

## Vérification de l'exactitude d'un pH-mètre

### 1. Mise en contexte

La mesure du pH peut faire l'objet d'une exigence de suivi (mesure hebdomadaire, mesure sur chaque échantillon lors de l'analyse, mesure en continu, etc.) ou d'une norme (ex.  $6,0 \leq \text{pH} \leq 9,5$ ).

En fonction des exigences de suivi,  
la mesure du pH peut donc être requise de façon  
**ponctuelle** ou en **continu**.

La mesure **ponctuelle** du pH est effectuée à l'aide d'un appareil portatif ou de laboratoire (de table), ou encore par un laboratoire externe accrédité qui procède à l'analyse sur un échantillon prélevé.

Pour sa part, la mesure en **continu** implique l'utilisation d'un pH-mètre installé de façon permanente au point de mesure et muni d'un enregistreur. L'enregistrement des mesures permet d'établir les minimums quotidiens, les maximums quotidiens et les moyennes journalières et de confirmer, par le fait même, la conformité aux exigences.

Afin de garantir la validité et l'exactitude des mesures de pH transmises dans le cadre des exigences de suivi, l'appareil utilisé devrait faire l'objet d'une vérification régulière. Ce document décrit la procédure recommandée pour faire cette vérification. Il se base sur les recommandations des fabricants et sur la norme ISO 10523 – « Qualité de l'eau – Détermination du pH ».

Par ailleurs, il demeure important de toujours se référer au manuel du fabricant et d'appliquer ses recommandations.

Le schéma présenté à la page 8 résume certains des éléments du présent document.

### 2. Théorie sur la mesure du pH

La mesure du pH se fonde sur la transformation du signal électrique obtenu avec deux électrodes, comme le présente la Figure 1.

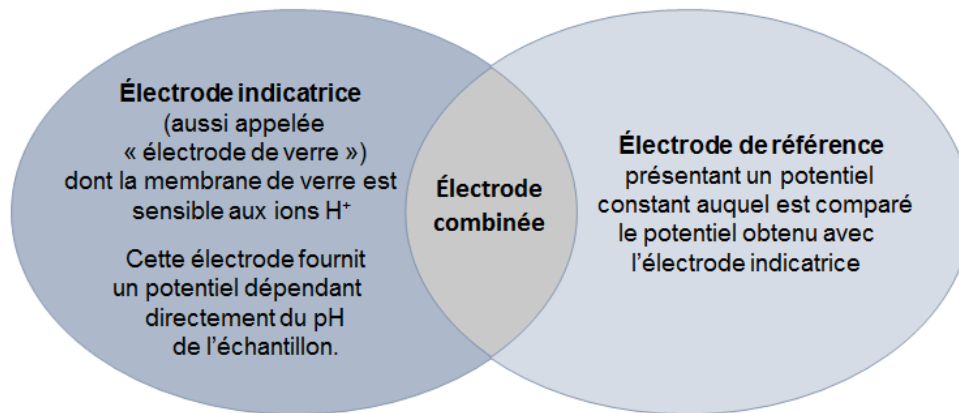


Figure 1– Description des électrodes pour la mesure du pH

La différence de potentiel entre les deux électrodes est une mesure du nombre d'ions hydrogène de la solution qui, par définition, donne le pH de la solution.

L'électrode indicatrice et l'électrode de référence sont généralement regroupées afin de constituer une électrode combinée comportant aussi un capteur de température intégré. Ce capteur permet de mesurer simultanément le pH et la température en un même point. Comme on le verra plus loin, cette caractéristique s'avère un avantage important lors de l'étalonnage de l'électrode avec les solutions tampons.

Les **solutions tampons** sont des tampons certifiés dont l'inexactitude de mesurage est connue.

Une électrode de pH se caractérise par deux éléments principaux, dont la relation est illustrée à la Figure 2 :

- **Le point zéro**, qui est la valeur du pH à laquelle l'électrode génère un potentiel de 0 millivolt (mV); cette valeur est proche d'un pH de 7;
- **La pente**, qui correspond à la réponse de l'électrode exprimée en mV par unité de pH. La pente théorique d'une électrode à une température de 25 °C est de 59,16 mV/pH. Pour une électrode neuve, la pente est proche de la valeur théorique.

