 ± 0,005	8,32 ± 0,03	8,33 ± 0,05	8,30 ± 0,02	8,35 ± 0,01

¹² R. P. Buck et al., "Measurement of pH. Definition, standards, and procedures (IUPAC Recommendations 2002)," Pure Appl. Chem., vol. 74, no. 11, pp. 2169-2200, 2002

¹³ R.Champion, P.Fiscaro. « Estimation de l'incertitude pour les mesures de pH sur le terrain : évaluation des performances, étalonnage des équipements, différentes approches pour l'estimation de l'incertitude ». Rapport final, 26 p

¹⁴ A. K. Covington and M. Whitfield, "Recommendations for the determination of pH in sea water and estuarine waters," Pure Appl. Chem., vol. 60, no. 6, pp. 865-870, 1988

Tableau 2 : Valeurs de pH des solutions tampons salines mesurées avec les quatre électrodes de verre combinées après étalonnage des électrodes avec des solutions tampons certifiées commerciales de faible force ionique. Les incertitudes élargies ($k = 2$) ont été calculées en tenant compte de la fidélité intermédiaire et justesse de l'appareil en suivant l'approche proposée par la norme ISO 5725-2.

Tampon	$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{primaire}} - \text{pH}_{\text{électrode}}$			
	Unitrode 1	Unitrode 2	Primatrode 1	Primatrode 2
Tampon 1	$0,12 \pm 0,03$	$0,10 \pm 0,05$	$0,13 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,01$
Tampon 2	$0,11 \pm 0,03$	$0,10 \pm 0,05$	$0,11 \pm 0,02$	$0,07 \pm 0,01$
Tampon 3	$0,11 \pm 0,03$	$0,10 \pm 0,05$	$0,13 \pm 0,02$	$0,08 \pm 0,01$

Tableau 3 : Différence entre les valeurs de pH obtenues avec le system primaire et celles obtenues par mesure avec les électrodes de verre (ΔpH). L'incertitude élargie ($k = 2$) de ΔpH indiquée dans le tableau est calculée avec l'équation suivante :

$$U = 2 \sqrt{u_{\text{tampon salin}}^2 + u_{\text{fidélité intermédiaire}}^2}$$

3. Expérience 2

Les tampons 1 et 3 ont été utilisés pour étalonner les électrodes de verre combinées, tandis que le tampon 2 a été traité comme un échantillon inconnu. La figure 1 présente les valeurs de potentiel mesurées pour les tampons standards utilisés pour les eaux douces et les tampons salins utilisé pour établir les courbes d'étalonnage pour l'électrode Unitrode® 1.

Le tableau 4 présente les valeurs de pH obtenus pour la solution Tampon 2 après un étalonnage avec des solutions tampon salines Tampon 1 et Tampon 3.

Le tableau 4 montre un excellent accord entre les valeurs de pH obtenues avec le système primaire et celles obtenues avec les électrodes de verre combinées. Ceci démontre l'intérêt d'étalonner les électrodes avec des solutions tampons dont la composition et la force ionique se rapprochent de celles de l'échantillon analysé. Cette stratégie permet de minimiser les erreurs systématiques provenant des potentiels résiduels de jonctions liquides et d'améliorer ainsi la qualité des mesures effectuées.

pH banc primaire	pH mesuré			
	Unitrode®	Unitrode®	Primatrode®	Primatrode®
	1	2	1	2
$8,313 \pm 0,005$	$8,31 \pm 0,01$	$8,32 \pm 0,01$	$8,32 \pm 0,01$	$8,32 \pm 0,01$

Tableau 4 : Valeurs de pH du Tampon 2 mesurées avec les quatre électrodes de verre combinées après un étalonnage des électrodes avec des solutions tampon salines Tampon 1 et Tampon 3. Les incertitudes élargies associées ($k = 2$) ont été calculées en transposant le protocole alternatif appliqué aux solutions standards utilisées pour les eaux douces et décrit dans la référence [13].

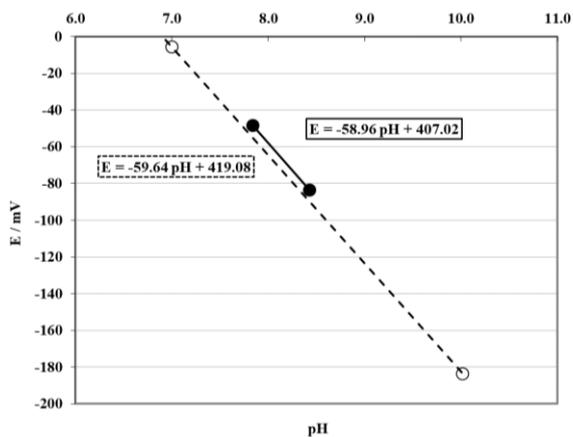


Figure 1: Exemple de courbes d'étalonnage pour les mesures potentiométriques du pH avec une électrode de type Unitrode® 1 : (○) l'étalonnage avec des tampons commerciaux utilisés pour les eaux douces, (●) l'étalonnage avec des tampons salins TRIS- TRIS·HCl