

Mesure du pH de l'eau de mer : un défi d'actualité

pH measurement of seawater: a present day challenge

Daniela STOICA¹, Mounir BEN-ACHOUR², Petra SPITZER³,
Paola FISICARO¹ et Sophie VASLIN-REIMANN¹

¹ Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE), 1 Rue Gaston Boissier, 75015 Paris, France, daniela.stoica@lne.fr.

² Institut National de Recherche et d'Analyse Physico-Chimique (INRAP), 2020 Sidi Thabet Ariana, Tunisie.

³ Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Bundesallee 100, 38116 Braunschweig, Allemagne.

Résumé

Les mesures du pH de l'eau de mer sont fortement impactées par un manque de compatibilité et comparabilité spatio-temporelle. Dans cet article, il est proposé dans un premier temps une analyse de l'état de l'art actuel des mesures du pH en milieu marin. L'accent est mis sur les problèmes d'ordre théoriques, liés à la définition du coefficient d'activité, et pratiques, liés principalement à la complexité de la matrice. Pour surmonter ces difficultés, une série d'actions sont présentées. Elles s'inscrivent dans un projet de recherche européen financé dans le cadre de l'EMRP et intitulé « Métrologie pour la salinité et l'acidification des océans ». Quelques résultats préliminaires obtenus dans une solution saline de NaCl sont présentés afin de montrer l'influence de la matrice sur les fonctions d'acidité obtenues expérimentalement.

MOTS CLÉS : pH, EAU DE MER ARTIFICIELLE, TRAÇABILITÉ, POTENTIOMÉTRIE, SPECTROPHOTOMÉTRIE, TRIS.

Abstract

pH measurements of seawater are suffering of a lack of spatio-temporal compatibility and comparability. The present paper makes an analysis of the current state of art of seawater pH measurement. The theoretical problems, such as the definition of the activity coefficient, and practical problems related especially to the complex matrix are pointed out. The necessary actions to overcome these difficulties are also described. They are part of an European Joint Research Project entitled "Metrology for the salinity and ocean acidification" and funded by EMRP. Some preliminary results obtained for a saline solution containing only NaCl are presented in order to show the influence of the matrix on the experimentally obtained acidity functions.

KEY WORDS: pH, ARTIFICIAL SEAWATER TRACEABILITY, POTENTIOMETRY, SPECTROPHOTOMETRY, TRIS.

1. Introduction

Le progrès industriel a été unanimement reconnu comme étant à l'origine d'une augmentation croissante

de la quantité de dioxyde de carbone (CO₂) rejeté dans l'atmosphère. En absorbant près d'un tiers du CO₂ [1] les océans jouent un rôle primordial dans le contrôle climatique de notre planète. L'accumulation du CO₂ dans les océans entraîne une diminution du pH de l'eau de mer, phénomène qui est connu sous le nom « d'acidification des océans ». Des études récentes de simulation numérique ont par exemple mis en évidence une baisse du pH à la surface de la mer d'environ 0,1 [2] par rapport à l'année 1750 entraînant une modification de l'équilibre du système « carbonates » dans les eaux de mer. Ce phénomène a des conséquences écologiques majeures et s'accélère avec le temps justifiant d'un intérêt croissant pour l'étude du pH dans le cadre de la recherche océanographique. Cependant, les valeurs du pH de l'eau de mer ne permettent pas seulement de quantifier le CO₂ dans les océans mais peuvent également être utilisées comme données pour la surveillance de la qualité de l'eau de mer, par exemple pour la mise en évidence des anomalies significatives liées à la pollution ou comme données thermodynamiques car l'activité des protons libres s'avère cruciale dans les études de spéciation des éléments ou des équilibres acido-basiques [3].

Malgré son importance, la notion de pH de l'eau de mer reste néanmoins un sujet épineux car, dans ce milieu si complexe, le pH peut être défini et mesuré de plusieurs façons et aucune traçabilité métrologique n'est assurée. Cette situation conduit à de sérieux problèmes de comparabilité [4] des résultats dans le temps et dans l'espace (voir paragraphe 2.1). Cela contribue à une remise en question de l'interprétation des courbes de tendance de

Tableau 1
Notations, symboles et relations utilisés dans l'article.

