



L'ELECTRONIQUE

COMMANDE

LA VIE MODERNE

FASCICULE N° 7 A

# LES pH MÈTRES ÉLECTRONIQUES

## DÉFINITIONS

Les pH-mètres sont des appareils qui permettent de mesurer le pH d'une solution.

Nous ne nous étendrons pas sur ce qu'est le pH, ni sur les lois de l'ionisation des milieux aqueux conduisant à la définition de cet indice. Rappelons seulement que, par définition, le pH d'une solution est égal au logarithme changé de signe de la concentration en grammes par litre d'ions hydrogène libre ( $H^+$ ).

Le pH d'une solution neutre est égal à 7 car l'eau pure, qui est faiblement dissociée, comprend 1 dix-millionième de gramme soit,  $10^{-7}$  g d'ions ( $H^+$ ) par litre et autant d'ions ( $OH^-$ ). Un excès d'ions ( $H^+$ ) lui donnerait un caractère acide ; au contraire, un excès d'ions ( $OH^-$ ) la rendrait alcaline. Le pH inférieur à 7 caractérise l'acidité de pH 7 à pH 0.

Le pH 0 correspond à une concentration unité, c'est-à-dire à un atome gramme d'hydrogène à l'état ionisé, soit un ion ( $H^+$ ) gramme par litre ; c'est l'acidité sensiblement voisine de celle d'une solution normale d'un acide fort. Les pH supérieurs à 7 correspondent à des alcalinités croissantes jusqu'à pH 14. Cet indice correspond à une concentration de un ion ( $OH^-$ ) gramme par litre ; c'est l'alcalinité sensiblement voisine de celle d'une solution normale d'une base plus forte.

On voit combien l'indice pH permet de caractériser facilement la réaction d'un milieu aqueux.

La détermination du pH est nécessaire dans de nombreux domaines et s'applique aux innombrables techniques de la chimie, du laboratoire à l'usine, non seulement dans l'industrie chimique proprement dite, mais encore dans toutes les industries ayant à mettre en œuvre des solutions aqueuses ; que ce soit dans la fabrication des papiers, de la bière, des conserves alimentaires, des produits photographiques, des ciments, dans la préparation des bains de galvanoplastie, des sérums, etc., il existe toujours une valeur optimum du pH conditionnant le rendement et déterminant la qualité finale.

## DÉTERMINATION DU pH

A l'origine le pH se déterminait par la méthode colorimétrique. On sait que cette méthode est basée sur l'utilisation de certaines substances présentant des virages colorés caractéristiques de la concentration en ions ( $H^+$ ). Le type de ces indicateurs colorés est la teinture de tournesol. La chimie de synthèse réalise des indicateurs colorés dont les points de virage s'échelonnent sur toute la gamme des indices pH. La méthode colorimétrique d'un emploi théoriquement très simple est assez imprécise (1), et inutilisable en certaines circonstances, notamment lorsque la coloration propre de la solution ne permet pas d'observations comparatives. On a recours alors à la méthode électrométrique.

### Mesure Electrométrique du pH

On sait que le potentiel que prend une électrode métallique plongeant dans la solution d'un sel du même métal est fonction de la concentration en ions métalliques.

Pratiquement on ne mesure pas des potentiels, mais des différences de potentiel. On plonge donc deux électrodes, une électrode de référence et une électrode de mesure, dans la solution dont on veut déterminer le pH ; des tables ont été dressées qui donnent, pour les diverses tensions mesurées, les valeurs correspondantes du pH. Si le principe de la méthode est très simple, l'application en est délicate ; en effet, les différences de potentiel à mesurer sont faibles (2) et apparaissent aux bornes d'un circuit dont la résistance est de l'ordre de plusieurs dizaines ou centaines de mégohms.

Les appareils de mesure ordinaires sont insensibles aux très faibles courants mis en jeu. Il est nécessaire d'utiliser des appareils très sensibles, d'une manipulation délicate. L'utilisation de tubes électroniques permet, heureusement, une simplification des méthodes électrométriques.

## ÉLECTRODES

Les électrodes de référence ont la propriété d'avoir par rapport à la solution un potentiel bien défini, à une température donnée, indépendamment du pH de la solution à mesurer. Ces électrodes de référence sont en général des électrodes au calomel : elles sont constituées par un fil de platine plongeant dans du mercure recouvert de calomel qui est plongé dans une solution de chlorure de potassium (KCl). Un trou capillaire effectue la jonction liquide entre le calomel et la solution à mesurer.

