

Automatisation de la mesure du pH et des titrages acide - base

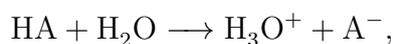
Guilhem Bourrié^{1,2} et Mohammed Farrakh Nawaz³

Résumé. D'après sa définition thermodynamique, le pH n'est pas une grandeur mesurable ! Mais on peut mesurer la différence entre le pH d'une solution et le pH d'une solution de référence à laquelle une valeur de pH a été assignée. Le principe de la mesure et du fonctionnement de l'électrode de verre est rappelé. Il se rattache à l'effet d'ion « déterminant le potentiel » des protons. La calibration d'une cellule de mesure impose la constitution d'une chaîne de mesure au cœur de laquelle doit se trouver un voltmètre de sensibilité suffisante. Une telle chaîne de mesure peut être pilotée par un ordinateur, interfacé IEEE-488, avec un langage de programmation. Aujourd'hui, des langages de programmation graphique permettent d'éviter d'avoir à écrire des lignes de code et surtout évitent les erreurs de syntaxe. Un tel programme a été écrit sur la base du langage Test-Point-CEC™. Les données de d.d.p. (E) mesurées sont sommées, en utilisant un algorithme de type moyenne mobile, jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. En utilisant plusieurs solutions « tampon » de pH connu, on peut ainsi obtenir la droite de régression (pH, E). Ce programme permet de tester la déviation d'une cellule de mesure par rapport à la loi idéale (pente de la loi de Nernst). La loi de calibration réelle est utilisée ensuite pour transformer les mesures en unités pH, et le voltmètre affiche alors directement les valeurs de pH. En complétant ensuite la chaîne de mesure avec une burette d'addition de réactif interfacée RS232C, et avec le même langage de programmation, on peut automatiser tout type de titrage acide-base. La méthode est illustrée avec comme application la mesure de l'alcalinité dans des solutions du sol, avec détection du point final du titrage par la méthode de Gran. La méthode peut être aisément modifiée pour tout type de calibration et de titrage.

Mots-clés : pH, titrations, titrages, calibration, électrodes, automatisation, métrologie

1. Acides et bases

Au sens de Brönsted, un acide est un corps qui peut donner un H^+ :



une base est un corps qui peut accepter un H^+ :

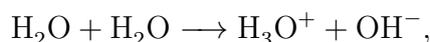


(1) INRA, UMR 1114, Emmah, F-84914 Avignon, France, guilhem.bourrie@paca.inra.fr

(2) UAPV, UMR 1114, Emmah, F-84914 Avignon, France

(3) Department of Forestry, Range Management and Wildlife, University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan, kf_uaf@yahoo.com

On voit que A^- est une base. On dit que A^- est la base *conjuguée* de HA. Dans l'eau, on observe la réaction :



où la première molécule d'eau a accepté un H^+ , donc a joué le rôle de base, alors que la deuxième a donné un H^+ , donc a joué le rôle d'acide. L'eau est donc *amphotère*.

2. Définition approchée du pH

Le pH est le « potentiel hydrogène ». Il a d'abord été défini par Arrhenius comme :

$$pH = -\log_{10}[H^+],$$

où $[H^+]$ est la *concentration* des ions H^+ , ou

$$[H^+] = 10^{-pH}.$$

3. Définition exacte du pH

Le pH est aujourd'hui défini comme :

$$pH = -\log_{10}\{H_3O^+\},$$

où $\{H_3O^+\}$ est l'*activité* des ions H_3O^+ , ou

$$\{H_3O^+\} = 10^{-pH}.$$

L'activité est *sans dimension*. Elle est définie fondamentalement à partir du potentiel chimique, et on a ainsi :

$$\mu(H_3O^+) = RT \ln\{H_3O^+\},$$

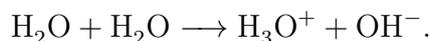
soit encore :

$$pH = \frac{\mu(H_3O^+)}{(\ln 10)RT}.$$

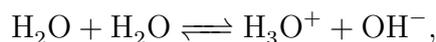
Comme par définition, le potentiel chimique est relié à la dérivée partielle de l'énergie libre de Gibbs du système par rapport au nombre de moles du composant, et que celui-ci est un ion, ce n'est pas une grandeur mesurable : on ne peut physiquement réaliser une opération consistant à ajouter ou retirer des H^+ sans simultanément ajouter ou retirer un anion. Le pH, comme tout potentiel chimique d'une espèce chargée, n'est donc pas mesurable. Mais on peut mesurer une différence de pH, du moment que dans le processus global, la neutralité électrique est respectée, par exemple par un transfert d'électrons.

