

# **ESTIMATION DE L'INCERTITUDE POUR LES MESURES DE PH SUR LE TERRAIN**

**EVALUATION DES PERFORMANCES, ETALONNAGE DES EQUIPEMENTS, DIFFERENTES APPROCHES POUR L'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE**

## **Action I-A-03 : amélioration des pratiques intégrées des opérateurs en prélèvement et d'analyses chimiques**

**CHAMPION R., FISICARO P.**  
Janvier 2011

Programme scientifique et technique  
Année 2010

Document final



## Contexte de programmation et de réalisation

---

Ce rapport a été réalisé dans le contexte du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2010 dans le cadre du partenariat ONEMA – LNE 2010, au titre de l'action I-A-03 « Amélioration des pratiques intégrées des opérateurs en prélèvement et d'analyses chimiques ».

Les auteurs :

*Rachel CHAMPION*  
LNE – DMSI- Département Biomédical et Chimie Inorganique  
[rachel.champion@lne.fr](mailto:rachel.champion@lne.fr)

*Paola FISICARO*  
LNE – DMSI- Département Biomédical et Chimie Inorganique  
[paola.fisicaro@lne.fr](mailto:paola.fisicaro@lne.fr)

---

Vérification du document :

*Jean-Philippe GHESTEM*  
BRGM  
[jean-philippe.ghestim@brgm.f](mailto:jean-philippe.ghestim@brgm.f)

*Marie-Pierre STRUB*  
INERIS  
[marie-pierre.strub@ineris.fr](mailto:marie-pierre.strub@ineris.fr)

## Les correspondants

---

Onema : Christian JOURDAN, DCIE, [christian.jourdan@onema.fr](mailto:christian.jourdan@onema.fr)

Etablissement : Jacques LACHENAL, LNE-DMSI- Pôle Biologie et Chimie, [jacques.lachenal@lne.fr](mailto:jacques.lachenal@lne.fr)

Référence du document : R.Champion, P.Fisicaro. 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 pages.

2010LNE2\_guide\_estimation\_incertainde\_pH\_terrain

Convention ONEMA-LNE n°1187/10.

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

## SOMMAIRE

---

1. AVANT-PROPOS
2. INTRODUCTION
3. REFERENCES NORMATIVES
4. EXIGENCES
5. DEFINITIONS
6. PRINCIPE ET CARACTERISTIQUES DE FONCTIONNEMENT DES INSTRUMENTS
  - 6.1. PRINCIPE
    - 6.1.1. MESURAGE PRIMAIRE DU PH
    - 6.1.2. MESURAGE COURANT DU PH
  - 6.2. EQUIPEMENT DE MESURE DU PH
    - 6.2.1. SYSTEME DE MESURAGE DU PH
    - 6.2.2. INTERFERENCES
    - 6.2.3. CHOIX DES ELECTRODES
    - 6.2.4. MAINTENANCE DES ELECTRODES
  - 6.3. EVALUATION DES CARACTERISTIQUES DE PERFORMANCE
    - 6.3.1. ETALONNAGE ET AJUSTEMENT DE L'EQUIPEMENT (OU DE L'ELECTRODE DE MESURAGE)
    - 6.3.2. MESURAGE DE L'ECHANTILLON
    - 6.3.3. EVALUATION DE L'APPAREILLAGE
    - 6.3.4. EXEMPLE D'EVALUATION D'UN PH-METRE
7. DETERMINATION DE L'INCERTITUDE DE MESURE SELON GUM
  - 7.1. PRINCIPE
  - 7.2. EXEMPLE
    - 7.2.1. CONDITIONS DE MESURE
    - 7.2.2. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE DE MESURE
    - 7.2.3. DETERMINATION DES INCERTITUDES-TYPES
    - 7.2.4. INCERTITUDE-TYPE COMPOSEE
    - 7.2.5. BUDGET D'INCERTITUDE POUR PH(X)
    - 7.2.6. CONCLUSION SUR LES EXEMPLES
8. DETERMINATION DE L'INCERTITUDE DE MESURE PAR UNE METHODE ALTERNATIVE
9. CONCLUSION

**ESTIMATION DE L'INCERTITUDE POUR LES MESURES DE PH SUR LE TERRAIN :  
EVALUATION DES PERFORMANCES, ETALONNAGE DES EQUIPEMENTS, DIFFERENTES APPROCHES  
POUR L'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE.**

***Rachel CHAMPION, Paola FISICARO***

RESUME

Ce guide présente ce qu'il est nécessaire de connaître pour évaluer les performances d'un équipement de mesure de pH, et estimer l'incertitude associée pour la détermination du pH in situ dans l'eau.

Il est rappelé que pour garantir la fiabilité des données analytiques, il est essentiel de connaître précisément la chaîne de traçabilité qui relie la valeur mesurée de la quantité attribuable à un échantillon à une unité du Système International (SI) ou, à défaut, à des références clairement définies et faisant l'objet d'un consensus international. La chaîne de traçabilité concernant la mesure du pH est présentée dans le second paragraphe.

Des recommandations sont ensuite données pour orienter le choix des électrodes en fonction de l'incertitude ciblée (qui doit être définie en lien avec l'objectif de la mesure) et de critères environnementaux et techniques comme la température de l'échantillon ou sa composition chimique (force ionique, interférents, conditions d'équilibre etc.).

L'évaluation des caractéristiques de performance est ensuite abordée. Ainsi un protocole d'ajustage en 2 points est présenté car ce type d'ajustage est couramment utilisé pour les mesures de terrain. L'évaluation de l'appareil de mesure est ensuite réalisée à travers un exemple. L'attention est attirée sur la nécessité de prendre en compte lors de l'évaluation la compensation de la température, la précision, la dérive, la répétabilité et la reproductibilité et enfin le temps de réponse.

L'estimation des incertitudes de mesures de pH sur site peut être effectuée soit en suivant le GUM soit en estimant la répétabilité et la fidélité intermédiaire avec une évaluation préalable de l'appareil utilisé (approche intra-laboratoire). Une comparaison de ces deux approches est illustrée via l'exemple d'application pour une eau souterraine.

Ainsi, en ce qui concerne la méthode GUM, trois cas faisant varier les incertitudes types de différents facteurs (incertitude des solutions étalons et incertitude sur la mesure des potentiels des solutions étalons et de l'échantillon) sont étudiés. L'incertitude élargie ( $k=2$ ) varie ainsi entre 0.03 et 0.28, pour une valeur de pH de 6.95. Par ailleurs, les budgets d'incertitudes pour les trois cas montrent que l'incertitude sur l'étalon à pH 7.00 et les incertitudes sur les mesures des potentiels de cet étalon et de l'échantillon sont les sources d'incertitudes les plus importantes (entre 25 et 50 % chacune selon les cas).

Enfin, l'approche intra-laboratoire, basée sur la norme ISO 5725-2 pour les calculs, permet à partir de l'estimation de la répétabilité et la justesse de l'appareil sur une solution étalon et de la mesure répétée sur 2 prises d'essai d'estimer une incertitude élargie ( $k=2$ ) de 0.029 pour un pH moyen de 6.95.

**Mots clés (thématique et géographique) :**

Incertitude, mesure du pH, mesure sur site, étalonnage, ajustage

**UNCERTAINTY ASSESSMENT OF PH MEASUREMENT IN SITU : EVALUATING PERFORMANCES, CALIBRATION EQUIPMENT, APPROACHE DIFFERENT FOR UNCERTAINTY ASSESSMENT**

***Rachel CHAMPION, Paola FISICARO***

ABSTRACTS

This guide contains all the information needed for evaluating performance of measuring pH equipment, and assessing the associated uncertainty for in situ determination of pH in water.

It is first reminded that it is essential for ensuring the reliability of analysis data to have an accurate knowledge of the traceability chain which links the measured value of the amount attributable to a sample with a unit of the International System of Units (SI) or, by default, with references clearly defined and internationally recognized. The traceability chain for pH measurement is described in the second paragraph.