Il existe par contre plusieurs types d'électrodes de mesure qui sont couramment employés ; le choix dépend de l'ion dont on veut déterminer la concentration.

Si l'on recouvre une lame de platine polie d'un dépôt uniforme de noir de platine saturé d'hydrogène, on a alors réalisé une électrode. Cette dernière étant plongée dans une solution aqueuse il s'établit alors entre elle-même et la solution une force électromotrice qui est fonction de la concentration en  $H^+$  c'est-à-dire du pH. Ces électrodes à hydrogène sont employées dans les laboratoires de recherche et servent à étalonner toutes les autres électrodes, mais leur emploi est très délicat et elles ne se prêtent pas à des mesures industrielles.

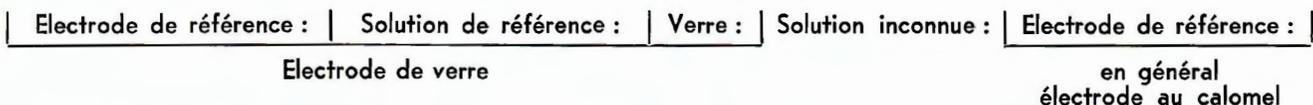
Dans la pratique on utilise, soit les électrodes métalliques pour être utilisées plongées dans des solutions comportant des ions du même métal, soit des électrodes de verre.

---

(1) Le passage visible à l'œil d'une forme colorée à l'autre exige en général un intervalle de l'ordre de 2 unités pH. Les méthodes colorimétriques les plus précises permettent, dans certains cas, d'obtenir une précision de l'ordre de 0,5 unité pH.

(2) Une différence d'une unité pH correspond à 57,1 mV à 15° C.

L'électrode de verre est d'ailleurs la plus employée, car elle semble répondre à tous les besoins et, de plus, elle est d'un emploi et d'un entretien très faciles. Une électrode de verre est en réalité un ensemble complexe comprenant une membrane de verre dont la face extérieure est en contact avec le produit à étudier, une solution interne à pH déterminé et une électrode de référence, intérieure, au calomel. Si on plonge une telle électrode dans une solution à pH inconnu on obtient la chaîne suivante :



La différence de potentiel entre les deux électrodes de référence ne dépend que de l'écart de pH des deux solutions à une constante près, dépendant de la nature du verre et de la façon dont il a été soufflé.

Ces électrodes de verre peuvent avoir des formes très variées, adaptées aux différentes mesures à réaliser. En général la partie terminale sensible au pH est une boule de 5 à 12 mm de diamètre. Quoiqu'elles présentent une résistance interne considérable (de l'ordre de plusieurs centaines de mégohms) les électrodes de verre présentent de nombreux avantages ; elles peuvent être employées dans des milieux très oxydants ou très réducteurs sans inconvénients, ce qui n'est pas le cas pour les électrodes à quinhydrone ou à antimoine. Elles permettent de plus d'opérer sur de faibles quantités de produits et sont utilisables dans toute l'étendue de l'échelle pH.

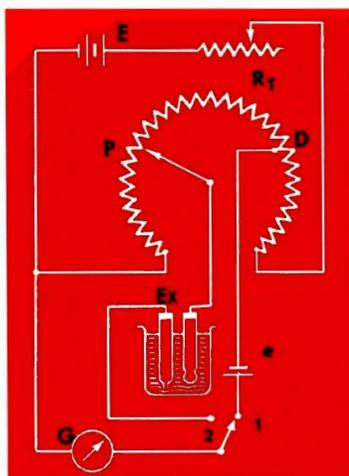


Fig. 1

#### SCHÉMA DE PRINCIPE D'UN APPAREIL A MESURE DE ZÉRO

- E Batterie alimentant le potentiomètre.
- P Potentiomètre gradué en mV et en pH.
- R<sub>T</sub> Rhéostat de tarage du pont.
- E<sub>x</sub> Solution dont on mesure le pH.
- e Elément Weston servant au tarage.  
Pour le tarage le curseur du potentiomètre est amené en D correspondant à 1,018 V et le galvanomètre amené au zéro par le réglage de R<sub>T</sub>.
- I Inverseur : en 1 ; position de tarage.  
» 2 : détermination du pH de la solution.

