

MESURE DE L'ACIDITÉ : LES SOLUTIONS DU LNE POUR LES MILIEUX COMPLEXES

COURANTE, LA MESURE DU pH N'EN EST PAS MOINS COMPLEXE. POUR LES BESOINS DE L'INDUSTRIE COMME DU SUIVI DE L'EFFET DU RÉCHAUFFEMENT DES OCÉANS SUR LEUR ACIDITÉ, LE LNE DÉVELOPPE DES INFRASTRUCTURES DE MÉTROLOGIE CHIMIQUE ADAPTÉES À TOUTES LES SOLUTIONS.

Le pH, qui mesure l'acidité, est l'un des paramètres les plus mesurés dans les laboratoires d'analyse, et aussi l'un des plus importants. Dans le domaine des sciences de l'environnement par exemple, l'acidité des océans est un des indicateurs utilisés pour suivre les conséquences du réchauffement climatique. Pour autant, la mesure du pH nécessite de relever de nombreux défis. De fait, étant spécifiques à chaque solvant, les valeurs de pH mesurées dans différents milieux (solvants organiques ou mélange de solvants) sont en pratique impossible à comparer. En outre, dans le cas des solutions aqueuses à forte teneur en sel, il n'existe pas de matériaux de référence certifiés en pH permettant d'assurer la justesse et la traçabilité des mesures aux unités du Système international. Dans ce contexte, le LNE conduit depuis une dizaine d'années une activité nourrie sur cette problématique, ce dont témoignent les avancées réalisées l'année passée.

UNE MESURE DE L'ACIDITÉ UNIVERSELLE ET ABSOLUE

Ainsi, 2021 a notamment vu aboutir le projet européen UnipHied, coordonné par le LNE et impliquant huit laboratoires nationaux de métrologie, trois équipes de recherche universitaires et une industrielle. Objectif : doter le nouveau concept de pH universel, appelé aussi pH absolu ou pHabs, d'une infrastructure métrologique. Introduit en 2010, le pHabs repose sur une mesure de l'acidité, non pas en référence à l'activité des protons dans un solvant donné, mais par rapport à celle de protons en phase gazeuse à une température de 298,15 K et une pression de 1 bar, ces conditions définissant alors la référence universelle.

«Pour y parvenir, nous avons mis en œuvre une méthode différentielle qui implique l'utilisation d'un liquide ionique pour pouvoir éliminer presque entièrement les potentiels de jonction liquide qui constituent la principale source d'incertitude des mesures de pH», explique Daniela Stoica, coordinatrice du projet au LNE. Cette méthode a été utilisée dans les différents laboratoires partenaires et validée avec différents solvants (eau, éthanol et mélange d'eau et d'éthanol) représentatifs pour plusieurs applications. La chimiste poursuit : «précisément, nous avons développé une méthode de référence ainsi qu'une méthode alternative, plus simple, dans la perspective de faciliter l'adoption de ce nouveau concept de pH comme mesure de routine dans les laboratoires et ce, pour une grande variété des solvants.»



Trois questions à...

DANIELA STOICA,
INGÉNIEUR R&D ÉLECTROCHIMIE

Comment s'est construite l'expertise du LNE sur la métrologie du pH ?

D.S. : Depuis une dizaine d'années, l'électrochimie, et la pH-métrie en particulier, est un axe fort de notre département. Nous jouons notre rôle de garant des références primaires en la matière. Ainsi, le LNE maintient ses aptitudes d'étalonnage et de mesure en contribuant activement aux travaux du BIPM. À travers les mesures primaires réalisées, dont la cellule de Harned, étalon national pour la mesure de l'acidité, est l'élément clé, nous démontrons l'équivalence internationale de nos résultats de mesure de pH. D'autre part, nous développons nos compétences et participons à des projets pour répondre aux besoins concrets des communautés utilisant la mesure du pH.

Pouvez-vous nous en donner quelques exemples ?