4. La dissociation de l'eau

L'écriture de la réaction : $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ suggère que la molécule d'eau est instable et se dissocie spontanément. En fait, la molécule d'eau est extrêmement stable, et la réaction est :



C'est lors d'une collision entre deux molécules d'eau qu'un H^+ « saute » d'une molécule à la voisine. A l'équilibre, on a :



$$\frac{\{\text{H}_3\text{O}^+\}\{\text{OH}^-\}}{\{\text{H}_2\text{O}\}^2} = K_{\text{W}},$$

où $\{\text{H}_3\text{O}^+\}$ est l'activité des ions H_3O^+ , $\{\text{OH}^-\}$ est l'activité des ions OH^- , et $\{\text{H}_2\text{O}\}$ l'activité de l'eau.

En solution diluée, $\{\text{H}_2\text{O}\} \simeq 1$. Cette réaction est très rapide : $\simeq 10^{-12} \text{ s} = 1 \text{ ps}$.

5. Principe de la mesure du pH

On peut mesurer le pH de plusieurs façons :

- avec des indicateurs colorés ; un indicateur coloré est une molécule qui absorbe la lumière différemment selon qu'elle est sous forme acide ou base conjuguée ;
- avec une électrode de verre, une électrode de référence et un voltmètre.

6. Instrumentation

6.1 Matériel utilisé

La chaîne de mesure utilisée (**Figure 1**) est constituée par :

- une électrode combinée verre/Ag/AgCl Schott type H6580, avec électrolyte KCl 3M ;
- une cellule en verre Tacussel avec rodages ;
- un voltmètre systèmes Solartron-Schlumberger type 7061, de sensibilité 10 nV ;
- un ordinateur de type PC muni d'une carte d'interface IEEE-488 ;
- une burette d'addition de réactif Hamilton Microlab 500B.

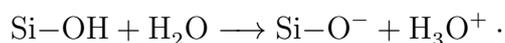
On peut utiliser deux ou plusieurs burettes d'addition de réactif, une pour l'acide, une pour la base, les burettes étant enchaînées en série.



Figure 1. Chaîne de mesure du pH et de titrage acide/base.

6.2 Principe de fonctionnement de l'électrode de verre

L'électrode de mesure de pH la plus utilisée est l'électrode de verre. Le verre est constitué de silice. Ce sont des atomes d'oxygène qui sont en contact avec la solution. Le verre est hydraté en surface et les groupements Si-OH de surface, dits groupements silanol, peuvent se dissocier quand le pH augmente.



La dissociation change la charge électrique de la surface.

L'électrode de verre est mince et creuse ; elle contient une solution de pH connu. Si le pH est le même à l'extérieur (solution mesurée) et à l'intérieur (solution de remplissage), la charge électrique des deux surfaces est la même et la différence de potentiel est nulle. Dans la solution de remplissage plonge une électrode d'argent, dont le potentiel est influencé par le déplacement des H^+ . Cette électrode est branchée sur un voltmètre et le circuit est fermé par une électrode à potentiel constant, dite électrode de référence. La d.d.p. mesurée est directement proportionnelle à la différence entre le pH de la solution mesurée ($\text{pH}_{sol.}$) et le pH de la solution de remplissage ($\text{pH}_{int.}$).

6.3 Loi de Nernst

La d.d.p. (E) est donnée théoriquement par la loi de Nernst :

$$E = \frac{\ln(10)RT}{F}(\text{pH}_{sol.} - \text{pH}_{int.}) + E_{jonction},$$

où :

- $R = 8,31441 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits ;
- T est la température, en Kelvins ;
- $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ est la constante de Faraday ;
- E_{jonction} est la somme des potentiels de jonction.

A 25°C ($T = 298,15 \text{ K}$) la pente de la loi de Nernst vaut : $m_{\text{théorique}} = 0,059159 \text{ V/unité pH}$.