## MESURE ÉLECTRONIQUE DU pH

Grâce à l'emploi de tubes amplificateurs, il est possible d'utiliser comme appareil de mesure un milliampèremètre à cadre, de sensibilité réduite, c'est-à-dire peu coûteux et peu fragile ; les mesures sont plus faciles, plus rapides, plus précises. On peut affirmer que c'est l'électronique qui a permis l'essor de l'utilisation du pH dans l'industrie. En pratique, on demande aux pH-mètres électroniques de mesurer une différence de potentiel de quelques centaines de millivolts, avec une précision de 0,5 à 1 millivolt, sous un courant pratiquement nul, toujours inférieur à  $10^{-12}$  A. Les pH-mètres électroniques utilisent soit la méthode de zéro, soit la mesure directe.

### Appareils à mesure de zéro

Ces appareils sont basés sur la méthode d'opposition de Poggendorf (fig. 2). La f.e.m. à mesurer est opposée à un potentiel réglable connu fourni par un potentiomètre. Lorsque les différences de potentiel opposées s'équilibrent exactement, le galvanomètre sensible G inséré dans le circuit n'est traversé par aucun courant. La précision de la méthode dépend donc de celle avec laquelle on peut constater que le courant dans le galvanomètre est effectivement nul (fig. 1). L'électronique apporte la solution immédiate : on amplifie le courant d'opposition afin de l'annuler avec plus de précision (fig. 3). Dans un autre montage, dit balistique, le potentiel E<sub>x</sub> à mesurer est appliqué à la grille du tube amplificateur à travers un conducteur C (fig. 4). Un inverseur I, actionné par un bouton poussoir connecte la grille successivement aux électrodes et au potentiomètre de compensation. Chaque impulsion provoque une déviation de l'aiguille du milliampèremètre mesurant le courant d'anode. Par le réglage du potentiomètre de compensation il est possible d'annuler le courant dans le milliampèremètre et il suffit de lire le résultat en millivolts ou en unités pH sur le cadran gradué du potentiomètre P. De nombreuses réalisations

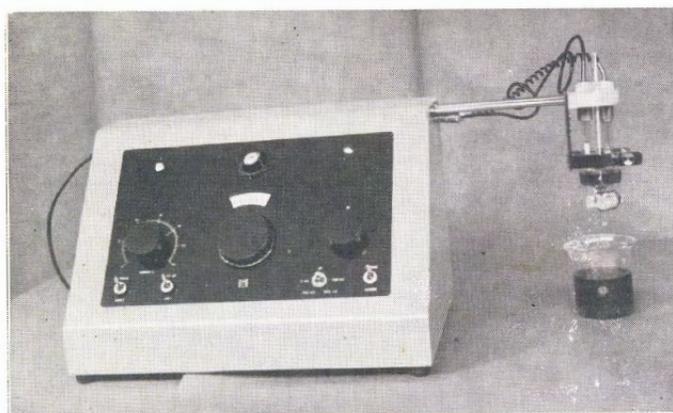


Fig. 2. Potentiomètre enregistreur de pH - MECI

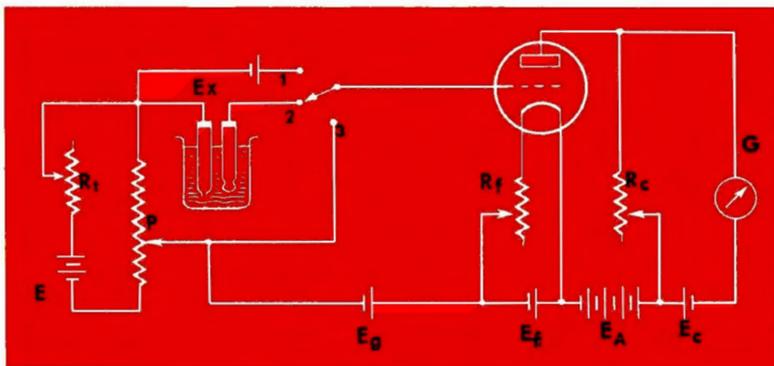


Fig. 3

PRINCIPE DE LA MESURE ÉLECTRONIQUE DU pH

- Ex Solution dont on mesure le pH.
- e Élément Weston servant au tarage.
- P Potentiomètre gradué en mV et en pH.
- R<sub>1</sub> Rhéostat de tarage du pont.
- E Batterie alimentant le potentiomètre.
- E<sub>g</sub> Batterie de polarisation.
- E<sub>f</sub> Batterie de chauffage du filament.
- E<sub>A</sub> Batterie d'anode.
- G Galvanomètre.
- E<sub>c</sub> Batterie annulant le courant anodique dans le galvanomètre G.
- R<sub>c</sub> Réglage de la compensation du courant d'anode, Commutateur : en 1 : tarage du pont avec l'élément e, 2 : détermination du pH de la solution, 3 : réglage du zéro de G.