Notation	Désignation	Unité de mesure	Remarques
γ_{H^+}	Coefficient d'activité des protons	–	–
m	Molalité	mol·kg ⁻¹	–
m^0	Molalité standard	mol·kg ⁻¹	=1 mol·kg ⁻¹
S_p	Salinité pratique		Définie en fonction du rapport K_{15} . K_{15} représente le rapport, établi à 15 °C et à la pression atmosphérique normale, entre la conductivité électrolytique de l'échantillon d'eau de mer analysé et d'une solution aqueuse de KCl contenant exactement 32,435 g KCl·kg ⁻¹ . Une valeur de K_{15} égale à 1 correspond par définition à une salinité pratique égale à 35.
pK _a	K _a est la constante d'équilibre lors de l'ionisation d'un composé (constante d'acidité)	–	pK = – log(K _a)
TRIS	2-amino-2-(hydroxyméthyl)-1,3-propanediol	–	–
(H ⁺)	Molalité de l'élément H ⁺	mol·kg ⁻¹	–
Convention Bates-Guggenheim	Etablie seulement pour les milieux dilués (force ionique inférieure à 0,1 mol·kg ⁻¹). Le produit a_0B dans l'équation de Debye-Hückel est égal à 1,5 et ne varie pas avec la température.	–	L'équation de Debye-Hückel est : $\log(\gamma_{Cl^-}) = \frac{-A\sqrt{I}}{1+a_0B\sqrt{I}}$ I est la force ionique de la solution, A et B sont les constantes de Debye-Hückel, a_0 est la distance minimale d'approches entre ions.
PJL	Potentiel de jonctions liquides	V	Potentiel apparaissant lorsque deux solutions sont séparées par une membrane perméable (jonction) aux ions mais qui empêche en même temps le mélange des deux solutions.
k	Facteur d'élargissement	–	$k = 2$ pour un intervalle de confiance de 95 % (pour une distribution gaussienne des valeurs).
Equations de Pitzer	$\ln \gamma_M = z_M^2 f^\gamma + \sum_{a=1}^{N_a} m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma})$ $+ \sum_{c=1}^{N_c} m_c \left(2\Phi_{Mc} + \sum_{a=1}^{N_a} m_a \Psi_{Mca} \right)$ $+ \sum_{a=1}^{N_a-1} \sum_{a'+1}^{N_a} m_a m_{a'} \Psi_{aa'M} + z_M \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{a=1}^{N_a} m_c m_a C_{ca}$ $\ln \gamma_X = z_X^2 f^\gamma + \sum_{c=1}^{N_c} m_c (2B_{cX} + ZC_{cX})$ $+ \sum_{a=1}^{N_a} m_a \left(2\Phi_{Xa} + \sum_{c=1}^{N_c} m_c \Psi_{Xac} \right)$ $+ \sum_{c=1}^{N_c-1} \sum_{c'+c+1}^{N_c} m_c m_{c'} \Psi_{cc'X} + z_X \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{a=1}^{N_a} m_c m_a C_{ca}$	–	M et X représentent respectivement le cation et l'anion pour lesquelles sont définis les coefficients d'activité, c et a représentent respectivement les autres cations et anions présents dans la solution. B_{Ma} , B_{cX} , C_{Ma} , C_{cX} sont les coefficients du viriel représentant les interactions entre les ions de charge opposée. Φ_{Mc} , Φ_{Xa} , Ψ_{Mca} , $\Psi_{aa'M}$, Ψ_{Xac} , $\Psi_{cc'X}$, sont les coefficients d'ordre élevé représentant les interactions à courtes distances entre deux (ϕ) ou trois ions (ψ) [26–28].

pH obtenues jusqu'à présent. Dans ce contexte, plusieurs laboratoires européens de métrologie se sont réunis dans le cadre d'un projet axé sur la métrologie pour la salinité et l'acidification des océans, coordonné par le laboratoire de métrologie allemand, PTB (*Physikalisch-Technische Bundesanstalt*) et mené dans le cadre du programme européen de recherches en métrologie, EMRP (<http://www.emrponline.eu/>), au sein d'Euramet. L'objectif général de ce projet est de fournir les outils nécessaires pour renforcer les concepts métrologiques utilisés en océanographie et améliorer ainsi la qualité de la surveillance des océans. Dans cet article, nous proposons une analyse de l'état de l'art actuel des mesures du pH en milieu marin puis une présentation des actions qui seront menées pour améliorer la traçabilité de ce paramètre dans ce milieu si complexe par l'apport de quelques résultats préliminaires

obtenus pour une solution de NaCl représentant une eau de mer simplifiée. Les notations et relations utilisées dans l'article sont présentées dans le tableau 1.

2. État actuel des mesures de pH de l'eau de mer

2.1. Échelles de pH de l'eau de mer

Malgré une définition thermodynamique unique du pH, à savoir $\text{pH} = -\log(a_{H^+})$, plusieurs échelles pratiques sont actuellement en usage pour les mesures effectuées dans l'eau de mer. Elles sont définies en fonction de :

- l'état de référence choisi pour les protons : échelle en activité (l'état de référence est la dilution infinie des

Tableau 2

Différentes échelles utilisées pour exprimer le pH de l'eau de mer.