Recommendations are then given for selecting electrodes according to the uncertainty targeted (which should be defined in relation with the objective of the measurement) and to environmental and technical criteria such as temperature or chemical composition (ionic strength, interferences, conditions of balance, etc) of the sample.

The assessment of performance characteristics is then tackled. A two-point adjustment protocol is presented as this type of adjustment is frequently used for field measurement. The evaluation of the equipment is then explained with an example. Attention is drawn to the fact that it is necessary to take into account temperature compensation, accuracy, deviation, repeatability and reproducibility as well as response time.

Uncertainty assessment of pH in situ can be performed according to GUM or by assessing repeatability and intermediate precision through a preliminary evaluation of the equipment used (intra-laboratory approach). Both approaches are compared and illustrated with an application example about groundwater.

As regards GUM method, three cases which vary the type uncertainties of different factors (uncertainty of standard solution and uncertainty on the measurement of standard solutions and sample potentials) are studied. It is shown that the expanded uncertainty ( $k=2$ ) varies between 0.03 and 0.28 for a pH of 6.95. Moreover, uncertainty budgets for the three cases reveal that the uncertainty on the pH 7.00 standard and the uncertainties on the measurement of this standard and of the sample are the most significant sources of uncertainty (from 25 to 50 % for each of them depending on cases).

Finally, it is possible with the intra-laboratory approach (whose calculations are based on ISO 5725-2 standard) to assess an expanded uncertainty ( $k=2$ ) of 0.029 for an average pH of 6.95, based on an assessment of the repeatability and accuracy of the equipment on a standard solution and on repeated measurements on 2 samples.

**Key words (thematic and geographical area) :**

Uncertainty, pH measurement, on site measurement, calibration, adjustment

## 1. AVANT-PROPOS

Lors de précédents essais inter laboratoire sur site, il a été constaté que les opérateurs de terrain ne connaissent pas toujours suffisamment leurs appareils de mesure de pH, notamment leurs performances et leurs incertitudes.

Ce guide présente ce qu'il faut savoir pour utiliser un équipement de mesure de terrain pour la détermination du pH des eaux environnementales. Une brève description de l'évaluation des principales caractéristiques de performance, notamment son étalonnage - ajustage, y est faite. Il propose également 2 modes d'estimation des incertitudes de mesure du pH avec plusieurs cas étudiés.

Ce guide est applicable pour des appareils **de mesure directe et sur le terrain**, pour une plage comprise entre pH = 3 et pH = 10 pour des mesures effectuées dans l'eau, avec une concentration ionique I inférieure à 0,3 mol/kg et à une température comprise entre 0 °C et 50 °C. (Conductivité électrolytique de la solution à 25 °C en-dessous de 2000 mS/m).

Ce guide, qui se veut opérationnel, vient en complément du guide sur les généralités, méthode de référence et méthodes alternatives intitulé « Estimation de l'incertitude de mesure appliquée aux résultats de mesures des paramètres physico-chimique de l'eau »<sup>1</sup>, qui expose la théorie et les différentes approches disponibles pour estimer l'incertitude de mesure.

## 2. INTRODUCTION

Le pH est l'une des propriétés physico-chimiques les plus souvent mesurées et son importance est indéniable dans nombre de domaines, parmi lesquels la biologie médicale, la biochimie, la surveillance de l'environnement et les procédés industriels.

Le pH contrôle par exemple les taux de réactions enzymatiques, et est un indicateur de pollution, dans le cas de pluies acides par exemple (pH < 6,5) ou de l'eau de mer, pour laquelle une réduction localisée du pH peut indiquer une contamination anthropique. De fait, en raison de la hausse continue de la quantité de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère, le pH des eaux océaniques devrait diminuer de 0,3 à 0,5 pH.

De manière plus générale, le pH permet d'évaluer l'acidité ou la basicité d'un liquide.

Pour garantir la fiabilité des données analytiques, il est essentiel de connaître précisément la chaîne de traçabilité qui relie la valeur mesurée de la quantité attribuable à un échantillon à une unité du Système International (SI) ou, à défaut, à des références clairement définies et faisant l'objet d'un consensus international.

La chaîne de traçabilité pour les mesures de pH est basée sur une mesure primaire effectuée dans une cellule sans jonction (cellule de Harned). Les étalons primaires certifiés au moyen de cellules de Harned sont utilisés pour l'étalonnage d'étalons secondaires dans une cellule avec jonction. La chaîne de traçabilité continue ainsi jusqu'au niveau de la solution étalon de travail utilisée sur le terrain.

---

<sup>1</sup> Estimation de l'incertitude de mesure appliquée aux résultats de mesures des paramètres physico-chimique de l'eau - publication LNE AQUAREF 2010.

### 3. REFERENCES NORMATIVES

La mesure du pH étant largement abordée, seuls les textes normatifs sont indiqués dans les références.

Les documents de référence suivants contiennent des informations relatives au présent document et peuvent être utiles pour l'application du protocole.

NF ISO 15839: 2006 "Matériel d'analyse/capteurs directs pour l'eau - Spécifications et essais de performance"

NF EN 60746-1: 2004 "Expression des qualités de fonctionnement des analyseurs électrochimiques - Partie 2 : mesure du pH"

NF T90-008 : 2001 " Qualité de l'eau – Détermination du pH "

prEN 50228-1: 1995 "Performance requirements and test methods for control and monitoring pH analysers for use in the water industry Part1: specification and test methods for assessing performance under laboratory conditions"

prEN 50228-2: 1995 "Performance requirements and test methods for control and monitoring pH analysers for use in the water industry-Part 2: Procedures and test methods for assessing performance under field conditions"

ISO 10523: 1994 "Qualité de l'eau -- Détermination du pH"

DIN 38404-5: 2005 "German standard methods for examination of water, wastewater and sludge; physical and physico-chemical characteristics (group C); determination of pH value (C5)"

United States Pharmacopoeias Convention

Pharmacopée européenne

ASTM D5464-93: reapproved 2001 "pH measurements of water of low conductivity"

BIPM/CEI/FICC/ISO/OIML/IUPAC : 1993 "Vocabulaire international de métrologie — Concepts fondamentaux et généraux et termes associés (VIM)"

NF ENV 13005: 1999 "Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure"

IUPAC Recommendation, 2002: R.P.Buck, S. Rondinini, A.K. Covington, F.G. K. Baucke, C.M.A. Brett, M.F. Camoes, M.J.T. Milton, T. Mussini, R. Naumann, K.W. Pratt, P. Spitzer, G.S. Wilson, "Measurement of pH, Definition, Standards, and Procedures", Pure Appl. Chem. 74:2169-2200

OIML R 54: 1981 "pH Scale for Aqueous Solutions"

DIN 19267: 1978 "pH measurement; technical buffer solutions, preferably for the calibration of technical measuring installations"

DIN 19268: 2007 "Measurement of pH value of clear aqueous solutions"

DIN 19261: 2005 "pH measurement - Measuring methods with potentiometric cells - Terms and definitions"

DIN 19265: 2007 "pH- /redox-measurement - pH- /redox-measuring apparatus – Technical requirements"

ISO/IEC Guide 99: 2007 "Vocabulaire international de métrologie — Concepts fondamentaux et généraux et termes associés (VIM)"

## 4. EXIGENCES

Les exigences concernant la détermination du pH et l'incertitude ciblée peuvent varier grandement selon le domaine d'application, et les "critères d'aptitude à l'emploi" doivent être spécifiés par les utilisateurs finaux eux-mêmes. Des normes sont disponibles pour des informations spécifiques pour des mesures de pH dans des environnements spécifiques.