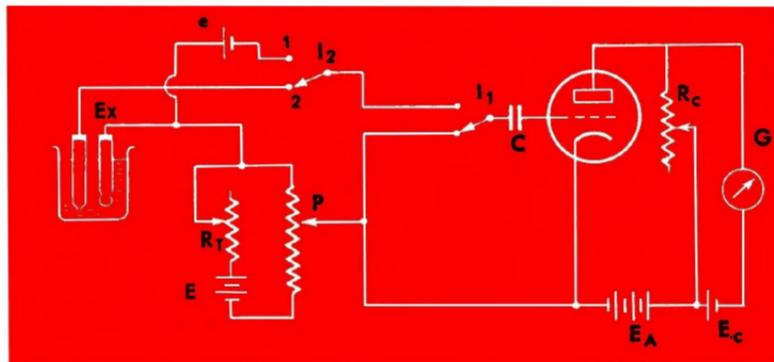


Fig. 4

MONTAGE BALISTIQUE

- Ex Solution dont on mesure le pH.
- e Élément Weston servant au tarage.
- P Potentiomètre gradué en mV et en pH.
- R<sub>1</sub> Rhéostat de tarage du pont.
- E Batterie alimentant le potentiomètre.
- I<sub>1</sub> Inverseur connectant le condensateur C, soit sur la cuve, soit sur le potentiomètre.
- E<sub>A</sub> Batterie d'anode.
- G Galvanomètre.
- E<sub>c</sub> Batterie annulant le courant anodique dans le galvanomètre.
- R<sub>c</sub> Réglage de la compensation du courant d'anode.
- I<sub>2</sub> Commutateur : en 1 : tarage avec l'élément C, 2 : détermination du pH de la solution.

commerciales de pH-mètres à mesure de zéro ont été faites suivant ce principe. Ces appareils ont l'avantage d'être réalisables à l'aide d'éléments robustes et sont d'un réglage aisé et d'une grande stabilité. Leur précision n'est pas affectée par les fluctuations accidentelles des sources d'alimentation.

La plupart de ces pH-mètres possèdent un dispositif accessoire, simple rhéostat en dérivation sur le circuit d'opposition, réalisant automatiquement la correction de température entre 10 et 40° C (zone d'utilisation courante de l'électrode de verre) et même jusqu'à 110° C avec des électrodes de verre spécial.

Appareils à lecture directe

La lecture directe du pH d'une solution sur le cadran d'un appareil de mesure représente le dernier stade du perfectionnement du pH-mètre (fig. 5, 6, 7 et 8). Avec les appareils à lecture directe, il n'est pas nécessaire de chercher un équilibre pour la manœuvre du potentiomètre ; dès la mise en circuit des électrodes on lit la valeur du pH sur le cadran de l'appareil. Ce résultat ne peut être obtenu avec une précision satisfaisante que si le courant anodique du tube varie d'une façon parfaitement linéaire sur toute la course du galvanomètre en fonction de la différence de la différence de potentiel des électrodes appliquée à la grille d'entrée. On utilise en général des montages en pont afin d'éliminer l'influence de la variation accidentelle des sources d'alimentation, mais l'emploi de deux tubes géométriquement semblables montés en pont ne compense pas les causes de perturbations dues aux tubes eux-mêmes, en particulier les variations isothermes de l'émission électronique des filaments. Une solution réside dans l'utilisation d'un tube électromètre double dans lequel des éléments géométriquement identiques sont montés dans la même ampoule et disposés symétriquement en face de l'émetteur d'électrons, filament ou cathode.