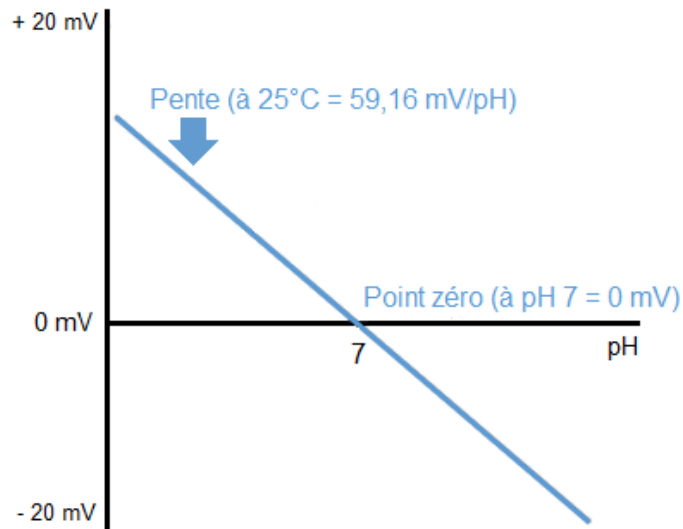


Figure 2 – Relation mV/pH à 25 °C

### 3. Effet de la température

La modification de la température de l'échantillon influence la réponse de l'électrode et donc la valeur du pH de l'échantillon. La Figure 3 résume l'effet de la variation de la température sur le potentiel de l'électrode et sur la température de l'échantillon.

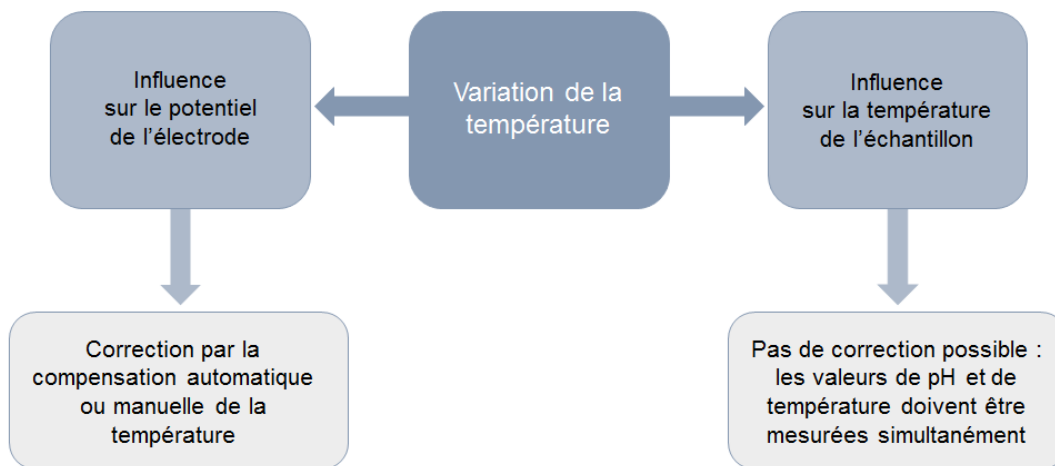


Figure 3 – Schématisation de l'effet de la température

#### Influence sur le potentiel de l'électrode

Puisque les potentiels de l'électrode indicatrice et de l'électrode de référence dépendent de la température, la différence de potentiel qui en résulte dépendra aussi de la température et influencera le rapport mV/pH (pente). Par exemple :

À 20 °C = 58,16 mV/pH

À 25 °C = 59,16 mV/pH

À 75 °C = 69,08 mV/pH

Toutefois, l'influence de la température sur l'électrode constitue une erreur prévisible qui peut être corrigée par la compensation automatique de la température par l'appareil (ex. électrode dotée d'un capteur de température) ou par une compensation manuelle. Dans ce dernier cas, une électrode de température est utilisée simultanément dans l'échantillon à mesurer.

#### Influence sur la température de l'échantillon

Lorsque la température d'un échantillon augmente ou décroît, le pH de la solution peut changer. Ce changement n'est pas une erreur causée par une variation de la température, mais la véritable valeur du pH de l'échantillon à cette température. Comme il ne s'agit pas d'une erreur, il n'y a pas de correction à apporter ou de compensation à faire, d'où la nécessité d'exprimer ensemble les valeurs du pH et de la température auxquelles la mesure a été effectuée.