7. Calibration

7.1 Nécessité de la calibration

La mesure de E ne peut pas être directement transformée en unités pH du fait des incertitudes sur le potentiel de l'électrode de référence et sur les potentiels de jonction.

Dans la pratique, il faut donc étalonner la chaîne de mesure par rapport à des solutions de pH connus (Covington *et al.*, 1985).

Pour une meilleure précision, il faut que le pH de ces solutions varie peu avec la température, la concentration (évaporation ou dilution).

7.2 Calibration de la cellule de mesure de pH

Des solutions d'acides faibles ou des mélanges de couples acide faible/base faible ont la propriété d'avoir un pouvoir tampon élevé, et sont appelées « solutions tampon ». Les solutions les plus précises sont garanties à $\pm 0,005$ unité pH (Covington *et al.*, 1985). Les valeurs de pH sont connues à toute température. Des solutions tampons avec certificat d'étalonnage sont commercialisées. Elles sont disponibles en ampoules de verre à usage unique. Les incertitudes sur la valeur du pH sont souvent exprimées en incertitude élargie ($k = 2$, soit $\pm 0,010$ unité pH).

Tableau 1. Valeurs exactes des solutions tampons primaires (NBS) (Covington *et al.*, 1985) et exemple de valeurs de E .

pH tampon	E /V
4,005	0,193721
6,857	0,028970
9,182	-0,095600

7.3 Déviation par rapport à la loi de Nernst

Les valeurs de pH sont données au $1/1000^{\text{e}}$ d'unité pH. La pente de la loi de Nernst est d'environ 60 mV/unité pH . La sensibilité du voltmètre utilisé doit donc être inférieure à $60 \mu\text{V}$. Les pH-mètres de « haut de gamme » de laboratoire ont généralement une sensibilité

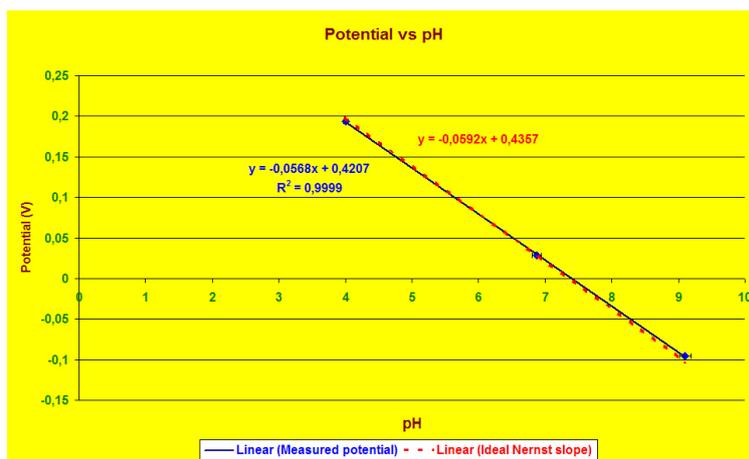


Figure 2. Exemple de courbe de calibration.

de seulement 100 μV , ce qui est insuffisant. Il faut donc utiliser un voltmètre systèmes de meilleure sensibilité. Ceci est nécessaire pour pouvoir tester la déviation de la cellule de mesure par rapport à la loi de Nernst.

Dans l'exemple choisi (**Figure 2**), la pente expérimentale est voisine, mais significativement différente de la pente théorique :

$$\alpha = \frac{m_{\text{observée}}}{m_{\text{théorique}}} = 0,96,$$

et il vaut mieux changer l'électrode de verre; on tolère un intervalle

$$0,98 \leq \alpha \leq 1.$$

Une fois la cellule de mesure validée et calibrée, il est possible de l'utiliser avec un pH-mètre portable sur le terrain ou une sonde de mesures *in situ*.