D.S. : On peut citer les projets européens BIOFUELS et OCEAN, qui portaient sur le développement de références métrologiques pour les milieux complexes. Le premier portait sur les biocarburants, axé sur les besoins des industriels, le second sur l'acidité des océans, dans le contexte du suivi des changements liés à l'environnement. Au niveau national, nous avons aussi participé au projet ANR SApHIRE portant sur la validation d'un capteur innovant de pH.

Comment se situe LNE au niveau européen sur les mesures de pH ?

D.S. : Il est incontournable ! Ainsi le LNE pilote la thématique «Observation de l'océan» au sein du Réseau Européen de Métrologie (EMN) mis en place par EURAMET pour appliquer la métrologie au domaine de l'observation du climat et des océans. La participation à ce réseau s'inscrit dans la thématique de recherche «surveillance du climat» qui a été identifiée comme axe stratégique pour le LNE.

LA MÉTROLOGIE AU SERVICE DES OCÉANOGRAPHES

En parallèle, les chercheurs du LNE apportent leur expertise et savoir-faire pour assurer la qualité des résultats de mesure du pH dit total, ou pH_T . Ce paramètre est déterminé à partir de la concentration totale en protons (libres ou associés à d'autres ions) et est utilisé par les océanographes pour suivre l'évolution de l'acidité des océans. Déterminé par spectrophotométrie, et non par des mesures potentiométriques comme l'est le pH usuel, la mesure du pH_T est en effet considérée par les océanographes comme assortie de plus faibles incertitudes.

En 2021, pour le compte du Service d'Observation en Milieu Littoral (SOMLIT), le LNE a produit des solutions tampons (TRIS-TRIS.HCl) de référence préparées dans une eau de mer artificielle et caractérisées en fonction de la température avec le banc primaire du laboratoire. Elles ont été utilisées dans le cadre d'une comparaison entre 14 laboratoires du réseau SOMLIT. Cette collaboration s'inscrivait dans un programme général du LNE pour répondre aux besoins des océanographes de disposer de données comparables dans le temps et dans l'espace (différents lieux géographiques), et de plus, indépendantes de la technologie de mesure. C'est également le sens d'une thèse de doctorat, démarrée en 2021 en co-tutelle avec le laboratoire de Chimie des Environnements Marins de l'Institut Méditerranéen d'Océanologie à Marseille. Comme le précise la métrologue, «il s'agira d'une part de transférer vers les océanographes, les concepts métrologiques nécessaires pour leur permettre de suivre l'évolution de l'acidité des océans que ce soit par le pH_T ou l'alcalinité totale mais aussi, d'autre part, de nous enrichir de leurs pratiques expérimentales.»

HARMONISER LES PROCÉDURES DE MESURE DE pH_T

Enfin, 2021 a vu le commencement du projet européen SapHTies, coordonné par le LNE. Objectif : améliorer la norme ISO sur la mesure spectrophotométrique du pH_T des eaux marines en y introduisant les référentiels métrologiques qui lui font défaut actuellement. Dans un premier temps, il s'agira de recueillir des informations auprès de la communauté des océanographes sur leurs pratiques à partir d'un questionnaire élaboré en partenariat avec l'IFREMER. Ces informations seront ensuite utilisées pour identifier les pistes d'harmonisation des pratiques de mesure et y répondre concrètement. Parmi les différents points qui seront abordés dans le cadre du projet, il y a notamment l'extension de l'applicabilité de la méthode spectrophotométrique aux conditions environnementales représentatives des eaux de transition et des eaux marines (salinités et températures) et la proposition d'outils essentiels à la validation de la méthode spectrophotométrique tels que les solutions tampons de référence.

CHIFFRE CLÉ

7 articles scientifiques co-écrits par le LNE ont été publiés en 2021 sur l'ensemble des sujets concernant les mesures d'acidité dans les milieux complexes. Signe qu'en matière de mesure de l'acidité, le LNE est sur tous les fronts.



CELLULE DE HARNED, L'ÉTALON NATIONAL POUR LA MESURE DE pH.

« OBJECTIF : AMÉLIORER LA NORME ISO SUR LA MESURE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE DU pH_T DES EAUX MARINES EN Y INTRODUISANT LES RÉFÉRENTIELS MÉTROLOGIQUES QUI LUI FONT DÉFAUT. »