## 4. Entretien de l'électrode de pH

En fonction des conditions (variations de température, effluent fortement chargé en matières en suspension, effluent acide, etc.), la durée de vie de l'électrode peut varier de quelques semaines à quelques années (rarement plus de trois ans).

**Que ce soit pour une mesure ponctuelle ou en continu, un entretien régulier de l'électrode de l'appareil de mesure est indispensable pour l'obtention :**

D'une réponse plus rapide;  
De mesures exactes;  
D'une durée de vie plus longue.

L'entretien de l'électrode consiste à s'assurer de sa propreté, de son intégrité et de son exactitude, laquelle est assurée par les étapes d'étalonnage (section 8) et de vérification (section 9).

Un entretien est recommandé sur une base hebdomadaire dans le cas d'un appareil de mesure en continu, et à chaque utilisation dans le cas de mesures ponctuelles (ex. mesure exigée une fois par mois).

## 5. Entreposage de l'électrode

Il est recommandé d'éviter d'entreposer l'électrode à sec (à l'air libre) ou dans de l'eau distillée. En effet, l'eau distillée entraîne un appauvrissement en ions KCl de l'électrolyte interne (solution saline très concentrée dans laquelle est immergé l'élément de référence). Un entreposage à sec est possible, mais une étape additionnelle, dite de réhydratation ou de reconditionnement de l'électrode, ainsi qu'un étalonnage de l'appareil, sont requis avant l'utilisation.

L'entreposage de l'électrode dans une solution prévue pour cet usage devrait être privilégié. L'eau du robinet ou une solution d'un pH de 4 peuvent être utilisées temporairement.

## 6. Installation de l'électrode

L'électrode est placée sous la surface du liquide et doit être utilisée dans un écoulement homogène. L'agitation de l'échantillon pendant la lecture ou l'installation de l'électrode dans un écoulement présentant une agitation légère et constante sont à privilégier. Par contre, toute agitation vigoureuse qui pourrait entraîner la libération de gaz à partir de l'échantillon ou leur absorption à partir de l'air est à éviter.

De plus, un trop fort courant, la proximité de gros moteurs électriques ou simplement la présence de grosses pièces métalliques peuvent, à l'occasion, fausser la lecture, et ce, malgré un bon ajustement avec les solutions tampons.

Il est aussi recommandé de privilégier la longueur de câble la plus courte possible entre l'électrode et le transmetteur (< 10 m) afin d'éviter la perte d'intégrité du signal.

## 7. Échantillonnage dans le cadre d'une mesure ponctuelle

La valeur du pH peut varier rapidement dans l'échantillon d'eau à la suite de processus chimiques, physiques ou biologiques. L'échantillonnage et le transport de l'échantillon constituent habituellement les principaux facteurs d'incertitude lors du mesurage de la valeur du pH au laboratoire. Pour cette raison, il est conseillé de mesurer la valeur du pH immédiatement au point d'échantillonnage puisque les résultats de mesurage sur site présentent souvent une incertitude inférieure.

Si cette option n'est pas possible, l'échantillon d'eau prélevé doit être conservé dans un flacon d'échantillonnage en polyéthylène ou en verre, dont la méthode de remplissage et le bouchon permettent d'extraire tout l'air du flacon d'échantillonnage (ex. remplissage jusqu'à débordement) et, par le fait même, d'éviter l'échange de gaz entre l'échantillon et l'air ambiant (ex. libération de dioxyde de carbone).

De plus, l'échantillon doit être conservé à l'obscurité entre 2 °C et 8 °C jusqu'à la mesure du pH au laboratoire, qui doit être effectuée à l'intérieur du délai prescrit<sup>1</sup>.

Le mode d'emploi de l'appareil doit être appliqué. De façon générale, avant de mesurer la valeur du pH, il faut nettoyer l'électrode avec de l'eau déionisée ou distillée. Pour obtenir une mesure représentative, l'électrode doit être installée de la manière décrite à la section 6.