8. Contrôle par ordinateur et programmation graphique

8.1 Principe de la programmation graphique

Faire communiquer des instruments de constructeurs différents passe par des interfaces matérielles et logicielles et des protocoles de communication. La norme IEEE-488 (ou GPIB⁴) permet à un ordinateur, dit « contrôleur de processus » de commander simultanément quinze autres appareils, tels que voltmètres, générateurs, fréquencemètres, oscilloscopes, etc. Cette norme est stricte, mais il faut faire attention que les instruments disposent des fonctionnalités étendues, en particulier le contrôle à distance et l'aptitude à activer une ligne (SRQ, « Service Request ») lorsque la mesure est disponible ou en cas de dépassement de gamme ou autre problème. Ceci permet que le contrôleur n'essaie de lire

(4) General Purpose Interface Bus.

la mesure que lorsqu'elle est disponible, et la lit dès qu'elle est disponible, au moyen d'une boucle d'attente. La temporisation est alors optimisée et surtout cela évite le blocage de l'application.

Des environnements de programmation graphique existent aujourd'hui qui permettent d'éviter d'écrire soi-même des lignes de code, et évitent les erreurs de syntaxe. Nous avons choisi l'environnement TestPoint™(Nawaz et Bourrié, 2012). Cet environnement est fondé sur une programmation orientée objet. Les objets peuvent être des instruments interfacés IEEE-488 ou RS232, des boucles de calcul, des tableaux de données, des fonctions mathématiques prédéfinies ou définies par l'utilisateur, des afficheurs, des boutons, etc.

En glissant-déposant, on sélectionne l'objet voulu, pris dans le « Stock » et on le place dans la fenêtre objet. Il peut alors être utilisé dans la fenêtre de programmation par glisser-déposer. Un « clic droit » sur le bouton « run » fait apparaître la liste d'actions spécifique de l'objet, fonctions GPIB par exemple, qui permettent d'envoyer une chaîne de caractères à l'instrument pour le programmer (**Tableau 2**).

Tableau 2. Exemple de procédure d'initialisation du voltmètre 7061.

```
Output to 7061 with "init", term.=LF send EOI?=1
Delay Time1 for 5 seconds
Output to 7061 with "LO ON", term.=LF send EOI?=1
Output to 7061 with "GPIB DELIMIT EOI: GPIB OUTPUT ON: SRQ OUTPUT ON: SRQ ERROR ON", term.=LF send EOI?=1
Delay Time1 for 5 seconds
Linear series Loop2 from 0 to 4 step by 1
Trigger 7061
Do loop test SRQ while 7061 is true (non zero)
End test SRQ
Enter from 7061 up to 256 bytes, stop on EOS=LF or EOI
Set VDC1 to 7061
End Loop2
Delay Time1 for 5 seconds
```

Les chaînes de caractères à envoyer sont spécifiques et explicitées dans la notice de l'instrument : pour le voltmètre 7061, « LO ON » désactive les touches de la face avant du voltmètre et le place en asservissement à distance. La configuration GPIB (ligne 4) demande au voltmètre d'activer le SRQ lorsque les données sont disponibles ou en cas d'erreur, et de placer les données sur le bus GPIB. « Trigger » déclenche la mesure. La boucle Loop2 effectue 5 mesures pour vérifier le bon fonctionnement de la chaîne. « VDC1 » est un afficheur sur l'écran du contrôleur, qui affiche la donnée lue ligne 10 par l'instruction « Enter from ».

8.2 Temporisation

La temporisation fait appel aux fonctionnalités SRQ (« Service Request ») et SPL (« Serial Poll ») de la norme GPIB. Le contrôleur programme le voltmètre pour qu'il active SRQ lorsque la donnée est disponible ou en cas de problème (dépassement de gamme ou autre). Après initialisation et programmation, puis introduction des paramètres par l'utilisateur (date, numéro d'échantillon etc.), le contrôleur envoie l'ordre de faire une mesure au voltmètre, puis attend que le voltmètre ait activé la ligne SRQ. Un masque logique (x and 64) teste si SRQ a été activé. Le contrôleur envoie alors au voltmètre l'ordre SPL, et celui-ci transmet en retour son octet d'état. Un second masque logique (x and 88) teste la

raison pour laquelle le voltmètre a activé SRQ. Si tout va bien (voltmètre prêt et donnée disponible), le contrôleur lit la mesure. Sinon, le voltmètre est réinitialisé, et une nouvelle mesure est lancée.