Concept/ Appellation	Échelle en activité	Échelles en concentration		
		Concentration totale de protons	Concentration de protons libres	Échelle de l'eau de mer
Symbole	pH	pH _T	pH _F	pH _{SWS}
Définition	$\text{pH} = -\log [a_{\text{H}^+}]$ $= -\log \left[\frac{(\text{H}^+)^{\text{F}}}{m^0} \right]$	$\text{pH}_T = -\log \left[\frac{(\text{H}^+)^{\text{F}} + (\text{HSO}_4^-)}{m^0} \right]$	$\text{pH}_F = -\log \left[\frac{(\text{H}^+)^{\text{F}}}{m^0} \right]$	$\text{pH}_{\text{SWS}} = -\log \left[\frac{(\text{H}^+)^{\text{F}} + (\text{HSO}_4^-) + (\text{HF})}{m^0} \right]$
Remarques	<ul style="list-style-type: none"> – la définition thermodynamique du pH ; – la seule à assurer la traçabilité métrologique des mesures de pH [5] 	pas de distinction entre les protons libres et ceux associés à d'autres ions, essentiellement les ions sulfate [5]	<ul style="list-style-type: none"> – le calcul de la concentration des protons libres se base sur le bilan massique : $(\text{H}^+)^{\text{T}} = (\text{H}^+)^{\text{F}} + (\text{HSO}_4^-)$; – le facteur limitant est le besoin de connaître la constante d'association d'ions bisulfate [5] 	<ul style="list-style-type: none"> – la protonation des ions fluorure est intégrée – l'effet des ions fluorure est faible et conduit à de faibles différences entre pH_{SWS} et pH_T [4]
pH à $S_p = 35$ et $T = 25^\circ\text{C}$ (valeurs extraites de l'article [4])	8,332	8,087	8,195	8,078

protons dans l'eau) ou en concentration (l'état de référence est la dilution infinie des protons dans le milieu ionique c'est-à-dire la matrice) ;

- la complexation : des protons à l'état libre (pH_F) ou associé aux ions de l'eau de mer (pH_T), essentiellement sulfate ;
- l'expression des compositions : en molalité (mol·kg⁻¹-H₂O) ou en concentration, ou molarité, (mol·L⁻¹-solution).

Ces différentes échelles de pH de l'eau de mer ainsi que les valeurs de pH associées sont résumées dans le tableau 2.

2.2. Techniques de mesure du pH de l'eau de mer

Le pH de l'eau de mer peut être déterminé en employant différentes techniques. Ces techniques peuvent être (1) potentiométriques, appelées aussi électrochimiques, ou (2) spectroscopiques, en utilisant des indicateurs colorés (spectrophotométrie) ou luminescents (spectroscopie de fluorescence).

2.2.1. Méthode potentiométrique (électrochimique)

La mesure classique du pH repose sur une détermination potentiométrique [6].

Le système de mesure comprend une électrode de référence à potentiel connu (comme Ag/AgCl/KCl $\geq 3,5$ mol·L⁻¹) et une électrode indicatrice réagissant aux protons, classiquement une électrode de verre. Des capteurs ISFET (*Ion-Sensitive Field-Effect Transistors*) peuvent également être employés [7].

L'utilisation d'un équipement et de procédures de mesure relativement simples est un avantage qui fait de la méthode potentiométrique un choix privilégié pour les mesures du pH sur le terrain. Le pH de l'eau de mer varie selon les cycles diurnes et saisonniers. À titre d'exemple, des variations diurnes de pH de 0,1 ont été observées autour de la station ALOHA située dans l'océan Pacifique, au nord de Hawaii [8]. Afin de suivre l'évolution temporelle et régionale du pH, il convient de réaliser régulièrement des mesures *in situ* ; ce qui implique d'automatiser la surveillance. Ainsi, d'un point de vue pratique, l'utilisation d'électrodes de verre est problématique car la dérive du pH, pouvant atteindre 0,02 par jour [7], nécessiterait des étalonnages fréquents des électrodes, incompatibles avec des mesures sur une longue période.

À l'heure actuelle, en l'absence de matériaux de référence adaptés, les électrodes sont étalonnées avec des solutions tampons de faible force ionique, ce qui rend significative la contribution des potentiels de jonctions liquides résiduels (PJLR) [9]. Ces PJLR sont causés par la différence de potentiel de la jonction liquide, lorsqu'un tampon est remplacé par un autre tampon ou par l'échantillon. Selon l'IUPAC en 1988 [10], ces pratiques d'étalonnage introduisent des erreurs systématiques sur le pH de l'ordre de 0,1, altérant ainsi la chaîne de traçabilité et la qualité des valeurs de pH. Dans le cas de la méthode potentiométrique, l'élimination de PJLR étant impossible, des efforts doivent être faits pour le minimiser. Cela passe par le développement de solutions étalons ayant les caractéristiques, telles la composition et la force ionique, similaires aux échantillons analysés.

Pour les études thermodynamiques, les valeurs de pH doivent être déterminées avec une incertitude maximale de 0,01 ($k = 2$) [11] mais à l'heure actuelle, la réalisation

de mesures expérimentales ne permet pas d'atteindre de telles performances.