La lecture de la valeur du pH doit s'effectuer une fois l'affichage de l'appareil stabilisé. Après le mesurage, l'électrode de pH doit être rincée abondamment avec de l'eau distillée.

## 8. Étalonnage

Le vieillissement de l'électrode se manifeste par un temps de réponse plus long, une dégradation de la pente (sensibilité) et une dérive du point zéro (pH<sub>0</sub>).

---

<sup>1</sup> Délai de 24 heures selon le document DR-09-04 « Modes de conservation pour l'échantillonnage des rejets liquides (eaux usées) », du Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec.

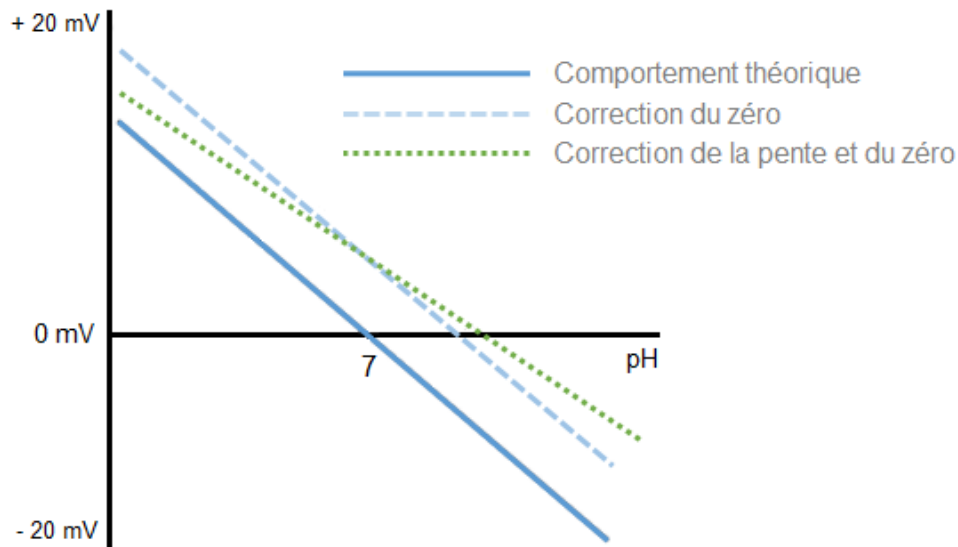


Figure 4 – Illustration du comportement théorique de l'électrode et de la correction de la pente et du zéro

L'étalonnage consiste à régler les valeurs lues par le transmetteur en fonction des valeurs des solutions tampons (étalons). Cela permet de compenser les déviations du zéro et de la pente de l'électrode avec le temps, comme l'illustre la Figure 4.

Il est recommandé de faire l'étalonnage sur une base hebdomadaire lorsque la mesure est exigée en continu, lors de chaque mesure dans le cas d'une mesure ponctuelle (ex. une fois par mois), ainsi que dans les situations suivantes :

- Après chaque utilisation d'une solution de nettoyage;
- Après un remplissage en électrolytes de l'électrode;
- Lorsqu'on connecte une autre électrode (corrélér l'électrode et le transmetteur, le cas échéant);
- Après un entreposage de longue durée (ex. un mois);
- Lorsque les résultats de mesure diffèrent trop des valeurs attendues (écart  $\geq 0,3$  unité).

Pour étalonner le système, des solutions tampons sont utilisées. Ces solutions ont un certain pouvoir tampon, c'est-à-dire la capacité de diminuer les variations de pH provenant d'une contamination par un acide ou une base. Il s'agit de solutions traçables, dont le pH est défini par un accord international et dont la valeur de pH est parfaitement connue.

Les conseils suivants permettent un étalonnage adéquat :

- Effectuer l'étalonnage sur une électrode propre et en bonne condition (ex. sans égratignures ni fissures);
- Utiliser des solutions tampons neuves, non contaminées et non expirées;
- Éviter d'utiliser les solutions tampons directement dans les contenants d'origine. Transvaser la quantité nécessaire de solutions tampons dans un contenant propre (ex. béccher) et

utiliser immédiatement les solutions tampons transvasées (la solution tampon est donc utilisée pour un seul étalonnage);

- Conserver les solutions tampons à température ambiante;
- Éviter d'exposer les flacons de solution tampon au rayonnement solaire.