## 5. DEFINITIONS

### 5.1 Définitions générales extraites du Vocabulaire International de Métrologie (ISO/CEI guide 99 : 2007)

#### **Etalonnage**

Opération qui, dans des conditions spécifiées, établit en une première étape une relation entre les valeurs et les incertitudes de mesure associées qui sont fournies par des étalons et les indications correspondantes avec les incertitudes associées, puis utilise en une seconde étape cette information pour établir une relation permettant d'obtenir un résultat de mesure à partir d'une indication.

#### *Ajustage*

L'ajustage permet de régler le pH-mètre sur la tension donnée par l'électrode pH.

#### **Incertitude de mesure**

Paramètre non négatif qui caractérise la dispersion des valeurs attribuées à un mesurande, à partir des informations utilisées.

#### **Reproductibilité**

Fidélité de mesure selon un ensemble de conditions de reproductibilité.

#### **Répétabilité**

Fidélité de mesure selon un ensemble de conditions de répétabilité.

#### **Dérive instrumentale**

Variation continue ou incrémentale dans le temps d'une indication, due à des variations des propriétés métrologiques d'un instrument de mesure.

#### **Exactitude**

Etroitesse de l'accord entre une valeur mesurée et une valeur vraie d'un mesurande.

### 5.2 Définitions relatives aux mesures de pH (extraites de la norme DIN 19261)

Les définitions qui concernent tout particulièrement les mesures effectuées sur le terrain sont soulignées.

### **pH-mètre / analyseur de pH**

Les appareils électroniques de mesure du pH en laboratoire ou sur le terrain sont désignés par le terme pH-mètre. Les appareils à poste fixe servant aux mesures sont appelés analyseurs de pH. Le pH-mètre et l'analyseur de pH sont des composants de l'appareil de mesure de pH. Celui-ci transforme la différence de potentiel mesurée à l'aide de l'électrode pH en valeur de pH. La relation entre ces deux valeurs est déterminée avant toute mesure au moyen d'une procédure d'étalonnage. L'appareil de mesure de pH effectue alors une compensation de température automatique ou manuelle, et affiche ou donne la valeur de pH. L'appareil de mesure contient les circuits de mesure nécessaire ainsi que l'élément d'affichage ; voir norme DIN 19265.

### **Amplificateur de mesure de pH**

L'amplificateur de mesure de pH est un amplificateur direct de tension utilisé pour amplifier la tension de l'électrode.

### **Compensation de température**

La différence de potentiel de la cellule électrochimique dépend de la température. Cette dépendance de la température doit être compensée, de façon manuelle ou automatique, par le pH-mètre au moyen d'une sonde lors de l'étalonnage et des mesures. La dépendance de la température de la valeur du pH de l'échantillon n'est cependant pas compensée lors de cette procédure ; par conséquent, la valeur du pH doit toujours être indiquée avec la température à laquelle la mesure a été effectuée.

### **Electrode pH en verre**

L'électrode pH en verre est constituée d'un élément de référence interne, d'une solution de remplissage interne, de la membrane pH en verre, des éléments du corps de l'électrode, et des éléments de connexion. La valeur du pH est calculée à partir de la différence de potentiel entre l'électrode pH en verre et l'électrode de référence. La membrane pH est faite d'un verre spécial. Un potentiel, proportionnel au pH de la solution, est créé au niveau de l'interface entre la membrane en verre et la solution.

Le potentiel de l'**électrode de référence** la plus souvent utilisée (électrode au chlorure d'argent) est déterminé par la concentration en chlorure de potassium de l'électrolyte de référence (solution de remplissage). L'électrolyte de référence entre en contact avec l'échantillon de solution au niveau de la jonction (diaphragme). Le chlorure de potassium est utilisé comme électrolyte de référence en raison de la mobilité ionique quasi-identique des ions potassium et des ions chlorure, ce qui minimise le potentiel de diffusion.

La **différence de potentiel** est le potentiel mesurable d'une cellule électrochimique dans une solution. Elle est égale à la somme de l'ensemble des potentiels de Galvani de l'électrode. La fonction de l'électrode est dérivée de la dépendance du potentiel de l'électrode au pH, et se caractérise par une pente et un point zéro. Les **potentiels de Galvani** sont produits dans des demi-cellules électrochimiques. Ils sont créés aux interfaces entre phases, par exemple entre l'échantillon de solution et la membrane de verre d'une électrode pH en verre ou encore à l'interface entre l'élément de référence et la solution de remplissage.

Le changement de potentiel de l'électrode en fonction de la valeur du pH est appelé **pente, k**. La **pente réelle, k'** d'une électrode pH correspond au changement du potentiel de l'électrode par changement d'unité de pH. Le potentiel de l'électrode est déterminé par un étalonnage au moyen de solutions tampon de référence. La pente réelle est légèrement inférieure à la pente théorique.

$$k = \frac{RT}{F} \ln 10 = 2.303 \frac{RT}{F}$$

T température thermodynamique

R constante gazeuse

F constante de Faraday

Le point zéro d'une électrode pH combinée est la valeur de pH pour laquelle le potentiel de l'électrode est de 0 V à une température donnée. Sauf indication contraire, cette température est de 25 °C.

### Erreur sodium

L'erreur sodium des électrodes pH en verre est due à l'interférence des ions alcalins (essentiellement des ions sodium) lorsque le pH est élevé.

### Potentiel de jonction liquide (LJP)

Toute jonction entre deux solutions électrolytes de compositions différentes entraîne une différence de potentiel. Toute connexion entre deux électrolytes de compositions différentes est appelée jonction liquide. Dans une électrode de référence, il y a une jonction liquide entre l'électrolyte de référence et l'échantillon ou la solution tampon.

### Erreur de LJP

La jonction liquide résiduelle (erreur de potentiel) est la part d'erreur systématique inconnue dans l'incertitude de mesure ; elle est causée par la différence inconnue de potentiel de la jonction liquide lorsqu'un tampon est remplacé par un autre tampon ou par l'échantillon. La jonction liquide doit être du même ordre pour les tampons et l'échantillon inconnu. Les solutions tampons pH primaires et les tampons certifiés qui ont la même composition doivent être choisis de préférence, car ils offrent un potentiel résiduel de jonction liquide très faible lorsqu'un tampon est remplacé par un autre. L'incertitude liée au potentiel résiduel de jonction liquide reste limité tant que les échantillons sont des solutions aqueuses diluées dont les caractéristiques sont les suivantes :

- De pH 3 à pH 10
- Température comprise entre 0 °C et 50°C
- Teneur ionique totale < 0.3 mol /kg

## 6. PRINCIPE ET CARACTERISTIQUES DU FONCTIONNEMENT DES INSTRUMENTS

### 6.1 Principe

Le pH est défini comme suit :

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}} = -\lg(m_{\text{H}}\gamma_{\text{H}} / m^{\circ})$$

avec  $a_{\text{H}}$  l'activité relative (base de molalité) de  $\text{H}^+$ ,  $\gamma_{\text{H}}$  le coefficient d'activité molale de l'ion hydrogène  $\text{H}^+$  de molalité  $m_{\text{H}}$ , et  $m^{\circ}$  est un état de référence déterminé et égal à 1 mol. kg<sup>-1</sup> d'ions hydrogène.

La méthode primaire de détermination du pH est utilisée pour assigner des valeurs de pH aux solutions tampon de référence (normes du pH). Ces solutions sont des « références validées » qui font l'objet de consensus internationaux, et sont à la base de la traçabilité des mesures de pH.

#### 6.1.1. Mesurage primaire du pH

Le mesurage primaire est décrit dans le document IUPAC Recommendation (2002) (Measurement of pH, Definition, Standards, and Procedures).

#### 6.1.2. Mesurage courant du pH

Jusqu'à présent, la méthode la plus couramment utilisée pour déterminer le pH est la méthode potentiométrique.

L'électrode pH est une cellule électrochimique constituée de deux demi-cellules électrochimiques dont l'une sert à mesurer (électrode pH en verre) et l'autre sert de référence. Les deux électrodes peuvent être réunies en un seul corps, formant ainsi une électrode combinée. La puissance de sortie des électrodes est une différence de potentiel proportionnelle à la valeur du pH évalué.

