

Commission Protection Cathodique et Revêtements Associés

Recommandations pour la vérification des électrodes de référence

AVERTISSEMENT : La présente recommandation a été établie par consensus par les membres de la commission Protection Cathodique et Revêtements Associés du CEFRACOR. Elle représente l'avis général de la profession et peut donc être à ce titre utilisée comme une base reflétant au mieux l'état de l'art au moment de sa publication. Elle ne saurait néanmoins engager de quelque façon que ce soit le CEFRACOR et les membres de la Commission d'étude qui l'ont établie.

SOMMAIRE

1.	OBJET	1
2.	DOMAINE D'APPLICATION	1
3.	DEFINITIONS ET CLASSEMENT DES ELECTRODES	2
4.	PRINCIPE DE LA VERIFICATION D'UNE ELECTRODE	2
4.1.	Différences de potentiel à prendre en compte entre l'électrode à vérifier et l'électrode (de référence) étalon secondaire	2
4.2.	Influence de la température lors de la vérification	3
4.2.1.	Calcul de la précision de la chaîne de mesure	3
5.	ERREUR MAXIMUM TOLEREE (E.M.T)	4
6.	BANC DE VERIFICATION D'ELECTRODES	4
6.1.	Schémas de principe	4
6.2.	Désignation du matériel	6
6.3.	Conservation de l'électrode étalon secondaire	6
6.4.	Préparation et conservation de la solution de chlorure de potassium saturée	6
6.5.	Mode opératoire de vérification d'une électrode	7
6.5.1.	Vérifications préliminaires	7
6.5.2.	Mode opératoire de vérification	7
6.5.3.	Expression du résultat	7
6.6.	Etiquetage des électrodes	8
7.	MODELE DE CERTIFICATION D'ETALONNAGE DELIVRE PAR UN ORGANISME ACCREDITE	9
8.	CONSTAT DE CONFORMITE D'UNE ELECTRODE CONTROLEE	10
9.	EXEMPLE DE VARIATION DE POTENTIEL D'UNE ELECTRODE CUIVRE/SULFATE DE CUIVRE	11

1. OBJET

Ce mode opératoire décrit l'utilisation du banc de vérification d'électrodes de référence ou de mesure.

2. DOMAINE D'APPLICATION

Il couvre les conditions d'utilisation des bancs de vérification des électrodes utilisées sur le terrain ou au laboratoire d'électrochimie. Il peut être utilisé pour tout type d'électrodes, par exemple : Cuivre/Sulfate de cuivre saturé, (Cu/CuSO₄ saturé), Argent/Chlorure d'argent/Chlorure de potassium saturé (Ag/AgCl/KCl saturé) dite Argent/Chlorure d'Argent saturé, Argent/Chlorure d'argent/eau de mer (ou barreau d'argent chloruré/eau de mer) et Calomel saturé (Hg/Hg₂Cl₂/KCl saturé).

Il est à noter que pour des raisons de respect de l'environnement, l'électrode au calomel n'est utilisée qu'au laboratoire, en raison des risques de casse.

3. DEFINITIONS ET CLASSEMENT DES ELECTRODES

- **Electrode (de référence) étalon primaire** : électrode normale à hydrogène (E.N.H.)
- **Electrode (de référence) étalon secondaire** : électrode de référence utilisée au laboratoire. Elle est utilisée, dans le laboratoire de l'entreprise utilisatrice, pour le contrôle des électrodes de référence de terrain et des électrodes de mesure. Elle est elle-même étalonnée périodiquement par rapport à une E.N.H dans un laboratoire externe accrédité. Une période de validité est proposée par le certificat d'étalonnage. Elle dépend des conditions d'utilisation et de conservation de cette électrode étalon secondaire.
- **Electrode de référence de terrain** : électrode de référence utilisée pour vérifier les électrodes de mesure sur site.¹
- **Electrode de mesure** : électrode de mesure employée sur le terrain ou au laboratoire pour effectuer, à l'aide d'un voltmètre, une mesure de potentiel. Cette électrode peut être une électrode de référence (ex. Cu/CuSO₄ saturé) ou non (ex. barreau Ag/AgCl/eau de mer ou Zn/eau de mer).
- **E.M.T. (Erreur Maximale Tolérée)** : correspond, lors d'une vérification, à l'écart maximal accepté entre le potentiel de l'électrode à vérifier et celui de l'électrode (de référence) étalon secondaire.²

4. PRINCIPE DE LA VERIFICATION D'UNE ELECTRODE

Le principe consiste à mesurer la différence de potentiel entre l'électrode à vérifier et une électrode prise comme référence et appelée "électrode (de référence) étalon secondaire".