Enfin, les électrodes de verre peuvent présenter un comportement non idéal dû à leur sensibilité non seulement aux protons mais aussi aux ions sodium, phénomène connu sous le nom « d'erreur alcaline ». Cette caractéristique dépend de la salinité de l'eau de mer mais il a été montré qu'elle peut être négligée pour des salinités pratiques, S_p , inférieures à 38 et jusqu'à un pH de 12 [12].

2.2.2. Méthode spectrophotométrique

Compte tenu des problèmes de jonction décrits dans le paragraphe 2.2.1 et de dérives dans le temps des instruments, la méthode spectrophotométrique est souvent préférée.

Cette méthode repose sur l'ajout dans la solution analysée d'un indicateur coloré présentant une forme acide et une forme basique dont les spectres d'absorbances sont différents. Les indicateurs colorés utilisés sont le bleu de thymol et le pourpre de méta-crésol, tous deux appartenant à la famille des sulfonephthaléines.

Le pH de la solution analysée peut être calculé à partir de l'équation (1) :

$$\text{pH}_T = \text{pK}_a(\text{HI}^-) + \log\left(\frac{\text{I}^{2-}}{\text{HI}^-}\right) \quad (1)$$

où $\text{pK}_a = -\log(\text{K}_a)$ avec K_a la constante d'acidité du couple acido-basique $\text{HI}^-/\text{I}^{2-}$, (HI^-) et (I^{2-}) sont respectivement les concentrations, en $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ -solution, des formes acide et basique de l'indicateur coloré [13].

Bien qu'elle nécessite un système qui est difficilement déployable sur le terrain, cette méthode est la plus utilisée par les océanographes. La plupart des auteurs revendiquent l'obtention de valeurs de pH avec une exactitude de 0,003 soit 10 fois mieux qu'avec la méthode potentiométrique, et cela pour une large gamme de salinités et de températures [14]. Cependant, une évaluation rigoureuse et réaliste des incertitudes n'a encore jamais été réalisée.

La validation de cette méthode a été menée par Byrne et ses collaborateurs [15–17] et elle apparaît comme intimement liée à la connaissance des propriétés thermodynamiques de l'indicateur coloré, notamment du pK_a dans une solution tampon de pH connu. Compte tenu des problèmes théoriques décrits par la suite dans la partie 3.3, le pK_a est déterminé avec des solutions tampons caractérisées sur la base du concept de « concentration totale de protons », pH_T . Cette situation rend les valeurs spectrophotométriques incomparables avec les valeurs potentiométriques qui, elles, sont exprimées en échelle d'activité. De plus, les valeurs du pH_T du tampon ont été déterminées expérimentalement uniquement pour des conditions de salinités pratiques comprises entre 20 et 40, ou inférieures à 5. Pour les salinités pratiques entre 5 et 20, il existe très peu d'études quant à la dépendance du pK_a avec la température [18], motif pour lequel les valeurs de

pH_T obtenues par des procédures d'extrapolation dans cet intervalle de salinité sont à prendre avec beaucoup de prudence. Par ailleurs, la qualité de l'indicateur coloré utilisé peut compromettre la validité de la valeur du pK_a . Yao [19] a ainsi montré que les impuretés présentes dans l'indicateur peuvent entraîner des erreurs importantes de pH, allant jusqu'à 0,01.

3. Traçabilité des mesures de pH dans l'eau de mer

L'utilisation des électrodes de verre ainsi que le besoin de caractériser l'indicateur coloré imposent des matériaux de référence adaptés, stables et ayant des propriétés bien définies et caractérisées. Le développement de telles solutions étalons passe par le développement des méthodes de référence primaires, ce qui est le rôle des laboratoires nationaux de métrologie et plus particulièrement un des enjeux de ce projet européen. La matrice d'eau de mer rend cette tâche particulièrement difficile. Les étapes à franchir sont détaillées ci-après.

3.1. Choix du tampon

Le choix du ou des matériaux de référence est conditionné par les besoins en terme d'incertitude. Pour réduire l'incertitude de mesure, l'étalonnage des électrodes utilisées lors des mesures potentiométriques doit se faire en plusieurs points avec des solutions tampons ayant des pH qui encadrent celui de l'échantillon. Par exemple, pour les milieux de faible force ionique, un étalonnage en un point assure une incertitude sur le pH final de 0,3 ($k = 2$), tandis qu'un étalonnage en cinq points garantit une incertitude de 0,01 à 0,03 ($k = 2$). À titre de comparaison, sur le terrain l'étalonnage se fait généralement en deux points pour une incertitude de pH de 0,02 à 0,03 ($k = 2$) [20].

L'eau de mer est un milieu faiblement tamponné, avec un pH autour de 8 [11], dû aux sels dissous mais surtout à la présence des ions hydrogénocarbonate, HCO_3^- . Sa capacité « tampon » n'est cependant pas une fonction constante, car fortement dépendante de la quantité de CO_2 contenue. Par conséquent, l'eau de mer naturelle ne peut pas être utilisée comme solution tampon de référence pour garantir la fiabilité des mesures de pH.