La Fig. 1 propose le schéma d'une électrode combinée.

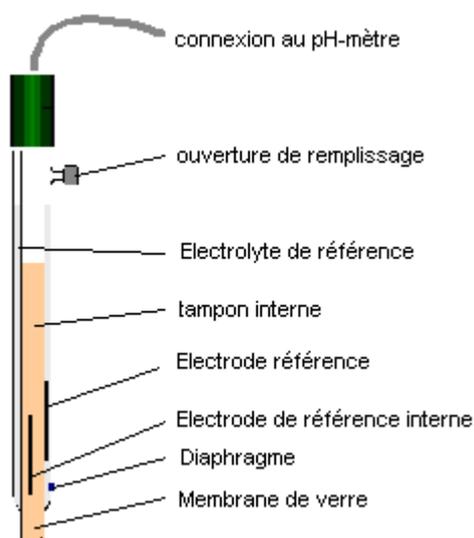


Figure 1: électrode pH combinée

## **6.2. Equipement de mesure du pH**

### 6.2.1 Système de mesurage du pH

Ce système est composé des éléments suivants :

- pH-mètre
- Electrode pH
- Sonde de température
- Solutions tampon traçables (par exemple Matériau de Référence Certifié) pour l'étalonnage du système de mesurage du pH

- Solution de remplissage pour l'électrode de référence
- Eau pure pour le rinçage
- Thermostat pour le contrôle de la température (si nécessaire)

Pour une application dans le domaine du mesurage de la qualité de l'eau, les critères suivants doivent être pris en compte.

### 6.2.2 Interférences

Les interférences indiquées ci-dessous peuvent accroître les incertitudes de mesure et doivent donc être éliminées. Celles qui ne peuvent pas être évitées doivent être prises en compte dans le budget d'incertitude. Afin de parvenir à l'incertitude ciblée, l'étalonnage et le mesurage sont effectués dans des conditions similaires (température, conditions de débit, concentration ionique).

- Potentiels de jonction liquide résiduels
- Contaminations des électrodes dues à la présence de dépôts (carbonate de calcium, hydroxydes métalliques, huile, graisse...)
- Vieillessement des électrodes
- Précipitations sur ou dans la jonction (diaphragme) (chlorure d'argent, sulfure d'argent, protéines...)
- Réactions internes entre l'électrolyte de référence et l'échantillon
- Influence du dioxyde de carbone dans l'eau à faible capacité de tampon
- Suspensions
- Potentiels à haute diffusion dans l'eau à basse conductivité, effets d'agitation et de mémoire (rétro-diffusion de l'échantillon dans l'électrolyte de référence)
- Echantillonnage (lieu de prélèvement et milieu prélevé)

### 6.2.3 Choix des électrodes

Il convient de choisir une électrode adaptée aux conditions de mesurage. La plupart des fabricants proposent un large choix d'électrodes ; il est donc important de définir l'incertitude cible dans les conditions de mesurage pour chaque application. La réponse de l'électrode peut être affectée par :

- Température
- pH de l'échantillon
- Conditions de l'écoulement
- Concentration ionique
- Concentration élevée en sel
- Echantillon d'eau pure
- Viscosité de l'échantillon
- Vieillessement de l'électrode

Il convient donc de choisir l'électrode appropriée en fonction des critères mentionnés ci-dessus pour une performance optimale.

Les facteurs à prendre en compte sont :

- Des températures élevées restreignent les possibilités de choix d'électrodes, car seuls certains systèmes électrochimiques peuvent supporter de telles températures (une électrode au calomel, par exemple, n'est pas adaptée pour un tel champ d'application). Le matériau qui constitue l'électrode peut également limiter la plage de

températures à l'intérieur de laquelle les mesures peuvent être effectuées. De basses températures allongent le temps de réponse des électrodes.

- L'eau pure ou d'autres solutions à faible concentration ionique peuvent entraîner un allongement du temps de réponse de l'électrode et causer de sérieuses erreurs de mesurage. Les tentatives pour résoudre ce problème ont consisté, entre autres, à ajouter du KCl dans l'échantillon de manière à en accroître la concentration ionique. Cela n'est toutefois pas recommandé, car l'adjonction de grandes quantités de KCl peut entraîner un changement du pH, si le KCl contient des contaminants alcalins ou acides [des variations de concentration ionique peuvent entraîner des changements du pH quels que soient les contaminants]<sup>2</sup>.
- Dans une eau à basse conductivité, les potentiels à haute diffusion sur ou dans la jonction peuvent être évités en utilisant des jonctions particulières (manchons) ou en recourant à des électrolytes intermédiaires Ag/AgCl internes.
- Dans une eau à faible capacité de tampon, le pH de l'échantillon peut varier à cause du CO<sub>2</sub> de l'atmosphère ou par des ions alcalins dissous provenant des surfaces des béchers en verre. Dans de tels cas, il convient d'utiliser des matériaux appropriés et de procéder aux mesurages du pH dans des conditions de débit adéquates. La mesure du pH de l'eau d'un sol riche en CO<sub>2</sub> ou en minéraux peut s'avérer difficile. L'eau peut en effet être saturée en CO<sub>2</sub> sous haute pression qui s'échappera lors de la mesure du pH.
- Si les réactions entre l'électrolyte interne de référence et les solutions d'échantillonnage provoquent des précipitations dans la jonction, le recours à un diaphragme, un électrolyte interne intermédiaire (remplie de KCl ou de KCl+AgCl, par ex.) ou un pont rempli d'une électrolyte inerte (KNO<sub>3</sub>, par ex.) peut être judicieux.

#### 6.2.4 Maintenance des électrodes

La durée de vie d'une électrode en verre dépend d'un certain nombre de facteurs et peut donc dépendre du fabricant, du type d'électrode, et de l'historique des expérimentations menées. Une bonne maintenance contribuera à prolonger cette durée de vie, alors que des températures élevées, des solutions alcalines, des décapages répétés ou encore une maintenance inadaptée sont autant de facteurs qui vont réduire la durée de vie de l'électrode.

L'électrode doit être conservée et entretenue avec soin. Une maintenance soigneuse garantit en effet :

- Un temps de réponse plus court
- Des mesures plus fiables / plus facilement répétables
- Une durée de vie plus longue

### **6.3. Evaluation des caractéristiques de performance**

Ces caractéristiques variant d'un appareil de mesure à l'autre, c'est pourquoi seules les plus importantes devant être vérifiées sont données ci-dessous.

---

<sup>2</sup> R.J.C. Brown, M.J.T. Milton, "Observation of a combined diluted and salting effect in buffers under conditions of high dilution and high ionic strength" Accred. Qual. Assur., 2003, 8, 505.

### 6.3.1 Etalonnage et ajustement de l'équipement (ou de l'électrode de mesure)

Avant toute mesure d'un échantillon à l'aide d'un pH-mètre, il convient d'étalonner celui-ci.

Le potentiel d'une électrode de mesure ne peut être donné que relativement au potentiel d'une électrode de référence.

Pour la plupart des systèmes, le point zéro de l'électrode est défini à une valeur proche de 0 mV pour un pH = 7,00 et une température de 298,15 K (25 °C).

La pente de l'électrode, i.e. la sensibilité au pH de la tension mesurée, est donnée par l'équation de Nernst à une température de 25 °C, et doit idéalement correspondre à 0,059 V par unité de pH. En réalité, le point zéro ainsi que la pente de l'électrode peuvent changer en fonction du vieillissement de la membrane de verre ou de la contamination du diaphragme. C'est pour cette raison qu'il convient d'étalonner et d'ajuster régulièrement la sonde au moyen de solutions tampon certifiées.

L'intervalle entre deux étalonnages doit être déterminé par l'utilisateur final en fonction de l'incertitude cible (l'intervalle sera défini en fonction des exigences de qualité, des conditions ambiantes et du niveau de performance de l'équipement).