L'électrode (de référence) étalon secondaire utilisée est une électrode au calomel saturé de laboratoire. L'électrode Argent/Chlorure d'argent/Chlorure de potassium saturé de laboratoire a, quant à elle, été écartée en raison d'une dérive toujours possible de son potentiel causée par son exposition à la lumière.

4.1. Différences de potentiel à prendre en compte entre l'électrode à vérifier et l'électrode (de référence) étalon secondaire

Le potentiel de l'électrode étalon secondaire au Calomel saturé (E_1) est indiqué sur le certificat d'étalonnage délivré par l'organisme externe accrédité qui s'est chargé de l'étalonnage (voir § 7).

Les potentiels théoriques ou calculés des électrodes Cu/CuSO₄, Ag/AgCl et Calomel sont les suivants :

Type d'électrode	Cu/CuSO ₄ saturé	Ag/AgCl saturé (de laboratoire)	Ag/AgCl /eau de mer	Calomel saturé
Potentiel ^(a) (à 25°C)	+ 316 mV ^(b)	+ 200 mV ^(c)	+ 250 mV ^(c)	+ 242 mV ^(d)

(a) Par rapport à l'électrode de référence Normale à Hydrogène

(b) Valeur théorique calculée

(c) Valeur extraite de la norme NF EN 13509, annexe A

(d) Valeur indiquée sur le certificat d'étalonnage (voir § 7). La valeur théorique calculée est de + 241,5 mV

Pour l'électrode Ag/AgCl/eau de mer la correction de potentiel doit être faite en fonction de la concentration en chlorure.

¹ L'électrode de référence de terrain peut également être utilisée afin d'effectuer des mesures de potentiel sur le terrain lorsqu'une précision supérieure à celle obtenue avec une électrode de mesure est requise. Dans ce cas, elle doit être de nouveau étalonnée avant de servir à nouveau à la vérification.

² La notion d'E.M.T. s'applique également à la vérification, sur le terrain, de l'électrode de mesure par rapport à l'électrode de référence de terrain

La différence de potentiel que l'on doit **théoriquement** lire sur le voltmètre du banc d'étalonnage est donnée par:

$$\Delta E = E_2 - E_1,$$

Avec :

- E_1 : potentiel de l'électrode de référence étalon secondaire
- E_2 : potentiel **théorique** de l'électrode à vérifier.

4.2. Influence de la température lors de la vérification

La correction de température d'une électrode de référence est donnée par:

$$E = E_0 + \frac{dE}{dt}(t - 25)$$

Avec E_0 : potentiel de l'électrode à 25 °C.

Les données concernant le ratio « dE / dt » des électrodes varient en fonction des sources. On peut retenir en première approche les valeurs données dans le tableau suivant, sachant que des données contradictoires existent, qui demandent une prolongation de l'étude de ce sujet :

TYPE D'ELECTRODE	dE / dt , exprimé en « mV / °C »
Calomel saturé	- 0,76
Cuivre / Sulfate de cuivre saturé	+ 0,90
Argent / Chlorure d'argent (KCl saturé)	- 0,65
Argent / Chlorure d'argent/ eau de mer	- 0,33

Nota : Pour information, un pipeline mesuré à -900 mV par rapport à une électrode à Cu-CuSO₄ saturé à 25 °C présentera un potentiel de -909 mV par rapport à cette même électrode si celle-ci est à 35 °C (en supposant la température du pipeline constante).

Application à la vérification d'une électrode Cu/CuSO₄ à partir d'une électrode au calomel saturé

L'électrode étalon secondaire (calomel saturé) et l'électrode Cu/CuSO₄ à vérifier subissent chacune une dérive en cas de variation de la température. Cependant la dérive de l'écart est de l'ordre du millivolt et de ce fait généralement négligée en pratique.

Dans la pratique, s'il n'est pas obligatoire de thermostatier le banc vérification, il est par contre recommandé de porter les électrodes à vérifier à la même température que celui-ci et de noter la température (air ambiant ou solution du bain de contrôle) au moment de la mesure.