Dans les articles publiés, le milieu tampon le plus étudié est une base, le 2-amino-2-(hydroxyméthyl)-1,3-propanediol, simplement appelée TRIS. Cette base peut être utilisée en association avec sa forme protonée $\text{TRIS}\cdot\text{H}^+$ ($\text{TRIS}\cdot\text{HCl}$) et en variant le rapport entre les deux composés, il est possible de couvrir une gamme de pH de 7 à 9, ce qui est approprié pour les mesures dans l'eau de mer [21].

3.2. Préparation du tampon : eau de mer artificielle

Dans le domaine environnemental où la matrice de l'échantillon analysé a une grande importance, les matériaux de référence doivent être appropriés. Ainsi, pour minimiser la contribution des potentiels de jonction liquides, il est nécessaire de disposer de solutions tampons

Tableau 3

Composition de référence de l'eau de mer artificielle utilisée pour caractériser les solutions tampons primaires de pH. La composition est donnée pour $S_p = 35$. La force ionique de cette solution est $0,673 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Composé	Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Molalité ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{H}_2\text{O}$)	Quantité ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{solution}$ d'eau de mer artificielle)
NaCl	58,443	0,426 64	24,061
KCl	74,555	0,010 58	0,761
MgCl ₂	95,210	0,055 18	5,069
Na ₂ SO ₄	142,037	0,029 26	4,011
CaCl ₂	110,986	0,010 77	1,153
H ₂ O	18,015	–	964,945

ayant une force ionique et une composition similaire à l'eau de mer. Afin de s'approcher le plus possible du milieu naturel, le choix a été fait de caractériser les solutions tampons dans une eau de mer artificielle, ASW (*Artificial Sea Water*). Afin de simuler les phénomènes d'association d'ions, il a été convenu d'utiliser une ASW contenant des ions sulfate. Pour une salinité pratique (S_p) de 35, la composition de cette eau synthétique est donnée dans le tableau 3. Les molalités des composants données dans le tableau 3 reposent sur la composition de référence d'une eau de mer artificielle définie par l'IAPSO (*International Association for the Physical Science of the Oceans*) présentée dans le tableau 4 [22].

La préparation de la solution tampon est une étape délicate. Par exemple, pour un pH déterminé en échelle de concentration, pH_T , Nemzer et Dickson, [23] ont montré que :

- une erreur de 0,23 % dans le rapport entre TRIS et TRIS-HCl entraînait une erreur sur le pH de 0,001 ;
- une réduction de la molalité de TRIS de 0,15 % induit une erreur de 0,3 % dans le rapport TRIS : TRIS-HCl et par conséquent une réduction de pH de 0,001 3 ;
- les erreurs sur la masse des composés de la solution d'eau de mer artificielle affectent la valeur du pH : si l'erreur de masse est faible (inférieure à 0,5 % en salinité) alors l'effet sur la valeur de pH sera également faible (inférieure à 0,000 4).

Cet aspect pourrait être problématique, surtout pour l'approche spectrophotométrique. En effet, pour déterminer le pK_a de l'indicateur, le protocole généralement utilisé se base sur l'utilisation d'une solution tampon dont la valeur du pH est celle attribuée dans la littérature et non pas déterminée expérimentalement. Ce protocole est susceptible de pénaliser l'étape de caractérisation de l'indicateur coloré et par conséquent l'exactitude du résultat final, comme l'indiquent Mosley *et al.* [18]. À titre d'exemple, les valeurs de pK_a du pourpre de méta-crésol nécessitent maintenant une correction de 0,004 7 afin de correspondre, selon les auteurs, aux nouvelles valeurs de pH_T révisées par DelValls et Dickson [24].

Tableau 4

Composition de référence d'une eau de mer de référence ($S_p = 35$) d'après [22].

Soluté	Fraction massique $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{solution}$	Molalité ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{H}_2\text{O}$)
Na ⁺	10,78145	0,486 059 7
Mg ²⁺	1,283 72	0,054 742 1
Ca ²⁺	0,412 08	0,010 656 8
K ⁺	0,399 10	0,010 579 7
Sr ²⁺	0,007 95	0,000 094 0
Cl ⁻	19,352 71	0,565 764 7
SO ₄ ²⁻	2,712 35	0,029 264 3
HCO ₃ ⁻	0,104 81	0,001 780 3
Br ⁻	0,067 28	0,000 872 8
CO ₃ ²⁻	0,014 34	0,000 247 7
B(OH) ₄ ⁻	0,007 95	0,000 104 5
F ⁻	0,001 30	0,000 070 8
OH ⁻	0,000 14	0,000 008 2
B(OH) ₃	0,019 44	0,000 325 8
CO ₂	0,000 42	0,000 010 0
H ₂ O	964,834 96	–

3.3. Travailler en échelle d'activité

Dans le domaine du pH, la traçabilité métrologique est assurée uniquement pour la définition thermodynamique du pH (échelle d'activité des protons) qui prend en compte uniquement les protons libres.