Il est préférable de réaliser l'étalonnage dans des conditions si possible identiques (en termes de température, de pression, de débit) à celles du mesurage de l'échantillon. Le type d'étalonnage (avec 2, 3 solutions tampon différentes ou plus, et donc autant de points d'étalonnage) ainsi que la qualité des étalons utilisés va peser sur l'incertitude globale du résultat du mesurage.

Dans le présent document, seule l'ajustage « deux points » est étudié pour les appareils de mesure sur le terrain.

#### Etalonnage en deux points (bracketing)

Etalonner l'électrode pH en deux points à l'aide de solutions tampon certifiées ayant un pH compris dans l'intervalle de pH recherché, en suivant les instructions du fabricant.

A partir des données relevées, ajuster manuellement l'appareil. Pour les appareils ayant un étalonnage/ajustement automatique, s'assurer que les tampons utilisés correspondent bien à ceux des données enregistrées dans le logiciel pilote de l'appareil.

Plonger l'électrode et la sonde de température dans le premier tampon (en règle générale celui ayant un pH = 7,0), qui permet d'ajuster le point zéro.

Ensuite, agiter le tampon de manière à éviter un enrichissement en KCl à proximité de l'électrode de verre causé par le débit de l'électrolyte de référence.

Arrêter l'agitateur et lancer le processus d'étalonnage de l'appareil. Les appareils automatiques se servent d'un critère de stabilité, il faut donc noter la valeur obtenue et ajuster le point zéro. Pour les appareils dont l'ajustement est manuel, ajuster le point zéro dès le début, sauf indication contraire du fabricant.

Rincer l'électrode pH et la sonde de température au moyen d'eau purifiée (distillée et dé-ionisée).

Avant de plonger l'électrode dans le second tampon, rincer l'électrode et la sonde de température avec cette deuxième solution tampon. Plonger l'électrode dans le second tampon et agiter.

Eteindre l'agitateur et lancer l'étalonnage pour ce tampon.

Vérifier le résultat de l'ajustement, puis plonger l'électrode pH dans deux nouveaux échantillons des solutions tampons.

L'étalonnage de l'instrument permet alors d'obtenir le point zéro et la pente de l'électrode ainsi que la température de mesurage.

Il peut être nécessaire d'avoir des informations sur la performance de l'électrode pour un grand intervalle, ou sur la qualité des solutions tampon. Il faut alors étalonner l'électrode en plus de deux points (en règle générale en cinq points à l'aide d'un protocole à points multiples).

### 6.3.2 Mesurage de l'échantillon

Le mesurage de l'échantillon doit être, autant que possible, réalisé dans les mêmes conditions que celles de l'étalonnage.

Pour les mesures de pH dans des systèmes à débit, des eaux à faible concentration ionique ou encore des eaux soumises à des pressions accrues (eau de mer, eau de surface), il convient de prendre des dispositions adaptées.

Les électrodes pouvant être retirées lors du processus de mesurage doivent être ajustées comme décrit précédemment. Sinon, un étalonnage indirect est nécessaire.

### 6.3.3 Evaluation de l'appareillage

#### **Compensation de la température**

Pour évaluer la compensation de température, il faut mesurer le pH de la solution de référence aux températures extrêmes (haute et basse) prévues pour l'échantillon, et s'assurer que l'appareillage donne la valeur du pH à la température choisie pour la compensation.

#### **Vérification de la pente**

Il est souvent conseillé de réitérer l'opération d'étalonnage après avoir procédé au mesurage, afin de voir s'il y a une différence entre les pentes d'étalonnage. Après cet étalonnage, vérifier la pente avec une solution tampon intermédiaire et noter la variation observée par rapport à la valeur théorique.

#### **Dérive**

La dérive est estimée en mesurant une solution de référence intermédiaire ainsi que les solutions d'étalonnage dans l'intervalle entre deux opérations d'étalonnage. La fréquence de ces étalonnages dépendra des résultats obtenus lors de l'estimation de la dérive. Il est primordial d'identifier la cause de cette dérive ; à ce titre, l'usage d'un tableau de contrôle récapitulant les évaluations de la performance des instruments est vivement recommandé.

Les fabricants d'électrodes indiquent généralement qu'une dérive comprise entre 0,02 et 0,04 pH entre deux étalonnages est acceptable. Cette dérive est alors une composante de l'incertitude.

#### **Vérification de la répétabilité et de la reproductibilité**

Après étalonnage de l'appareillage, il convient de refaire au moins une fois par jour le mesurage de la solution de référence intermédiaire, de manière à s'assurer que la valeur mesurée reste acceptable. L'usage d'un tableau de contrôle récapitulant les évaluations de la performance des instruments est également recommandé.

La répétabilité peut être évaluée en mesurant la solution tampon correspondant à la valeur médiane de l'intervalle de mesure 5 fois d'affilée à intervalles très brefs.

La reproductibilité peut être calculée sur plusieurs jours en mesurant la même solution tampon à plusieurs reprises.

### Temps de réponse

Pour les pH-mètres utilisés sur le terrain, on considère qu'un temps de réponse trois fois plus long que la valeur donnée par le fabricant est acceptable. Si ce temps de réponse est plus long, il convient de procéder à une opération de maintenance de l'électrode.

#### 6.3.4 Exemple d'évaluation d'un pH-mètre

Avant toute opération de mesurage ou d'évaluation, il est impératif de s'assurer du bon fonctionnement de l'outil de mesurage (en particulier si celui-ci n'a pas été utilisé depuis un moment).

Un exemple d'évaluation est donné ci-dessous. D'autres facteurs d'intérêt (sonde de température, stabilité à long terme de l'électrode) peuvent également faire l'objet de vérifications si besoin.

On distingue 5 étapes dans cette évaluation, dont l'objectif est de s'assurer en permanence du bon état de fonctionnement et de mesure de l'appareil.

Appareillage : XXX

Date :

Opérateur :

Température : 20 °C

Plage : pH 7 à pH 4

Date du dernier étalonnage : plus d'une semaine auparavant

A) Test préliminaire avant étalonnage pour connaître l'état de l'appareil avant utilisation : la valeur théorique de deux solutions étalon est vérifiée auparavant.

Valeur nominale	Valeur mesurée	Valeur théorique	Incertitude de la solution étalon	Température °C
pH 7	7,03	7,01	0,01 (k=2)	20
pH 4	<b>4,27</b>	4,00	0,01 (k=2)	20

Table 1: résultats des mesures relatives aux deux solutions étalon

On constate ici que l'appareillage donne une valeur correcte pour un pH 7, mais pas pour un pH 4.

B) Etalonnage en deux points

L'étalonnage en deux points est réalisé avec un autre aliquote des mêmes solutions étalons :

Valeur théorique solution pH 7	Valeur théorique solution pH 4	Incertitude des solutions étalons	Température °C
7,01	4,00	0,01 (k=2)	20

Une attention particulière doit être portée à la température. Selon que celle-ci est compensée ou non, il conviendra éventuellement de vérifier également la sonde de température.

Résultat de la pente : (devrait être supérieure à) 97 % (si la pente est trop basse, par exemple inférieure à 95 %, l'état de l'électrode pH doit être vérifiée).

C) Après ajustage, il convient de réaliser la mesure d'un point intermédiaire (pH = 6,88) de manière à évaluer la répétabilité du mesurage.

Tests	Valeur mesurée	Valeur certifiée	Temps de réponse 95% (s)	Delta	Température °C
1	6,95	6,88	21	0,07	20
2	6,95	6,88	21	0,07	20
3	6,95	6,88	21	0,07	20
4	6,95	6,88	22	0,07	20
5	6,95	6,88	20	0,07	20

Table 2 : mesure du point intermédiaire après ajustage

D) Vérification à l'aide d'une solution étalon

Ce mesurage supplémentaire ne sert pas à évaluer l'incertitude, mais à valider l'ajustage.