4.2.1. *Calcul de la précision de la chaîne de mesure*

La précision de la chaîne de mesure est fonction de :

- la qualité de l'électrode étalon secondaire (calomel saturé) dont le potentiel est donné sur le certificat d'étalonnage (au § 7 à : ± 3 mV)
- la précision du voltmètre utilisé pour la mesure qui est, (c.f. § 6.2), de ±0,1 % plus ±1 digit, soit pour la gamme « ±200 mV » : ((0,1 % x 63,5) + 0,1) = ± 0,16 mV
- l'erreur sur la mesure de température qui est de ±1°C, soit une erreur de ± 0,14 mV

La **précision de la chaîne** de mesures est égale à : 3 + 0,16 + 0,14 = **± 3,3 mV**

5. ERREUR MAXIMUM TOLEREE (E.M.T)

L'Erreur Maximum Tolérée prise en compte pour la vérification d'une électrode est fonction du type d'électrode considérée. Plus cette électrode est classée près de l'électrode étalon secondaire, plus l'E.M.T. est faible.

Dans la pratique, la valeur de l'E.M.T. est fixée par l'utilisateur, selon son retour d'expérience et les procédures écrites qu'il utilise.

L'électrode de mesure utilisée doit avoir une E.M.T. inférieure ou égale à 20 mV après contrôle sur site de l'électrode de mesure par rapport à l'électrode de référence de contrôle.

Pour parvenir à ce résultat, les E.M.T. testées sur le banc de vérification peuvent être les suivantes :

± 5 mV pour l'électrode "de référence de terrain"

± 15 mV pour l'électrode "de mesure"

Il est à noter que :

- l'E.M.T. de l'électrode intègre la précision de l'appareil de mesure,
- pour les mesures de gradient de potentiel, il convient de prendre des électrodes appariées (E.M.T. voisins).

6. BANC DE VERIFICATION D'ELECTRODES

6.1. Schémas de principe

Trois schémas de principe de bancs de vérification sont proposés.

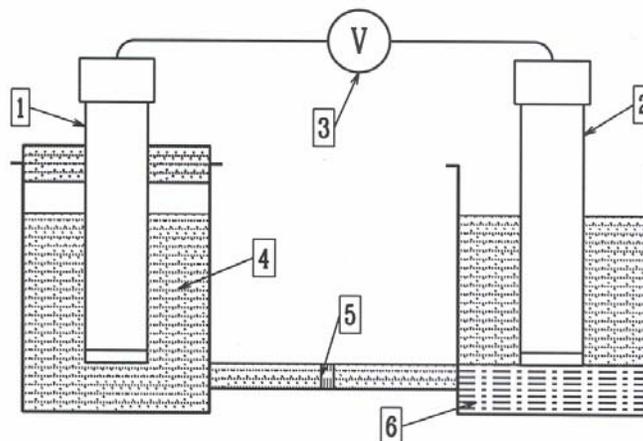


Schéma de principe n° 1

- 1 : Electrode étalon secondaire (calomel saturé), E1
- 2 : Electrode à vérifier, E2,
plongée dans une solution saline (KCl ou CuSO₄ selon le type d'électrode)
- 3 : Voltmètre (position courant continu)
- 4 : Solution de Chlorure de Potassium (KCl) saturée
- 5 : Pont électrolytique avec séparation en verre fritté
- 6 : Eponge