Comme le montre le tableau 2, le concept du pH en activité nécessite de définir le coefficient d'activité γ . Ce paramètre est fortement influencé par la validité des modèles utilisés pour les solutions d'électrolytes analysées et impose par conséquent l'existence d'hypothèses qui ne se basent pas sur des principes thermodynamiques [20].

Pour les solutions ayant une force ionique inférieure à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, le coefficient d'activité γ est défini en utilisant le modèle de Debye-Huckel et la convention de Bates-Guggenheim. Selon la recommandation de l'IUPAC [20], la contribution de la convention de Bates-Guggenheim n'est pas prise en compte dans l'incertitude associée aux valeurs de pH primaire.

Dans les milieux à force ionique, I , élevée, c'est-à-dire supérieure à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, ce qui est le cas de l'eau de mer du fait de la présence de nombreux ions (tab. 3), l'application de la théorie de Debye-Huckel et de la convention de Bates-Guggenheim n'est plus souhaitable, car elles ne sont pas représentatives du milieu. Afin de surmonter cette difficulté il y a deux choix possibles :

- le premier, plus abordable, est de définir le coefficient d'activité selon d'autres approches ;
- le second, plus fastidieux, nécessite de caractériser la variation du potentiel de jonction liquide en fonction de différents facteurs, comme la température, la force

ionique et la composition des solutions qui forment la jonction, le type de diaphragme ou la géométrie de la jonction.

Le choix a été fait ici de privilégier la première option du fait de sa mise en œuvre plus simple.

Parmi tous les modèles suggérés, celui de Pitzer est préféré [25]. Le modèle de Pitzer est une extension de la théorie de Debye-Huckel. Il décrit le comportement des solutions concentrées en considérant les interactions à longue distance (de type coulombien) et à courte distance (liées à la solvatation ou à l'interaction entre deux espèces ioniques) [26]. Cependant, il s'agit d'un modèle semi-empirique et le nombre important de paramètres nécessaires [27, 28] pour définir le coefficient d'activité ainsi que leur incertitude élevée, limite son application. Il s'agit donc d'améliorer la connaissance des paramètres de ce modèle.

3.4. Influence de la matrice sur les fonctions d'acidité du tampon TRIS(0,04 m)-TRIS.HCl (0,04 m)

Les premiers essais ont été réalisés dans une solution saline simplifiée, composée uniquement de chlorure de sodium (NaCl), le composant majoritaire de l'eau de mer naturelle. La force ionique de la solution de NaCl a été fixée à $0,673 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, identique à celle de l'eau de mer artificielle (tab. 3).

Les mesures de pH ont été effectuées avec les cellules primaires sans jonction, connues sous le nom de cellules de Harned. Leur conception permet d'éliminer les potentiels de jonction liquide. Pour cette raison, ce type de cellule constitue l'étalon national pour les mesures du pH [29].

Un mélange équimolal (rapport 1:1) de $0,04 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ entre TRIS et TRIS.HCl a été étudié. Pour maintenir constante la force ionique de la solution analysée, la molalité du NaCl a été ajustée à $0,6331 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ afin de tenir compte de la molalité du HCl présente dans le tampon.

La préparation de la solution tampon a été réalisée par gravimétrie à partir des solutions mères de HCl, NaCl, et TRIS de molalités à environ $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $1,6 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ et $0,4 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectivement. Le contenu en chlorure de la solution mère de HCl à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ a été déterminé par titrimétrie.

Les résultats reportés dans le tableau 4 représentent la moyenne des six cellules électrochimiques représentées ci dessous :

Pt|H₂(g)|TRIS (0,08 m) + HCl (0,04 m) dans l'eau saline (NaCl 0,6331 m)|AgCl|Ag.

Comme le montre l'équation (2), le coefficient d'activité des ions chlorure γ_{Cl} permet d'accéder aux valeurs primaires du pH en se basant sur les résultats expérimentaux obtenus pour la fonction d'acidité exprimée par le terme $-\log(a_{\text{H}}\gamma_{\text{Cl}})$.

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}}\gamma_{\text{Cl}}) + \log(\gamma_{\text{Cl}}) \quad (2)$$

Tableau 5

Influence de la matrice sur la fonction d'acidité du tampon TRIS (0,04 m)-TRIS.HCl (0,04 m).

T/°C	Matrice H ₂ O I = 0,04 m		Matrice NaCl I = 0,673 1 m	
	Fonction d'acidité	U (fonction d'acidité)	Fonction d'acidité	U (fonction d'acidité)
15	8,527	0,004	8,771	0,005
25	8,238	0,004	8,484	0,005
35	7,976	0,004	8,219	0,005

L'implémentation du modèle de Pitzer permettant d'exprimer le coefficient d'activité γ_{Cl} est actuellement à l'étude dans le cadre du projet européen. En l'absence de convention sur ce coefficient, la traçabilité des valeurs de pH de l'eau de mer s'arrête à la détermination de la fonction d'acidité.