Valeur nominale	Valeur mesurée	Valeur certifiée	Delta	Température °C
pH 7	7,03	7,01	0,02	20
pH 4	3,96	4,00	-0,04	20

Table 3 : vérification des solutions étalon

Si le delta de la vérification réalisée après étalonnage est trop élevé (par rapport aux tolérances de l'utilisateur ou aux critères fournis par le constructeur de l'équipement) ou instable, une vérification de l'électrode pH et de la solution étalon peut s'avérer nécessaire.

E) Il convient de procéder à une nouvelle vérification le jour suivant l'étalonnage si celui-ci n'est pas refait, de manière à vérifier la dérive de l'électrode.

Tests	Valeur mesurée	Valeur certifiée	Temps de réponse (s)	Delta	Température °C
1	7	6,88	20	0,12	20
2	7	6,88	20	0,12	20
3	7	6,88	20	0,12	20
4	7	6,88	21	0,12	20
5	7	6,88	20	0,12	20

Table 4 : mesure réalisée après une journée sans étalonnage

Cette vérification montre clairement la dérive de la réponse de l'électrode pH. Cette dérive doit être prise en compte si les étalonnages ne sont pas réalisés quotidiennement. Par contre si celui-ci est quotidien, se souvenir que la dérive est déjà intégrée dans le calcul de la fidélité intermédiaire.

Comme conclusions à tirer de cette évaluation, l'opérateur doit prendre en compte :

- L'incertitude des solutions étalon utilisées pour l'ajustage. Ces incertitudes vont servir à déterminer l'incertitude de mesure du pH.
- La dérive d'un jour sur l'autre. Celle-ci servira à déterminer la périodicité de l'opération d'ajustage.
- La répétabilité du mesurage. Celui-ci servira à déterminer l'incertitude de mesure du pH (décrite au paragraphe 7).

## 7. DETERMINATION DE L'INCERTITUDE SELON LE GUM

### 7.1 Principe

Pour les analyses courantes, il convient d'établir une méthode d'estimation de l'incertitude. Cette procédure doit identifier et évaluer l'ensemble des composants pertinents pour l'incertitude et les combiner de manière donner une estimation de l'incertitude globale. De plus, la procédure et la technique de mesurage doivent être définies de manière à permettre à l'analyste d'obtenir un résultat en accord avec l'incertitude cible requise par l'application.

La probabilité que la valeur réelle du mesurage soit comprise dans l'incertitude spécifiée est définie par le facteur d'élargissement,  $k$ . Un facteur  $k = 1$  implique une probabilité de 67 % que la valeur réelle se situe dans la plage indiquée. Les autorités de métrologie ont établi un facteur  $k = 2$  (probabilité de 95%).

Dans le cas d'un étalonnage en deux points, les équations ci-dessous s'appliquent.

Soient les différences de potentiel respectives des deux étalons  $E(S1)$ ,  $E(S2)$  et  $E(X)$ , la valeur du pH de l'inconnue  $pH(X)$  se calcule grâce à l'équation suivante :

$$pH(X) = pH(S1) - [E(X) - E(S1)] / k$$

et le facteur de pente réelle ( $k$ ) est déterminé par :

$$k = [E(S2) - E(S1)] / [pH(S2) - pH(S1)]$$

L'exemple qui suit montre de manière concrète les différentes étapes nécessaires pour l'estimation de l'incertitude.

### 7.2 Exemple

Cet exemple propose trois budgets d'incertitude différents appliqués au même ensemble de valeur (donné dans le texte). L'incertitude des solutions étalon et l'incertitude du potentiel mesuré sont modifiées afin de montrer l'influence de chaque quantité.

#### 7.2.1 Conditions de mesure

##### **Mesurande**

Détermination potentiométrique du pH d'une eau souterraine.

**Plage de fonctionnement**

pH 6,8; Température entre 20 °C et 35 °C

**Incertitude cible**

$U(\text{pH}) = 0,5$  (  $k = 2$ )

( $\text{pH} = 7,2 \pm 0,1$   $U(\text{pH}) = 0,2$  (  $k = 2$ ))

**Equipement**

pH-mètre	spécification	$\pm 1$ mV et $\pm 1$ K
	résolution	pH 0,01 et température 0,1 K
	dérive	1 mV/min
	étalonnage	deux points

Electrode	électrode pH combinée en verre référence par ex. céramique câble de connexion étanche
-----------	---

Sonde de température	séparée ou intégrée
----------------------	---------------------

Solutions tampon de référence (normes pH)	1 : pH = 4,01
	2 : pH = 7,00

**Paramètres d'entrée**

pH du tampon de référence S1	pH (S1) = 4,01
pH du tampon de référence S2	pH (S2) = 7,00
Différence de potentiel (lecture mV) dans l'échantillon	$E(X) = 2,9$ mV
Différence de potentiel (lecture mV) dans le tampon S1	$E(S1) = 174,9$ mV
Différence de potentiel (lecture mV) dans le tampon S2	$E(S2) = -0,3$ mV

**Resultats**

Valeur du pH de l'échantillon	pH(X) = 6,95
Pente réelle de l'électrode	$k' = -58,4$ mV
Point zéro de l'électrode	$\text{pH}^0 = 6,99$

7.2.2 Estimation de l'incertitude de mesure

**Méthode d'étalonnage : étalonnage en deux points (bracketing)**

$$\frac{\text{pH}(X) - \text{pH}(S1)}{\text{pH}(S2) - \text{pH}(S1)} = \frac{E(X) - E(S1)}{E(S2) - E(S1)}$$

$$\text{pH}^0 = \text{pH}(S1) - \frac{E(S1)}{k'}$$

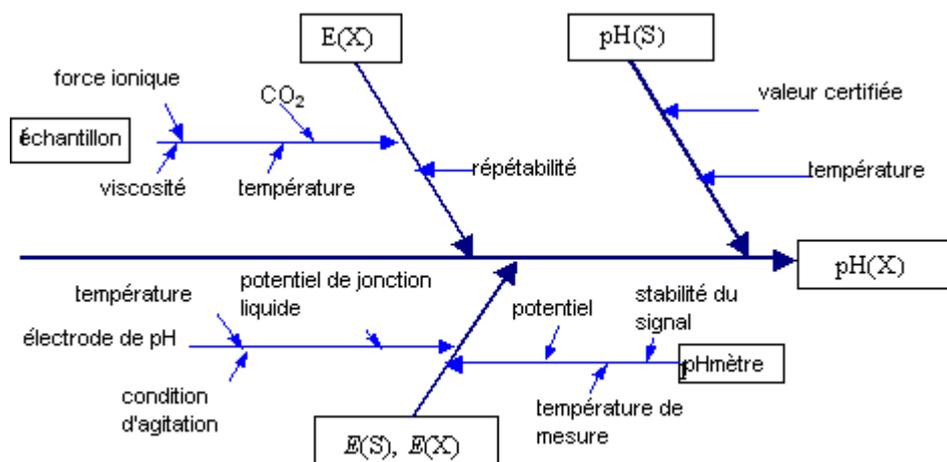
$$k' = \frac{E(S2) - E(S1)}{\text{pH}(S2) - \text{pH}(S1)}$$

L'équation modèle pour l'évaluation de l'incertitude est la suivante :

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S1) + (\text{pH}(S2) - \text{pH}(S1)) \cdot \frac{E(X) - E(S1)}{E(S2) - E(S1)}$$

### Diagramme de causes et effets

Le meilleur moyen de retranscrire toutes les informations sur les sources potentielles d'incertitude est de dresser un diagramme de causes et d'effets (diagramme d'Ishikawa) :