8.3 Moyenne mobile

Les mesures sont acquises par 5 boucles de N mesures ($N \simeq 30$). La moyenne de la cinquième boucle est comparée avec la moyenne de la première. Si la différence est supérieure au seuil de convergence choisi, les moyennes sont décalées dans les registres et une nouvelle boucle de mesure est effectuée, ceci jusqu'à convergence. La somme des carrés est calculée simultanément et un point à l'équilibre est ainsi caractérisé par la moyenne et la variance de 150 mesures individuelles (**Figure 3**).

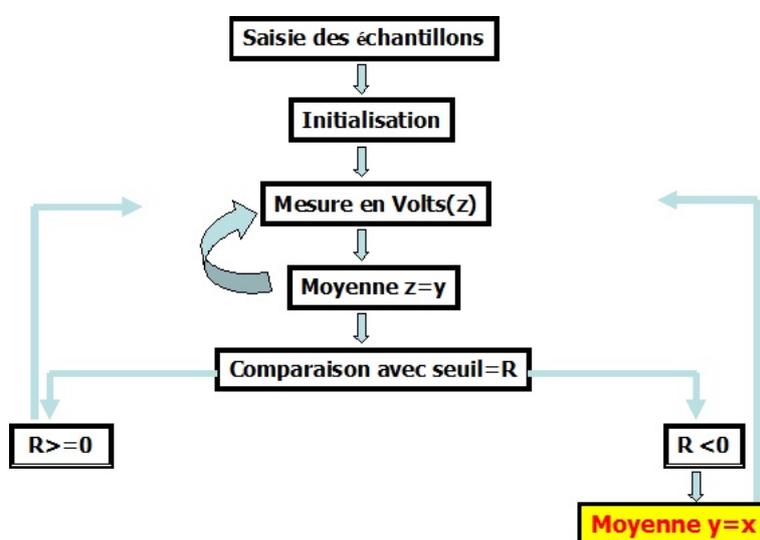


Figure 3. Organigramme de calcul de moyenne jusqu'à l'équilibre.

Ces valeurs sont conservées dans un tableau et le programme demande ensuite à l'utilisateur de passer au standard suivant. Des boutons préprogrammés offrent le choix entre les valeurs des standards. Il suffit de cliquer sur un bouton pour indiquer la valeur du standard choisie, ce qui évite une erreur de saisie.

Les mesures sont effectuées dans une cellule plongée dans un bain thermostaté à $(25,00 \pm 0,05) ^\circ\text{C}$. Les solutions standard sont connues à $\pm 0,001$ u.pH et le seuil de convergence choisi est $0,00025$ V.

8.4 Calcul de la droite de régression

Il est possible d'exporter les données vers un tableur, mais la compatibilité entre TestPoint et les tableurs dépend des versions successives des logiciels, et il est donc préférable d'introduire dans le programme les formules statistiques de calcul de la droite de régression. Les paramètres de la droite de régression (pente et ordonnée à l'origine) sont conservés dans un fichier avec la date, les valeurs des standards utilisés, les références des électrodes utilisées, pour assurer la traçabilité de la calibration. Ce fichier est ensuite relu et le contrôleur envoie les paramètres au voltmètre, qui affiche alors directement les mesures

en unités pH. Sur l'écran du contrôleur, un afficheur répète cette information et permet le suivi de l'opération.

9. Automatisation des titrages acide-base

Après calibration avec des solutions tampons, le voltmètre peut être programmé pour transformer la différence de potentiel mesurée en unités pH. Il fonctionne alors en pH-mètre. La chaîne de mesure est complétée par une burette d'acide ou de base, pilotée par l'ordinateur (**Figure 1**).

9.1 Exemple de courbe de titrage, méthode de Gran

Une courbe de titrage d'une eau contenant des carbonates et bicarbonates présente classiquement deux points d'inflexion (**Figure 4**).