D'après ce mode de construction, toute variation isotherme lente ou rapide de l'émission électronique se répercute régulièrement dans les mêmes proportions sur les circuits de chacun des deux éléments électromètres sans déséquilibrer le pont de mesure. La figure 9 donne le schéma de montage en pont de l'électromètre utilisant un galvanomètre sensible. La figure 10 donne un exemple de montage industriel d'un appareil transportable comportant un tube électromètre double suivi d'un étage amplificateur équilibré composé de deux pentodes à pente fixe montées en triode. L'addition de l'étage amplificateur à courant continu permet d'utiliser un galvanomètre peu sensible ou même un simple micro-ampèremètre. Dans un tel montage, convenablement réglé, le courant anodique lu sur le



Fig. 6. pH mètre PARIS-LABO

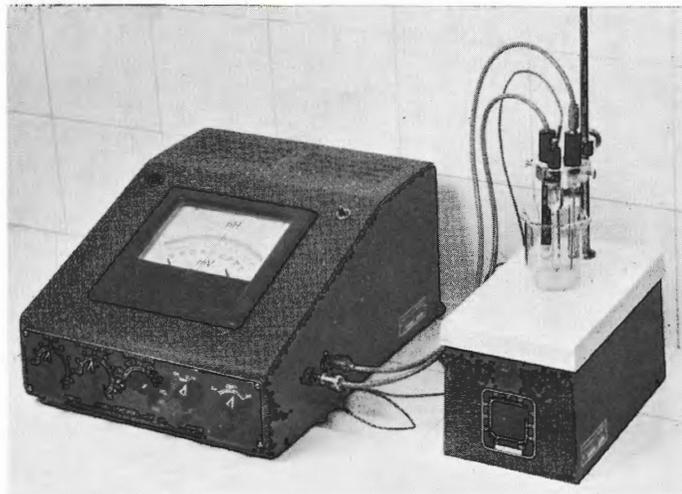


Fig. 5. pH mètre TACUSSEL

microampèremètre peut être considéré comme une fonction linéaire de la tension appliquée aux circuits d'entrée. Il ne reste plus qu'à étalonner le cadran de l'enregistrement des mesures directement en unités pH.

Ces appareils peuvent être alimentés, soit par piles sèches incorporées, soit directement sur le secteur alternatif. Ils doivent dans ce cas comporter naturellement un système stabilisateur de tension.

Le tube électromètre miniature Mazda 6196 (fig. 11) dans lequel les qualités de stabilité et de linéarité ont été portées à leurs extrêmes limites, permet de réaliser des pH-mètres à lecture directe d'une très grande stabilité et convenant aussi bien pour les mesures de laboratoire que pour les mesures industrielles.

Enfin l'électromètre simple subminiature Mazda E5, nouvellement créé (fig. 12), a l'avantage de posséder toutes les qualités de linéarité et de stabilité désirées, et aussi de nécessiter un débit beaucoup plus faible. De plus, grâce à ses très petites dimensions, il peut trouver facilement sa place dans une sonde, ce qui peut permettre de diminuer beaucoup la longueur des connexions entre l'électrode et l'électromètre.

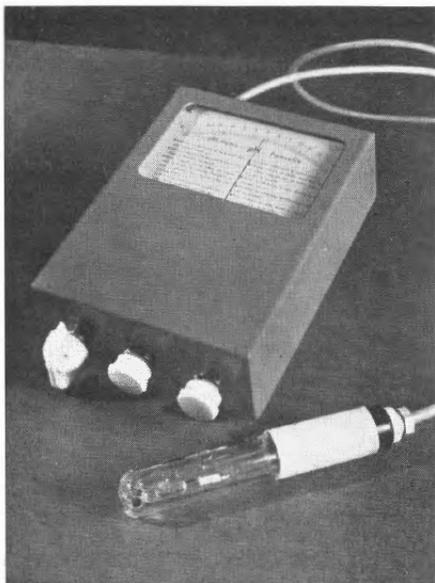


Fig. 8. pH mètre PONSELLE à lecture directe



Fig. 7. pH mètre HEITO à piles à lecture directe

Fig 9

$E_x$  : Solution dont on mesure le pH  
 $R_1$  : 650 ohms  
 $R_2$  : 200 ohms, potentiomètre  
 $R_3$  : 650 ohms  
 $R_4$  : 30 ohms, réglable  
 $R_5$  : 2 000 ohms  
 $R_6$  : 22 000 ohms  
 $R_7$  : 2 000 ohms  
 $R_8$  : 10 000 ohms, potentiomètre  
 $R_9$  : 70 000 ohms  
 $R_{10}$  : 5 000 ohms  
 $R_{11}$  : 5 000 ohms  
 $R_{12}$  : 100 ohms, potentiomètre  
 $R_{13}$  : 15 000 ohms, à ajuster  
 $G$  : galvanomètre sensible