### Exemple : Composantes de l'incertitude pH de l'eau souterraine

Incertitudes-type des quantités entrées

- n PH du tampon de référence
  - Incertitude telle qu'indiquée par le certificat du fabricant (si l'incertitude élargie est indiquée sur le certificat, sa valeur doit être divisée par le facteur d'élargissement, soit 2 dans la plupart des cas)
- n Potentiel mesuré dans le tampon et l'échantillon
  - Répétabilité
  - Précision du pH-mètre pour la tension et la température (manuel)
  - Stabilité de la température
  - Contrôle de la dérive (contrôle de stabilité)
  - Potentiel résiduel de jonction liquide
  - Tampon (influence possible du  $CO_2$ )

#### 7.2.3 Détermination des incertitudes-type

Pour chacun des facteurs d'influence déterminés ci-dessus, l'utilisateur doit en évaluer l'incertitude type. Voici un exemple de calcul de l'incertitude type  $u$  de  $E(X)$  :

$$u(E(X)) = \sqrt{u(E_{ij})^2 + u(T)^2 + u(res)^2 + u^2(rep) + u^2(stab)}$$

- avec :
- $u(E_{ij})$  la contribution du potentiel de jonction liquide à l'incertitude type
  - $u(T)$  la contribution de la température à l'incertitude type
  - $u(res)$  la contribution de la précision de l'appareil à l'incertitude type

$u(rep)$  la contribution de la répétabilité ou de la reproductibilité à l'incertitude type. Ce choix est laissé à l'utilisateur (dans le cas présent, la répétabilité peut être choisie)

$u(stab)$  la contribution de la stabilité de l'appareil de mesure à l'incertitude type

L'incertitude type  $u(E(X))$  devrait prendre en compte la contribution du potentiel de jonction liquide, mais celle-ci n'est pas facile à calculer ou à déterminer. L'utilisateur devra garder à l'esprit que cette contribution sera minimisée par le choix d'une solution étalon de mobilité ionique et de concentration ionique semblables à celles de l'échantillon. Il est primordial que l'utilisateur identifie bien la nature de l'échantillon et connaisse les caractéristiques de son système de mesure. Lorsque les mesures sont prises dans des liquides très différents de la solution étalon, on peut ajouter une contribution de l'ordre de 0,02 à 0,04 pH, mais ceci n'est qu'une estimation et accroît fortement l'incertitude<sup>3</sup>.

$U(pH(S1)) = U(pH(S2))$ , U étant l'incertitude élargie indiquée dans le certificat de la solution avec un facteur d'élargissement  $k=2$

$u(pH(S1)) = u(pH(S2)) = 0.01$

$u(E(S1)) = u(E(S2))$  à déterminer par l'utilisateur (répétabilité du mesurage d'une solution étalon, calculée par exemple par l'évaluation)

#### 7.2.4 Incertitude type composée

L'étape suivante dans l'évaluation de l'incertitude concerne la propagation des incertitudes, tel qu'indiquée dans le GUM.

Attention ! La formule de calcul du pH contient des additions et des soustractions : il ne faut donc pas utiliser d'incertitudes relatives !

L'incertitude type composée,  $u_c(pH(X))$ , est la racine carrée de la variance composée  $u_c^2(pH(X))$ . La variance composée est obtenue à partir de l'équation suivante :

$$u_c^2(pH(X)) = \left[ \left( \frac{\partial pH(X)}{\partial pH(S1)} \right)^2 \cdot (u(pH(S1)))^2 \right] + \left[ \left( \frac{\partial pH(X)}{\partial pH(S2)} \right)^2 \cdot (u(pH(S2)))^2 \right] + \left[ \left( \frac{\partial pH(X)}{\partial E(1)} \right)^2 \cdot (u(E(1)))^2 \right] + \left[ \left( \frac{\partial pH(X)}{\partial E(2)} \right)^2 \cdot (u(E(S2)))^2 \right] + \left[ \left( \frac{\partial pH(X)}{\partial E(X)} \right)^2 \cdot (u(E(X)))^2 \right]$$

Chaque  $u(x_i)$  est l'incertitude type d'une donnée en entrée.

$\frac{\partial pH(X)}{\partial x_i}$  indique une dérivée partielle, souvent appelée coefficient de sensibilité. Ces

coefficients de sensibilité décrivent comment varie l'incertitude de pH(X) en fonction des variations de l'incertitude des données en entrée.

$$\frac{\partial pH(X)}{\partial pH(S1)} = 1 - \frac{(E(X) - E(S1))}{(E(S2) - E(S1))} = 0.018$$

<sup>3</sup> A.K. Covington, M.J.F. Rebelo, "Determination of pH values over the temperature range 5 – 60°C for some operational reference standard solutions and the values of the conventional residual liquid-junction potentials", Anal. Chim. Acta, 1987, 200, 245.

$$\frac{\partial \text{pH}(X)}{\partial \text{pH}(S2)} = \frac{(E(X) - E(S1))}{(E(S2) - E(S1))} = 0.98$$

$$\frac{\partial \text{pH}(X)}{\partial (E1)} = \frac{-(\text{pH}(S2) - \text{pH}(S1))}{(E(S2) - E(S1))} + (\text{pH}(S2) - \text{pH}(S1)) \frac{(E(X) - E(S1))}{(E(S2) - E(S1))^2} = 0.0003$$

$$\frac{\partial \text{pH}(X)}{\partial (E2)} = -(\text{pH}(S2) - \text{pH}(S1)) \frac{(E(X) - E(S1))}{(E(S2) - E(S1))^2} = 0.017$$

$$\frac{\partial \text{pH}(X)}{\partial (EX)} = \frac{(\text{pH}(S2) - \text{pH}(S1))}{(E(S2) - E(S1))} = -0.017$$

### 7.2.5 Budget d'incertitude pour pH(X)

La dernière étape du processus de détermination de l'incertitude est résumée dans les 3 tableaux qui suivent.

Les principales différences entre les Tableaux 5, 6 et 7 tiennent aux incertitudes-types de différents facteurs :

- Cas 1:           • upH(S1)= upH(S2)=0.01  
                  • uE(S1)=uE(S2)=uE(X)= 0.6 mV
- Cas 2:           • upH(S1)= upH(S2)=0.05  
                  • uE(S1)=uE(S2)=uE(X)= 0.6 mV
- Cas 3:           • upH(S1)= upH(S2)=0.01  
                  • uE(S1)=uE(S2)= 2 mV  
                  • uE(X)= 8 mV

Quantité	Estimation $x_i$	Incertitude-type $u(x_i)$	Coefficient de sensibilité $c_i$	Contribution de l'incertitude $u_i(y)^2 = u(x_i)^2 * c_i^2$	Contribution de l'incertitude $u_i(y)$ %
pH (S1)	4,01	0,01	0,018	$3,34 \cdot 10^{-8}$	0,0
pH (S2)	7,00	0,01	0,98	$9,64 \cdot 10^{-5}$	31,8
E(S1)	174,9 mV	0,6 mV	$0,0003 \text{mV}^{-1}$	$3,51 \cdot 10^{-8}$	0,0
E(S2)	-0,3 mV	0,6 mV	$0,017 \text{mV}^{-1}$	$1,01 \cdot 10^{-4}$	33,5
E(X)	2,9 mV	0,6 mV	$-0,017 \text{mV}^{-1}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	34,7
			$\Sigma(u_i(y)^2)$	$3,03 \cdot 10^{-4}$	100
Incertitude-type composée			$u_c(y)$	<b>0,02</b>	
Incertitude élargie (k=2)			U(pH(X))	<b>0,03</b>	

**Table 5 : premier cas : budget d'incertitude obtenu avec les incertitudes des solutions étalons et des mesurages potentiels basses et bien estimées.**

Les principales contributions viennent, à mesures presque égales, des potentiels E(X) et E(S2).

Le tableau 6 présente un exemple de budget d'incertitude avec une forte incertitude de la solution étalon.

L'incertitude élargie finale est 3 fois supérieure à celle du tableau 5, et la contribution de l'incertitude des différentes quantités a changé.