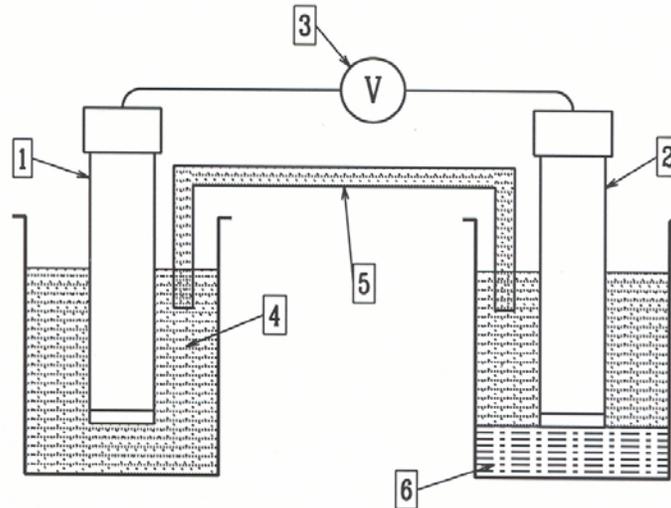


Schéma de principe n° 2

- 1 : Electrode étalon secondaire (calomel saturé), E1
- 2 : Electrode à vérifier, E2
plongée dans une solution saline (KCl ou CuSO_4 selon le type d'électrode)
- 3 : Voltmètre (position courant continu)
- 4 : Solution de Chlorure de Potassium (KCl) saturée
- 5 : Pont électrolytique amovible
- 6 : Eponge

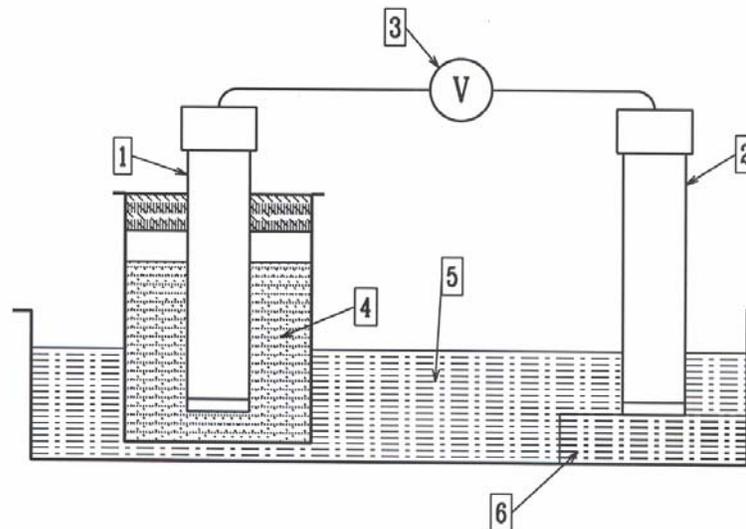


Schéma de principe n° 3

- 1 : Electrode étalon secondaire (calomel saturé), E1
- 2 : Electrode à vérifier, E2
- 3 : Voltmètre (position courant continu)
- 4 : Solution de Chlorure de Potassium (KCl) saturée
- 5 : Solution saline (KCl ou CuSO_4 selon le type d'électrode)
- 6 : Eponge

6.2. Désignation du matériel

- Ensemble de verrerie :

Schéma de principe n° 1

- Il comporte deux bechers raccordés par un pont électrolytique fixe. La séparation des électrolytes de chaque becher est réalisée par un verre fritté de porosité égale à 5.

Schéma de principe n° 2

- Il comporte deux bechers raccordés par un pont électrolytique amovible.

Schéma de principe n° 3

- Il comporte un récipient unique (ex ; cristallisoir). L'électrode de référence étalon secondaire est protégée de la pollution par un pont électrolytique.

- Appareil de mesure :

- Un voltmètre de laboratoire à haute impédance (supérieure à 100 M Ω), est réglé sur la position "VOLT courant continu". Ce voltmètre est étalonné tous les ans par un laboratoire externe accrédité.

- Les caractéristiques suivantes sont fournies à titre d'exemple :

- Positions 0,2 V et 2 V avec une impédance d'entrée supérieure à 10¹² Ω
- Gamme 0 \pm 200,0 mV : résolution 0,1 mV
- Gamme 0 \pm 2,0 V : résolution 1 mV
- Précision : \pm 0,1 % \pm 1 digit s'il s'agit d'un voltmètre numérique

- Electrode étalon secondaire :

- L'électrode au Calomel saturé (Hg/Hg₂Cl₂/KCl saturé) doit être immergée d'au moins 35 millimètres. Cette électrode ne doit jamais être utilisée à d'autres fins que le banc de vérification.

- Câbles de liaison :

- Deux câbles de liaison souples (type HO7VK) avec des connecteurs adaptés sont utilisés pour relier au voltmètre l'électrode de référence étalon secondaire et l'électrode à contrôler.

- Accessoires divers :

- Une éponge naturelle peut être utilisée pour amortir les chocs lors de la manipulation des électrodes à vérifier.
- Il convient d'installer un bouchon sur les récipients pour éviter l'évaporation de l'électrolyte et maintenir les niveaux.