Le tableau 5 présente les fonctions d'acidité obtenues au LNE pour le même tampon TRIS (0,04 m)-TRIS.HCl (0,04 m) dans une matrice contenant du NaCl. À titre de comparaison, les fonctions d'acidité d'un même tampon dans une matrice purement aqueuse sont également données. Les fonctions d'acidité ont été déterminées en fonction de la température, en se basant sur l'équation suivante :

$$-\log(a_{\text{H}}\gamma_{\text{Cl}}) = \frac{(E - E^0)F}{RT \ln(10)} + \log\left(\frac{m_{\text{Cl}}}{m^0}\right) \quad (3)$$

Dans l'équation (3), E représente la différence de potentiel entre l'électrode à H₂ et une électrode Ag/AgCl plongées dans la cellule de Harned, E^0 est le potentiel standard de l'électrode Ag/AgCl, déterminé selon le protocole recommandé par IUPAC [20], m_{Cl} représente la molalité des chlorures présents dans la solution analysée, m^0 est la molalité standard, R , T , F représentent respectivement la constante molaire des gaz, la température et la constante de Faraday.

La comparaison des valeurs des fonctions d'acidité reflète bien l'influence de la matrice et met clairement en évidence l'importance d'une harmonisation des pratiques de mesures, basée sur une chaîne de traçabilité établie à travers des étalons adaptés et bien caractérisés.

4. Conclusion

En raison de la variété des échelles existantes pour le pH de l'eau de mer, il serait souhaitable de disposer d'une traçabilité métrologique sans équivoque des résultats de mesure du pH. Cette responsabilité devrait être endossée par des organismes internationaux, tels que l'IUPAC. À cette fin, un projet a été déposé auprès de cet organisme. Les résultats issus du projet européen « Métrologie pour la salinité et l'acidification des océans » contribueront à sa réussite. Un des objectifs du projet européen est de déterminer expérimentalement les coefficients moyens d'activité de HCl dans des solutions salines en utilisant la cellule primaire sans jonction (cellule

de Harned). En première approche, l'eau de mer sera simulée par des solutions de NaCl dont la force ionique s'étant de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ à $0,8 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Les valeurs expérimentales obtenues seront comparées à celles calculées avec le modèle de Pitzer. De cette manière, il sera possible de montrer la mise en œuvre du modèle Pitzer permettant d'accéder aux coefficients d'activité d'ions chlorure.

Les étapes suivantes du projet consistent à complexifier davantage la solution saline :

- travailler sur des solutions contenant uniquement les sels chlorures, NaCl, KCl, MgCl_2 et CaCl_2 ;
- étudier l'influence des ions sulfate tout d'abord sur une matrice simple composée que du NaCl et Na_2SO_4 ;
- caractériser l'eau de mer artificielle complète ayant la composition donnée dans le tableau 3.

Pour chacune de ces solutions, un test d'applicabilité du modèle de Pitzer et la détermination des fonctions d'acidité des tampons TRIS-TRIS.HCl seront effectués.

À plus long terme, il faudrait veiller à ce que les pratiques actuelles puissent converger, en élaborant des formules de référence permettant de convertir sans ambiguïté les différentes échelles de pH entre elles. Ces formules devront être accompagnées d'un bilan d'incertitude complet. Cette tâche demande un investissement conséquent, qui dépasse les objectifs actuels du projet, et cet objectif ne pourra être atteint qu'avec une étroite collaboration entre les principaux acteurs du domaine océanographique et des instances météorologiques.

Remerciements

Les auteurs remercient le programme EMRP d'Euramet qui est cofinancé par les Pays participant au programme et par l'Union Européenne.