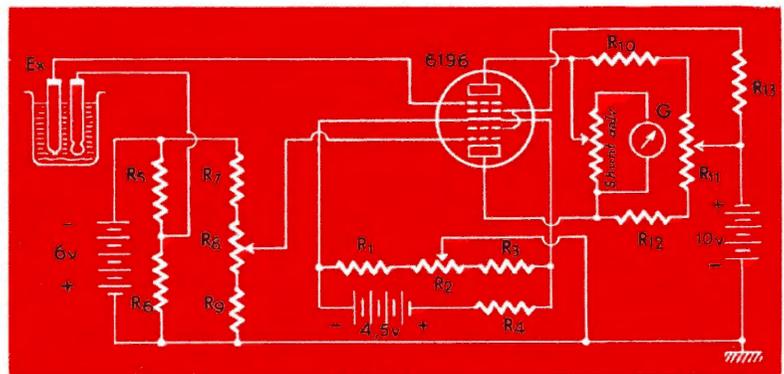


Fig. 10

$R_1$  : 20 ohms                       $R_2$  : 40 ohms  
 $R_3$  : 150 ohms  
 $R_4$  : 300 ohms, potentiomètre (réglage de la polarisation de la grille non isolée)  
 $R_5$  : 450 ohms  
 $R_6$  : 100 ohms, potentiomètre  
 $R_7$  : 300 ohms, potentiomètre  
 $R_8$  : 20 ohms                       $R_9$  : 50 000 ohms  
 $R_{10}$  : 85 000 ohms               $R_{11}$  : 25 000 ohms  
 $R_{12}$  : 110 000 ohms  
 $R_{13}$  : 70 ohms, potentiomètre  
 $R_{14}$  : 50 000 ohms, potentiomètre  
 $R_{15}, R_{16}$  : 50 000 ohms, potentiomètres jumelés (réglage de la polarisation des tubes 1L4)  
 $R_{17}$  : 100 ohms                       $R_{18}$  : 2 200 ohms  
 $R_{19}$  : 2 200 ohms  
 $R_{20}$  : 500 ohms, potentiomètre d'équilibre du pont.  
 $R_{21}$  : 500 ohms potentiomètre  
 $G$  : Micro-ampèremètre à déviation symétrique

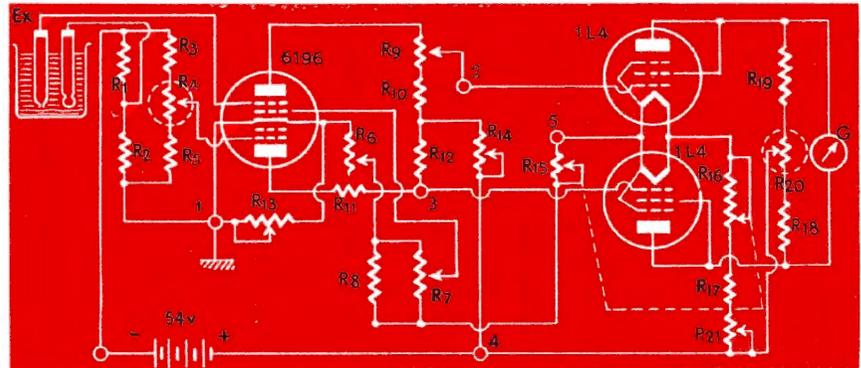


Fig. 11. Tube électromètre double

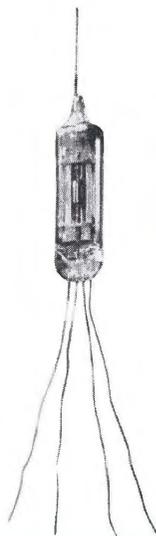


Fig. 12. Tube électromètre subminiature E5

## pH MÈTRE DIFFÉRENTIEL

Un autre type de pH-mètre (fig. 13) qui n'emploie pas d'électromètre et possède des caractéristiques presque analogues aux précédents est fabriqué par la Société Lemouzy. Ce pH-mètre utilise le circuit représenté à la figure n° 14, qui constitue un tripôle (1, 2, 3) dont les trois branches d'impédances différentes sont rigoureusement équilibrées par des tensions en opposition. Ce tripôle possède des caractéristiques très intéressantes : en effet la branche 1-2 présente une très grande résistance ( $10^{14}$  ohms) et la branche 1-3 se comporte comme une résistance nulle (1 et 3 au même potentiel) qui constitue, en fonction de l'intensité, un amplificateur dont le gain peut atteindre  $10^9$  ; enfin la branche de sortie 2-3 se comporte aussi en l'absence de signal comme une résistance nulle aux bornes de laquelle on place un appareil de mesure, un enregistreur ou un relais. Ce montage peut être employé pour la réalisation de nombreux types d'appareils de mesure et de contrôle.