Un étalonnage en deux points est à privilégier par rapport à un étalonnage en un point, qui ne prend pas en considération la pente de l'électrode. L'un des tampons doit avoir un pH de 7, pour régler le point zéro, alors que le pH de l'autre doit se situer à l'extrémité de l'intervalle de mesure. Par exemple, pour un échantillon acide, les solutions 4 et 7 seront privilégiées alors que, dans le cas d'un échantillon basique, le choix se portera sur les solutions 7 et 10. La séquence d'utilisation des solutions est indiquée par l'appareil.

Lorsque les mesures s'étendent sur une plage de pH étendue (mesures inférieures à 7 et supérieures à 7), il est recommandé d'effectuer un étalonnage en trois points (ex. avec les solutions 4, 7 et 10).

L'électrode doit être soigneusement rincée à l'eau distillée entre chaque changement de solution.

À la suite de l'étalonnage, une vérification de l'exactitude de la mesure doit être effectuée (voir la section 9), c'est-à-dire qu'une lecture doit être faite dans l'une des solutions tampons afin de s'assurer de la réponse adéquate de l'appareil. En cas de problème lors de l'étalonnage (ex. lecture de 4,4 dans la solution tampon 4), il est recommandé de vérifier l'appareil avec et sans les électrodes afin d'isoler les deux sources potentielles du problème.

L'étalonnage doit toujours être réalisé dans les mêmes conditions (même agitation, même temps de stabilisation, etc.).

Puisque les procédures d'étalonnage varient en fonction du type d'appareil, il faut se référer au manuel du fabricant.

Chaque étalonnage doit être consigné dans un registre.

## 9. Vérification de l'exactitude

La fréquence des vérifications variera en fonction de l'usage, mais l'appareil devrait être vérifié à la suite de chaque étalonnage ou lorsqu'un problème est soupçonné.

L'exactitude de la mesure est influencée par divers facteurs (ex. exactitude des solutions tampons utilisées pour l'étalonnage ou utilisation de la compensation automatique de la température), mais théoriquement, un écart  $\leq 0,1$  unité de pH peut être atteint entre la valeur de la solution tampon et la valeur de pH mesurée par l'électrode.

Si l'écart observé est  $\geq 0,3$  unité de pH, l'électrode devrait être réétalonnée ou éventuellement changée. Si le même phénomène se reproduit avec une électrode neuve, l'appareil de mesure devrait être vérifié.

La vérification de l'exactitude de l'appareil devrait consister à :

- Inspecter l'électrode pour y détecter la présence d'égratignures ou de fissures ou l'accumulation de dépôts. En cas de bris, l'électrode doit être changée;
- Nettoyer l'électrode à l'eau distillée afin d'enlever tout débris ou dépôt pouvant recouvrir sa membrane poreuse, ce qui peut fausser la mesure;
- Vérifier la lecture de l'électrode dans les solutions tampons d'un pH de 4 et 7 ou de 7 et 10. Les solutions neuves doivent être placées dans un contenant (ex. bécher) afin d'éviter de contaminer le flacon de solution et jetées après utilisation;
- Rincer l'électrode à l'eau distillée entre chaque lecture dans les solutions.

## 10. Registre

Les vérifications de l'exactitude, l'étalonnage et les réparations dont l'appareil fait l'objet, ainsi que les dates s'y rattachant, doivent être notés dans un registre. Ce registre doit être disponible en tout temps et être conservé pendant la période minimale requise selon l'exigence. Un exemple de registre est présenté à la page 9.