- Thermomètre

- Il convient d'utiliser un thermomètre ayant une précision de lecture de \pm 1°C.

6.3. Conservation de l'électrode étalon secondaire

- Conserver l'électrode étalon secondaire avec la jonction liquide immergée en permanence dans une solution saturée de chlorure de potassium (KCl), s'agissant d'une électrode au calomel saturé.

- Ne jamais stocker l'électrode étalon secondaire à une température supérieure à 40°C, ou inférieure à 10°C. Eviter les variations brutales de température.

- S'assurer de la saturation des solutions de remplissage et de stockage par la présence permanente de quelques cristaux de KCl (dans l'électrode et dans le becher).

- Si nécessaire, ajuster périodiquement le niveau des solutions de remplissage et de conservation.

6.4. Préparation et conservation de la solution de chlorure de potassium saturée

- *Solution de chlorure de potassium saturée (pour 1 litre de solution) :*

- ajouter environ 400 g de chlorure de potassium (qualité "pur") à 1 litre d'eau déminéralisée,
- agiter vigoureusement,
- il est possible de chauffer l'eau (à environ 60°C) pour accélérer la dissolution des cristaux mais, dans ce cas, attendre son refroidissement à température ambiante avant utilisation,

- il doit rester un excès de chlorure de potassium dans la solution, sinon en ajouter 50 g.

• *Conservation de la solution :*

Elle doit être conservée dans un récipient fermé hermétiquement et à l'abri de la lumière. Le récipient doit, en outre, être étiqueté (Nom du produit, concentration, date de préparation).

La durée de conservation maximale de cette solution est d'un an.

6.5. Mode opératoire de vérification d'une électrode

6.5.1. *Vérifications préliminaires*

- *Vérification des solutions salines :*

- Le renouvellement des solutions salines doit être effectué, a minima, à chaque changement d'électrode de référence étalon secondaire, et au minimum une fois par an, ce qui correspond à la durée de conservation de la solution.
De plus, l'électrolyte doit être changé à chaque modification de coloration.

Remarque : Toutes les précautions doivent être prises pour ne pas détériorer l'électrode étalon secondaire pendant l'opération de changement de solution saline.

- *Vérification de la saturation et du niveau de la solution de remplissage (Chlorure de Potassium saturé) de l'électrode -étalon secondaire (calomel saturé) :*

- S'assurer de la saturation de la solution de remplissage par la présence permanente de quelques cristaux de chlorure de potassium saturé (KCl saturé).
- Ajuster périodiquement le niveau de la solution de remplissage de l'électrode avec une solution de chlorure de potassium saturé (KCl saturé).
- S'assurer de l'absence de bulle d'air dans le corps en verre de l'électrode.

6.5.2. *Mode opératoire de vérification*

- Si nécessaire, nettoyer à l'eau claire (eau de ville) et à la brosse l'électrode à vérifier afin de ne pas polluer la solution électrolytique.
 - Raccorder le cordon électrique de l'électrode étalon secondaire au commun du voltmètre.
 - Relier l'électrode à vérifier à la borne positive (rouge) du voltmètre et la placer dans son récipient. Elle doit être immergée d'au moins 35 millimètres.
 - Mettre en marche le voltmètre et le régler sur le mode "Tension Continu".
 - Attendre la stabilisation de l'affichage du voltmètre.
 - Lire la valeur indiquée par le voltmètre et la noter.
- Rincer le bois de l'électrode dans un récipient rempli d'eau déminéralisée.

6.5.3. *Expression du résultat*

Les résultats obtenus sont consignés par écrit sur un certificat de conformité

Il convient d'archiver ce document pendant une durée de deux ans.

6.6. Etiquetage des électrodes

Chaque électrode doit être convenablement étiquetée.