Utilisé en pH-mètre ce montage présente, en plus de sa grande sensibilité, l'avantage de pouvoir opérer les mesures soit en lecture directe d'une seule unité pH sur toute l'étendue de l'échelle en 100 divisions du galvanomètre ou par la méthode de zéro sur l'échelle en 200 divisions du disque d'un potentiomètre de précision.

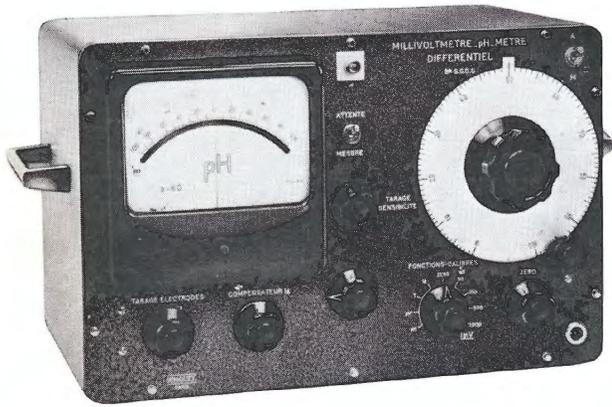


Fig. 13. pH mètre différentiel LEMOUZY

### pH Mètres Enregistreurs

Dans certaines applications industrielles, il est nécessaire non seulement de mesurer d'une façon permanente la valeur du pH, mais encore d'enregistrer ces valeurs.

On réalise maintenant des amplificateurs enregistreurs qui, branchés à la suite du pH-mètre à lecture directe, permettent l'enregistrement du diagramme (fig. 15 et 16).

### pH Mètres Régulateurs

Dans le but d'assurer la constance du pH au cours de l'élaboration en continu d'un produit donné, il est possible de faire commander directement un servo-mécanisme par un pH-mètre. Le servo-mécanisme actionne alors les vannes réglant l'arrivée des solutions. Le dispositif d'un fonctionnement automatique élimine ainsi l'opérateur, tout en assurant une régularité plus grande des produits.

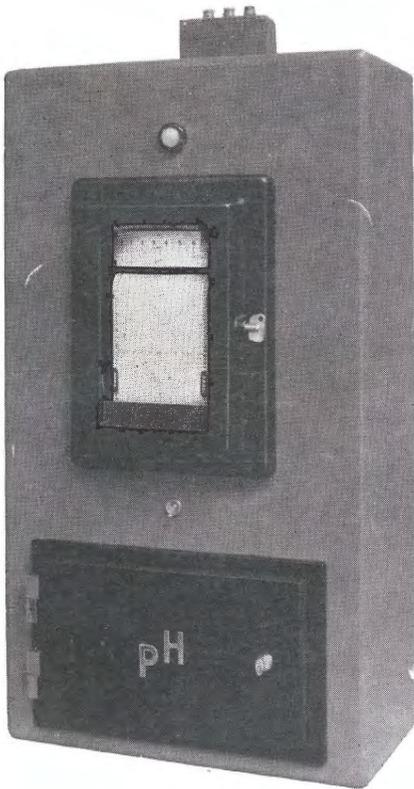


Fig. 15. pH mètre enregistreur HEITO

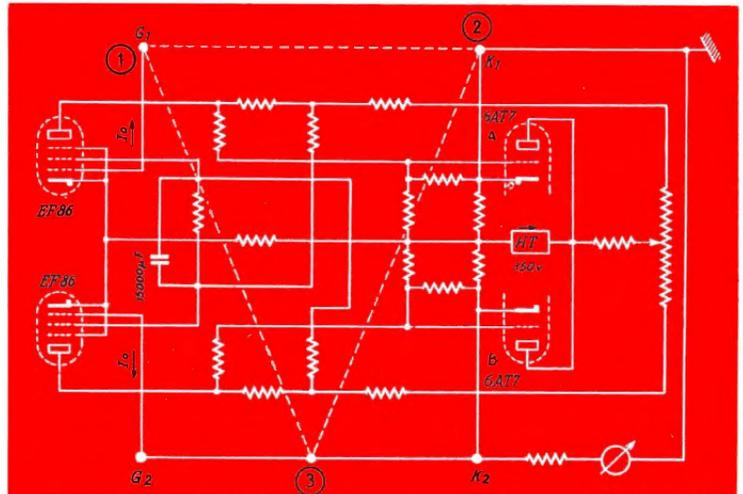


Fig. 14. Schéma de principe du convertisseur d'impédance (Breveté France-Étranger)