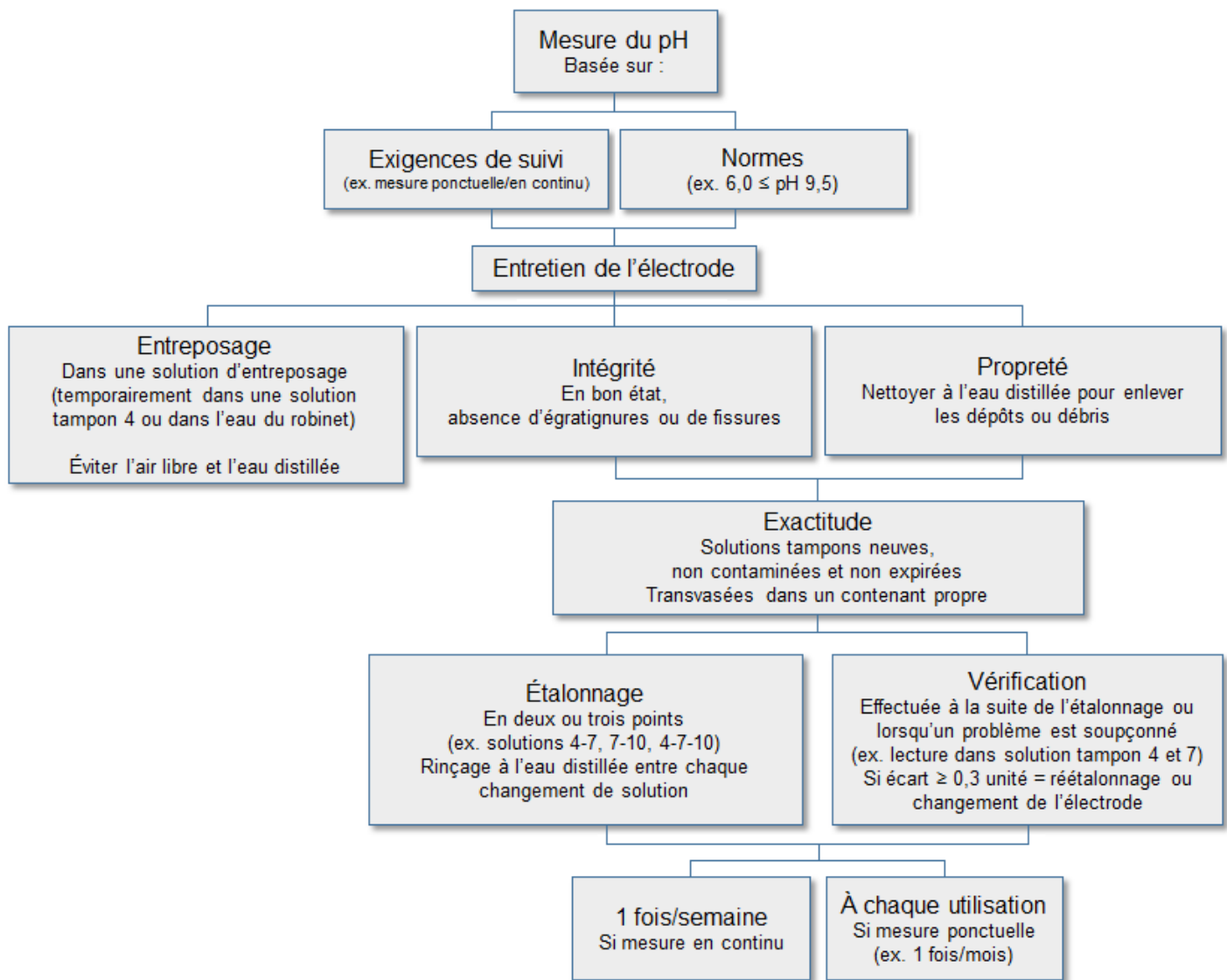


Figure 5 – Résumé des principaux points de la procédure

## Exemple de registre pour la vérification de l'exactitude d'un pH-mètre<sup>2</sup>

Identification de la station de mesure :							
Date	État de l'électrode	Nettoyage de l'électrode	Étalonnage de l'électrode	Vérification de l'exactitude de la mesure après étalonnage	Écart (idéalement $\leq 0,1$ unité de pH, si $\geq 0,3$ = réétalonnage ou changement de l'électrode)	Commentaires ou correctifs apportés	Personne responsable de la vérification
2019-05-05	<i>Conforme, en bon état</i>	<i>Nettoyage fait</i>	<i>Étalonnage fait avec les solutions 4 et 7</i>	<i>Solution 4 : 4,02 Solution 7 : 7,10</i>	<i>Conforme</i>	<i>Aucun correctif</i>	<i>MB</i>

<sup>2</sup> Exemple basé sur un appareil effectuant la compensation automatique de la température.