Quantité	Estimation $x_i$	Incertitude-type $u(x_i)$	Coefficient de sensibilité $c_i$	Contribution de l'incertitude $u_i(y)^2 = u(x_i)^2 \cdot c_i^2$	Contribution de l'incertitude $u_i(y)$ %
pH (S1)	4,01	0,05	0,018	$8,34 \cdot 10^{-7}$	0,0
pH (S2)	7,00	0,05	0,98	$2,41 \cdot 10^{-3}$	92,1
E(S1)	174,9 mV	0,6 mV	$0,0003 \text{mV}^{-1}$	$3,51 \cdot 10^{-8}$	0,0
E(S2)	-0,3 mV	0,6 mV	$0,017 \text{mV}^{-1}$	$1,13 \cdot 10^{-4}$	3,9
E(X)	2,9 mV	0,6 mV	$-0,017 \text{mV}^{-1}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$	4,0
			$\Sigma(u_i(y)^2)$	$2,62 \cdot 10^{-3}$	100
Incertitude-type composée			$u_c(y)$	<b>0,05</b>	
Incertitude élargie (k=2)			U(pH(X))	<b>0,10</b>	

**Table 6 : deuxième cas : budget d'incertitude obtenu avec une forte incertitude de la solution étalon, mais avec une électrode pH de bonne qualité.**

Dans une telle configuration, la principale contribution vient de l'incertitude de la solution étalon S2.

Le tableau 7 ci-dessous reflète les résultats obtenus lorsque l'électrode pH ou l'échantillon ne sont pas de bonne qualité (Cf. critères décrits au § 6.2).

Quantité	Estimation $x_i$	Incertitude-type $u(x_i)$	Coefficient de sensibilité $c_i$	Contribution de l'incertitude $u_i(y)^2 = u(x_i)^2 \cdot c_i^2$	Contribution de l'incertitude $u_i(y)$ %
pH (S1)	4,01	0,01	0,018	$3,34 \cdot 10^{-8}$	0,0
pH (S2)	7,00	0,01	0,98	$9,64 \cdot 10^{-5}$	0,5
E(S1)	174,9 mV	2 mV	$0,0003 \text{mV}^{-1}$	$3,90 \cdot 10^{-6}$	0,0
E(S2)	-0,3 mV	2 mV	$0,017 \text{mV}^{-1}$	$1,13 \cdot 10^{-3}$	5,7
E(X)	2,9 mV	8 mV	$-0,017 \text{mV}^{-1}$	$1,87 \cdot 10^{-2}$	96,9
			$\Sigma(u_i(y)^2)$	$2,00 \cdot 10^{-2}$	100
Incertitude-type composée			$u_c(y)$	<b>0,14</b>	
Incertitude élargie (k=2)			U(pH(X))	<b>0,28</b>	

**Table 7: : troisième cas : budget d'incertitude obtenu avec une forte incertitude sur le mesurage de la valeur potentielle de l'échantillon.**

Dans le tableau 7, l'exemple pris est celui d'une faible incertitude de la solution étalon, combinée à une forte incertitude pour le mesurage de E(X).

Cette forte incertitude peut venir du potentiel de jonction, de l'instabilité de l'échantillon (influence de l'atmosphère, par exemple) ainsi que de la température, qui peut être différente lors du mesurage et de l'étalonnage.

#### 7.2.6. Conclusion sur les exemples

Ces 3 tableaux montrent que les conditions dans lesquelles l'étalonnage et le mesurage sont réalisés ont une forte influence sur le résultat de l'estimation de l'incertitude.

Cela montre l'importance de bonnes pratiques d'étalonnage et de mesurage, même lorsque l'appareillage offre un haut niveau de performances (résolution, stabilité, répétabilité...).

Evaluer l'appareillage avant de procéder à un étalonnage ou un mesurage est une étape utile dans la détermination de l'incertitude de E(S) ; Cette évaluation sert également à vérifier l'ensemble des conditions de travail du pH-mètre et à détecter, en particulier, d'éventuels défaut de l'électrode (vieillesse, instabilité de mesure...).

## 8. DETERMINATION DE L'INCERTITUDE DE MESURE PAR UNE METHODE ALTERNATIVE

Peu de laboratoires exerçant sur le terrain ont accès à toutes les informations citées dans le paragraphe 7 sur leur appareil de terrain, notamment l'affichage de la valeur mesurée en mV.

On peut estimer l'incertitude de mesure en s'appuyant sur des essais de répétabilité et de fidélité intermédiaire de l'appareil.

A partir des mesures du pH de l'eau souterraine présentées dans le paragraphe précédent, une deuxième façon d'estimer les incertitudes est détaillée ici.

Les calculs effectués à l'aide d'un tableur en conservant toutes les décimales reposent sur la norme NF ISO 5725-2

Les calculs sont réalisés avec les valeurs du cas 1.

- estimation de la répétabilité et de la justesse de l'appareil en mesurant une solution tampon étalon

	pH 7	Température (°C)	valeur de référence (pH)	Ecart (pH)
essai 1	6,99	26,7	6,995	0,005
essai 2	7	26,4	6,996	-0,004
essai 3	7,01	26,3	6,996	-0,014
<b>moyenne</b>	<b>7,00</b>	<b>26,46666667</b>	<b>6,995666667</b>	<b>0,00</b>
écart type	0,01	0,2081666		-0,06

Tableau 8 : estimation de la répétabilité et de la justesse d'un appareil

En supposant que les mesures sont répétées trois fois dans au moins 2 prélèvements, les résultats sont donnés ci-dessous :

Prélèvement 1		Prélèvement 2	
	pH		pH
Essai 1	6,94	Essai1	6,96
Essai 2	6,94	Essai 2	6,94
Essai 3	6,95	Essai 3	6,95
<b>Moyenne</b>	<b>6,94</b>	<b>Moyenne</b>	<b>6,95</b>
Ecart-type	0,0057	Ecart-type	0,01
Moyenne totale	6,95		

Tableau 9 : résultats des mesures d'une eau souterraine

<b>Variance de répétabilité intra série</b>	<b>Somme des carrés des écarts- types de chaque série divisé par le nombre de série</b>
<b>0,00013</b>	
<b>Variance de répétabilité inter série</b>	<b>Somme des carrés de la différence des moyennes de chaque série par rapport</b>
<b>2,22E-05</b>	
<b>Variance de fidélité intermédiaire</b>	<b>Variance de répéta inter + (1-1/nb échantillon)* variance répéta intra série</b>
<b>8,89E-05</b>	
<b>Variance de justesse</b>	<b>Moyenne des écarts/valeur de référence</b>
<b>1,88E-05</b>	
<b>Variance de Répétabilité appareil</b>	<b>Variance sur la mesure de la solution tampon</b>
<b>0,0001</b>	
<b>Variance totale</b>	
<b>0,00021</b>	
incertitude type u (en unité pH)	<b>0,014</b>
<b>incertitude élargie U (en unité pH)</b>	<b>0,029</b>

Tableau 10 : calcul des variances à partir des mesures des tableaux 8 et 9

## 9. CONCLUSION

L'estimation des incertitudes de mesures de pH sur site peut être effectuée soit en suivant le GUM soit en estimant la répétabilité et la fidélité intermédiaire avec une évaluation préalable de l'appareil utilisé.

En utilisant les étapes définies par le GUM, à partir du modèle mathématique présenté plus haut, on note que les principaux facteurs influents proviennent de la solution échantillon mesurée et des solutions tampons utilisées.

Les mêmes constatations sont visibles si on estime l'incertitude à partir des éléments d'évaluation de l'appareil de mesure.

La démonstration de l'approche alternative a été faite avec des données provenant d'un appareil de très bonne qualité et très bien utilisé, ce qui prouve que l'on peut atteindre une très faible incertitude, voisine de celle calculée par la méthode du GUM mais là aussi avec des incertitudes type (solutions étalon) très faibles, et une bonne estimation des mesurages.