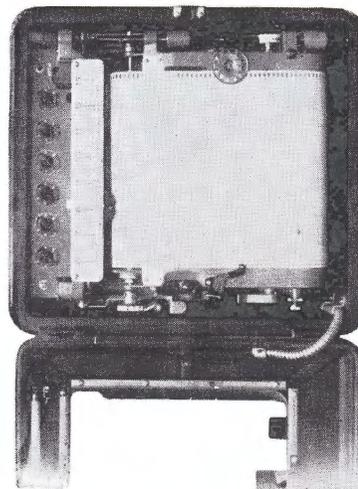


Fig. 16. pH mètre enregistreur MECI

## PRINCIPALES APPLICATIONS DE LA MESURE DU pH DANS LES DOMAINES TECHNIQUES

### Industrie Chimique

Dosages, titrages, conduite d'opérations comme des séparations, stabilisations, condensations, polymérisations, purifications des gaz, fabrication de peintures, vernis, matières colorantes, encres, cirages, savons, produits de beauté, cosmétiques, etc., préparation des colles et gélatines, fabrication des produits de blanchiment.

### Industrie Pharmaceutique

Préparation et stabilisation d'un grand nombre de produits, vaccins, contrôle de l'efficacité des produits, contrôle de la qualité des verres destinés aux ampoules et flacons.

### Industrie Minérale

Flottaison des minerais.

### Géologie

Études sur la formation des roches, prospection pétrolière.

### Galvanoplastie

Amélioration des dépôts électrolytiques et des traitements anodiques des métaux légers.

### Agriculture

Études des réactions des sols, des engrais, conservation des grains et fourrages.

### Industries Alimentaires

Fabrication du chocolat, des conserves de fruits, de légumes, de viandes, de poissons, fabrication des sucres, fabrication des fromages, fabrication de la bière, du cidre, du vin, du vinaigre, des alcools, des jus de fruits.

### Industrie Papetière

Préparation des celluloses et pâtes à papier, contrôle des papiers.

### Industrie Textile

Blanchiment, teinture.

### Physiologie, Biologie, Bactériologie

Examen du sang, des urines, des liquides organiques, études concernant les vitamines, étude de la pigmentation des êtres vivants, étude des actions bactéricides des matières colorantes.

### Industries des Matières Plastiques, des Explosifs, du Caoutchouc

Contrôle des matières premières, contrôle de la stabilité des produits, coagulation et stabilisation du latex, fabrication du caoutchouc synthétique.

### Industries du Cuir

Préparation des tanins, coloration des cuirs.

### Travaux Publics

Correction de la plasticité des terrains. Lutte contre la corrosion : étude de la corrosion des métaux, agressivité des eaux.

## TUBES A UTILISER POUR LA RÉALISATION DES pH MÈTRES

Étant donné l'importance de la mesure du pH dans l'industrie, il est indispensable que les utilisateurs aient une confiance absolue dans les pH-mètres. Ces appareils doivent donc être équipés de tubes offrant la sécurité de fonctionnement la plus élevée : c'est pourquoi les constructeurs de pH-mètres les plus réputés ont adopté les tubes électromètres MAZDA, et les tubes amplificateurs de la série « 5 Étoiles ».

### ADRESSES DES CONSTRUCTEURS DE pH MÈTRES CITÉS DANS CE BULLETIN

TACUSSEL SOLEA, 4, rue Carry, Lyon.

BREWER (pH-mètre Ponselle), 76, boulevard Saint-Germain, Paris (5<sup>e</sup>).

HEITO, 13, rue Augereau, Paris (7<sup>e</sup>).

MECI, 123, boulevard de Grenelle, Paris (15<sup>e</sup>).

PARIS-LABO, 7, rue Cardinal-Lemoine, Paris (5<sup>e</sup>).

# LAMPE MAZDA

COMPAGNIE DES LAMPES

SOCIÉTÉ ANONYME AU CAPITAL DE 13 680 000 N.F.

DÉPARTEMENT TUBES ÉLECTRONIQUES

29, RUE DE LISBONNE - PARIS (VIII<sup>e</sup>)

Tél. : LAB. 72-60 à 68 • Adr. Tél. MAZDALAMP-PARIS • R.C. Seine 55 B 5088