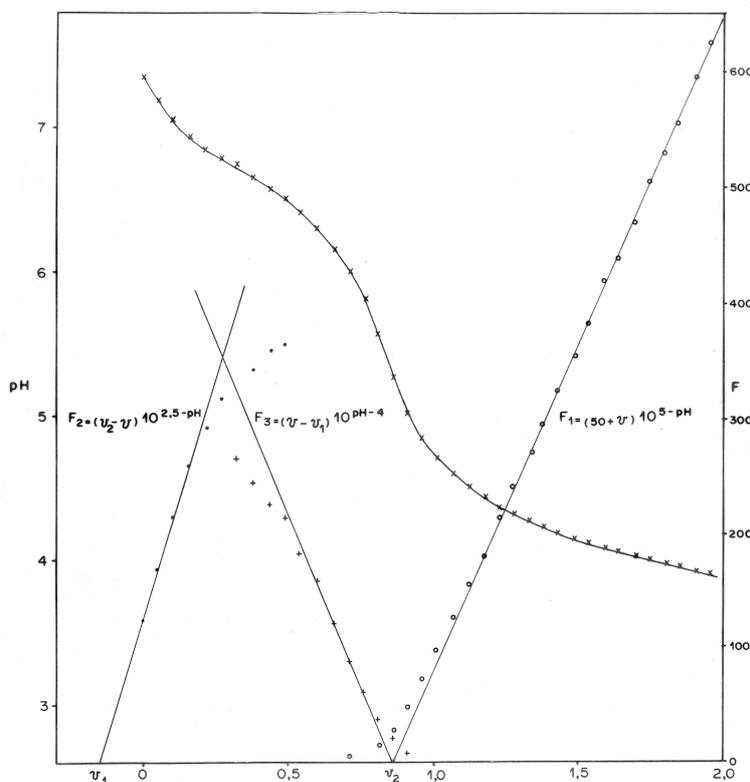


Figure 4. Exemple de courbe de titrage et linéarisation par la méthode de Gran, d'après Bourrié (1976).

La détermination du point final de la titration, c'est-à-dire le point où l'acide ajouté compense exactement la somme des bases présentes dans l'échantillon est plus juste et plus précise si l'on utilise la fonction de Gran (Bourrié, 1976). Celle-ci est égale au nombre d'ions H^+ libres en solution :

$$F = (v_0 + v) \cdot 10^{-pH},$$

où v_0 est le volume initial de la solution et v le volume d'acide ajouté. Au début du titrage, les ions H^+ ajoutés sont tous consommés par les bases présentes, et la fonction de Gran est voisine de zéro.

Après le deuxième point d'inflexion, le nombre d'ions H^+ libres augmente proportionnellement au volume d'acide ajouté, et la fonction de Gran (courbe jaune, **Figure 5**) donne une droite qui, extrapolée à l'origine, coupe l'axe horizontal à $v = v_e$, v_e désignant le « volume équivalent ». L'alcalinité de la solution est donc obtenue par :

$$[Alc] = \frac{v_e}{v_0} \cdot c_A,$$

où c_A est la concentration de l'acide en nombre d' H^+ par litre de solution (« normalité »).

9.2 Exemple de titrage en retour

Dans les cas complexes, il peut y avoir à la fois des carbonates et bicarbonates et des bases faibles organiques (acétate, etc.). Pour les distinguer, on peut combiner titrage direct et titrage en retour, profitant du fait que carbonate et bicarbonate sont en équilibre avec CO_2 dissous et que celui-ci peut être chassé par un courant de gaz inerte (Keller *et al.*, 1987) : à la fin du titrage, on dégaze la solution pour chasser le CO_2 formé, puis on referme la cellule et on titre en retour par une base de même normalité que l'acide (courbe mauve, **Figure 5**).

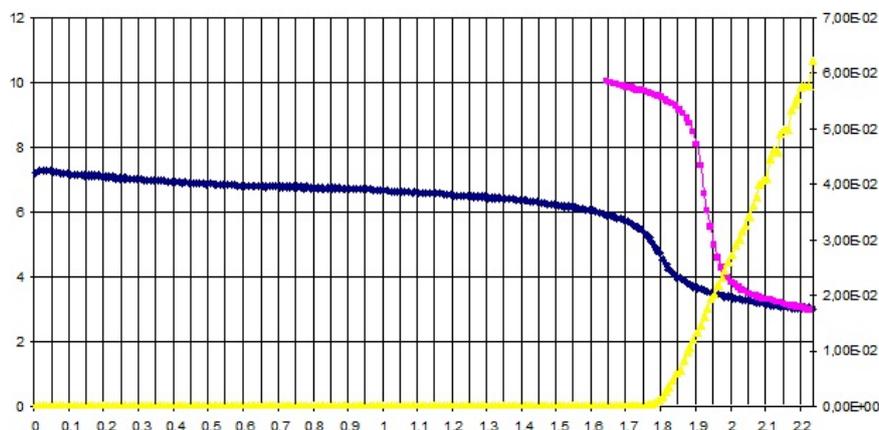


Figure 5. Exemple de courbe de titrage et titrage en retour

Ici, il n'y a pas d'anion organique, et dès que l'excès d'acide est neutralisé, le pH augmente rapidement. Le point d'inflexion de la courbe retour est à $pH = 7$. Toute l'alcalinité est donc carbonatée.