Références

- [1] DONEY S.C., FABRY V.J., FELY R.A. et KLEYPAS J.A., "Ocean acidification: the other CO₂ problem", *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1**, 2009, 169-192.
- [2] CALDEIRA, K. et WICKETT M.E., "Oceanography: Anthropogenic carbon and ocean pH", *Nature*, **425**, 2003, 365-365.
- [3] LIU X., WANG Z.A., BYRNE R.H., KALTENBACHER E.A. et BERNSTEIN R.E., "Spectrophotometric measurements of pH *in situ*: laboratory and field evaluations of instrumental performance", *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 2006, 5036-5044.
- [4] MARION G.M., MILLERO F.J., CAMOES M.F.C., SPITZER P., FEISTEL R. et CHEN C.-T.A., "pH of seawater", *Marine Chemistry*, **126**, 2011, 89-96.
- [5] DICKSON A.G., "pH scales and proton-transfer reactions in saline media such as seawater", *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 1984, 2299-2308.
- [6] BATES R.G., "Determination of pH: Theory and practice", Ed. John Wiley & Sons, 1973, Chap. 12, pp. 391-428.
- [7] RÉROLLE V.M.C., FLOQUET C.F.A., MOWLEM M.C., BELLERBY R.R.G.J., CONNELLY D.P. et ACHTERBERG E.P., "Seawater-pH measurements for ocean-acidification observations", *Trends Anal. Chem.*, **40**, 2012, 146-157.
- [8] DORE J.E., LUKAS R., SADLER D.W., CHURCH M.J. et KARL D.M., "Physical and biogeochemical modulation of ocean acidification in the central North Pacific", *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **106**, 30, 2009, 12235-12240.
- [9] SPITZER P. et PRATT K.W., "The history and development of a rigorous metrological basis for pH measurements", *J. Solid State Electrochem.*, **15**, 2011, 69-76.
- [10] COVINGTON A.K. et WHITFIELD M., "Recommendations for the determination of pH in sea water and estuarine waters", *Pure Appl. Chem.*, **60**, 6, 1988, 865-870.
- [11] AMINOT A. et KÉROUEL R., « Hydrologie des écosystèmes marins. Paramètres et analyses », Ed. Ifremer, 2004, Chap. III, 41-58.
- [12] TISHCHENKO P.Y., WONG C.C., PAVLOVA G.Yu, JOHNSON W.K., KANG D.-J. et KIM K.-R., "The Measurement of pH Values in Seawater Using a Cell without a Liquid Junction", *Marine Chemistry*, **41**, 6, 2001, 849-859.
- [13] DICKSON A.G., "The measurement of sea water pH", *Marine Chemistry*, **44**, 1993, 131-142.
- [14] MILLERO F.J., "The marine inorganic carbon cycle", *Chem. Rev.*, **107**, 2007, 308-341.
- [15] ZHANG H. et BYRNE R.H., "Spectrophotometric pH measurements of surface seawater at *in situ* conditions: absorbance and protonation behavior of thymol blue", *Marine Chemistry*, **52**, 1996, 17-25.
- [16] HOPKINS A.E., SELL K.S., SOLI A.L. et BYRNE R.H., "In situ spectrophotometric pH measurements: the effect of pressure on thymol blue protonation and absorbance characteristics", *Marine Chemistry*, **71**, 2000, 103-109.
- [17] LIU X., PATSAVAS M.C. et BYRNE R.H., "Purification and characterization of meta-cresol purple for spectrophotometric seawater pH measurements", *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 2011, 4862-4868.
- [18] MOSLEY L.M., HUSHEER S.L.G. et HUNTER K.A., "Spectrophotometric pH measurement in estuaries using thymol blue and m-cresol purple", *Marine Chemistry*, **91**, 2004, 175-186.
- [19] YAO W., LIU X. et BYRNE R.H., "Impurities in indicators used for spectrophotometric seawater pH measurements: Assessment and remedies", *Marine Chemistry*, **107**, 2007, 167-172.
- [20] BUCK R.P. *et al.*, "Measurement of pH. Definition, standards, and procedures", *Pure Appl. Chem.*, **74**, 11, 2002, 2169-2200.
- [21] BATES R. et HETZER H.B., "Dissociation constant of the protonated acid form of 2-amino-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol [TRIS-(Hydroxymethyl)-aminomethane] and related thermodynamic quantities from 0 to 50 °C", *Am. Chem. Soc.*, **65**, 4, 1961, 667-671.

- [22] MILLERO F.J., FEISTEL R., WRIGHT D.G. et MCDUGALL T.J., "The composition of standard seawater and the definition of reference-composition salinity scale", *Deep-Sea Research I*, **55**, 2008, 50-72.
- [23] NEMZER B.V. et DICKSON A.G., "The stability and reproducibility of Tris buffers in synthetic seawater", *Marine Chemistry*, **96**, 2005, 237-242.
- [24] DELVALLS T.A. et DICKSON A., "The pH of buffers based on 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol ('tris') in synthetic sea water", *Deep-Sea Research*, **45**, 1998, 1541-1554.
- [25] MAY P.M., "Improved thermodynamic calculations for concentrated mixed electrolyte systems including ion pairing (or the absence of it)", *Marine Chemistry*, **99**, 1-4, 2002, 62-69.
- [26] PITZER K.S., "Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations", *J. Phys. Chem.*, **77**, 2, 1973, 268-277.
- [27] MILLERO F.J., "The estimation of the pK_{HA}^* of acids in seawater using the Pitzer equations", *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 1983, 2121-2129.
- [28] WATERS J.F. et MILLERO F.J., "The free proton concentration scale for seawater pH", *Marine Chemistry*, **149**, 2013, 8-22.
- [29] CHAMPION R. et RIVIER C., « La métrologie du pH au LNE : état de l'art et perspectives », *Revue française de métrologie*, **5**, 2006, 13-21.

Article reçu le 28 février 2013, version révisée reçue le 15 octobre 2013.