Pour l'électrode "de référence de terrain", l'étiquette suivante est apposée sur l'électrode :

CONTROLE

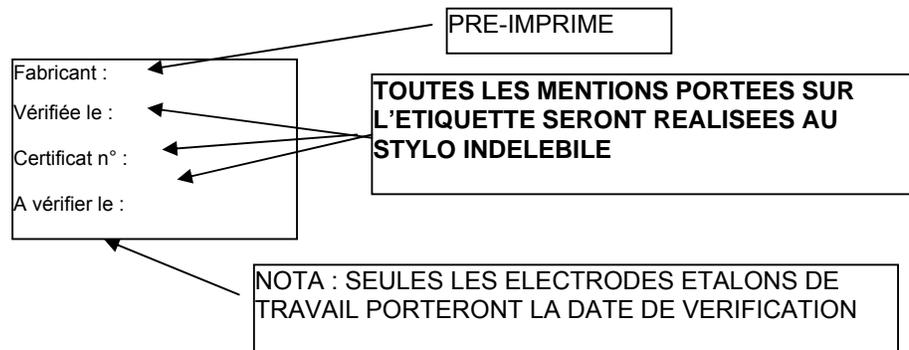
Pour l'électrode "de mesure", l'étiquette suivante peut être apposée sur l'électrode, mais ce n'est pas une obligation :

MESURE

Si l'E.M.T. de l'électrode "de mesure", est supérieur à la valeur attendue, l'étiquette suivante est apposée sur l'électrode :

REFORMEE

L'étiquette suivante est apposée sur les électrodes



Note : La norme de métrologie NF EN ISO 10012 (septembre 2003) impose de sceller l'électrode étalon afin d'éviter son ouverture entre deux contrôles.

L'utilisation d'une étiquette ou système "inviolable" entre le bouchon et le corps de l'électrode est conseillée.

7. MODELE DE CERTIFICATION D'ETALONNAGE DELIVRE PAR UN ORGANISME ACCREDITE

Certificat d'étalonnage	
XG2002-081	
Certificat délivré à :	
Date d'étalonnage :	06 mars 2002
Prochain étalonnage proposé :	Septembre 2002
Electrode de référence type :	TR100 (Electrode calomel, remplissage KCl saturé)
n° de série :	040-11-048
Fabricant :	
Chaîne de raccordement	
Système d'électrode à hydrogène :	
Electrode étalon de travail :	TR100 n° 448-18-022 directement raccordée à l'électrode à hydrogène.
pH-mètre :	LPH530T n° 625R01N001 étalonné électriquement, certificat XS2001-173
Sonde de température :	T201 n° 936-12-049 étalonnée, certificat XS2001-171
Solution de mesure :	Solution saturée de KCl, ref. KS100 lot n° A00361.
Etalonnage	
Potentiel à 25 ± 0.1 °C par rapport à l'électrode à hydrogène :	242.4 ± 3.0 mV (k = 2) hors potentiel de jonction cette incertitude élargie inclut toutes les incertitudes types liées au processus d'étalonnage.
Responsable métrologie :	Signature
Opérateur :	Signature

8. CONSTAT DE CONFORMITE D'UNE ELECTRODE CONTROLEE

Le constat de conformité comprend à minima:

- Identification de l'électrode à vérifier :
 - Numéro d'identification
 - Type d'électrode
 - Constructeur

- Confirmation métrologique interne et de l'électrode étalon secondaire utilisée :
 - Mode opératoire utilisé
 - Date de l'opération de vérification
 - Périodicité de la vérification
 - Température ambiante
 - N° d'identification de l'électrode étalon secondaire
 - N° du certificat de contrôle de l'électrode étalon secondaire
 - Date de l'opération de contrôle de l'électrode étalon secondaire
 - Périodicité de contrôle de l'électrode étalon secondaire

- Jugement de conformité de l'électrode à vérifier :
 - Conforme :
 - OUI
 - NON
 - Valeur mesurée à t°C
 - Valeur corrigée à 25°C
 - Ecart constaté par rapport à la valeur théorique calculée (valeur mesurée – valeur théorique calculée) à 25°C
 - Erreur Maximale Tolérée
 - Précision de la chaîne de mesure
 - Décision :
 - Remise en service
 - Remise en service avec restriction
 - Réparation
 - Déclassée
 - Réformée

- Nom et signature de l'opérateur

9. EXEMPLE DE VARIATION DE POTENTIEL D'UNE ELECTRODE CUIVRE/SULFATE DE CUIVRE

(PAR RAPPORT A L'ELECTRODE DE REFERENCE HYDROGENE) AUX ALENTOURS DE 20°C, SANS CORRECTION DE TEMPERATURE

Courbe de Gauss de la vérification d'électrodes Cu/CuSO4 (94 échantillons)