9.3 Application à la détermination de l'alcalinité

9.3.1 Définition de l'alcalinité

On obtient l'expression de l'alcalinité en sommant les concentrations des bases multipliées chacune par le nombre d' H^+ (ν_i) qu'elle peut neutraliser et en soustrayant la concentration

d'H⁺ :

$$[Alc] = \sum \nu_i \cdot [i] - [H^+],$$

où i désigne une base. Par exemple, dans le système CO₂-H₂O :

$$[Alc] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+].$$

9.3.2 Autre expression de l'alcalinité

La neutralité électrique de la solution s'écrit :

$$\begin{aligned} [Na^+] + [K^+] + 2[Mg^{2+}] + 2[Ca^{2+}] + [H^+] \\ = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [Cl^-] + [NO_3^-] + 2[SO_4^{2-}], \end{aligned}$$

d'où :

$$\begin{aligned} [Alc] &= [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \\ &= [Na^+] + [K^+] + 2[Mg^{2+}] + 2[Ca^{2+}] \\ &\quad - [Cl^-] - [NO_3^-] - 2[SO_4^{2-}]. \end{aligned}$$

9.3.3 Propriétés de l'alcalinité

L'alcalinité a donc les propriétés suivantes :

- l'alcalinité est la différence entre la somme des charges portées par les cations conjugués de bases fortes et la somme des charges portées par les anions conjugués d'acides forts ;
- elle peut être positive, négative ou nulle, et donne le sens de variation du pH quand la solution se concentre par évaporation ;
- elle se conserve dans les mélanges (pas le pH) ;
- elle ne change pas si on dissout ou précipite un sel neutre ;
- connaissant deux paramètres parmi l'alcalinité, le pH et la pCO₂, on peut calculer le troisième ;
- la dérivée de l'alcalinité par rapport au pH est le pouvoir tampon de la solution.

10. Conclusion

Un voltmètre systèmes interfacé IEEE-488 piloté par ordinateur permet de calibrer une cellule électrochimique de mesure du pH. Un logiciel a l'avantage de la souplesse, mais nécessite le temps de l'apprentissage, par rapport à un système « clefs en mains ». L'intérêt de la programmation graphique est la vérification syntaxique.

Un tel ensemble peut être utilisé pour calibrer tout type de capteur délivrant une différence de potentiel.

En le complétant par une burette d'addition de réactif, on obtient une chaîne de titration acide-base. On peut aussi constituer un « pH-stat », qui régule le pH dans un réacteur, ce qui permet de mesurer des cinétiques de réaction à pH constant, le volume de réactif ajouté pour maintenir le pH à sa valeur de consigne étant une mesure de la vitesse de la réaction étudiée.

Le programme est librement disponible sur demande.

Références bibliographiques

Bourrié G (1976) Relations entre le pH, l'alcalinité, le pouvoir tampon et les équilibres de CO₂ dans les eaux naturelles. *Science du Sol*, **3**, 145–159.

Covington A K, Bates R G, Durst R A (1985) Definition of pH scales, standard reference values, measurement of pH and related terminology (Recommendations 1984). *Pure Appl Chem*, **57**, n° 3, 531–542.

Keller C, Bourrié G, Vedy J C (1987) Formes de l'alcalinité dans les eaux gravitaires de sols reconstitués à l'aide de composts enrichis en métaux lourds. *Science du Sol*, **25**, 17–29.

Nawaz M F, Bourrié G (2012) Development of sensor calibration against standards using measurement software TestPoint™- CEC and application to the verification of pH electrodes. *J Chem Soc, Pakistan*, **34**, 1, 9–15.