

Mesure de dioxygène dissous à l'aide d'une électrode de Clark

L'électrode de Clark permet de mesurer le dioxygène dissous par ampérométrie. Elle est très utilisée comme capteur à dioxygène dans les installations de génie fermentaire même si les capteurs à fluorescence (fluorophore quenché par le dioxygène) sont de plus en plus populaires.

1. Un peu de chimie redox

Le capteur met en œuvre 2 couples redox : un rapide, le couple AgCl/Ag et un lent, le couple O₂/H₂O.

Le couple AgCl/Ag est utilisé dans une solution chargée en KCl (par exemple ½ saturation, soit environ 175 g/L).

<p>$AgCl_{(solide)} + e / Ag_{(solide)} + Cl^-$ et $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_{(solide\ précipité)}$ $K_s = (Ag^+) (Cl^-)$ soit $[Ag^+] = K_s/[Cl^-]$</p> <p>On aurait pu écrire le demi-couple redox par $Ag^+ + e / Ag$</p>	<p>C'est un couple redox rapide. Cela signifie que quand il va débiter du courant, son potentiel sera proche du potentiel donné par l'équation de Nernst, et ce quelle que soit l'intensité débitée (pas trop élevée tout de même).</p> $E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{activité\ AgCl}{activité\ Ag * activité\ Cl^-} \right) = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1}{[Cl^-]} \right) = E_0 - \frac{RT}{F} \ln ([Cl^-])$ <p>Donc en milieu chargé en KCl, on aura Cl⁻ quasi constant et donc E quasi stable. L'électrode AgCl/Ag fournira un potentiel de référence au système (≈ 0,21 V à 25°C et en KCl 3 mol/kg).</p>
---	--

Le couple O₂/H₂O est mobilisé.

<p>$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2 H_2O$ C'est un couple redox lent.</p>	<p>Si on applique un potentiel suffisamment négatif à ce couple, il va pouvoir réagir dans le sens $O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2 H_2O$</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p>Et, couple redox lent, il va présenter une courbe intensité débitée = f(potentiel appliqué) particulière :</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p>Et on a la relation remarquable au niveau du plateau : intensité = coefficient * [O₂]</p> <p style="text-align: center;"><u>L'intensité électrique débitée est proportionnelle à la concentration en O₂ dissous.</u></p> <p>Relation valable à une température donnée constante.</p>
--	--

2. Construction du capteur

Il découle des éléments ci-dessus une construction d'un capteur à dioxygène dissous selon :

<p>tension de polarisation imposée vers -700 mV au fil de platine par rapport à AgCl/Ag</p> <p>ampèremètre</p> <p>fil Ag</p> <p>fil platine</p> <p>AgCl/Ag</p> <p>KCl 1/2 saturé</p> <p>film de PTFE perméable aux gaz dissous</p>	<p>La spécificité du capteur au dioxygène provient de la membrane de PTFE qui ne laisse diffuser que les gaz. Et seul le dioxygène (pas N₂, pas H₂, pas CO₂, pas Ar qui ne sont pas oxydants) donne une réponse.</p> <p>L'électrode de platine est polarisée vers -600 à -800 mV par rapport à l'électrode de référence AgCl/Ag ce qui permet de travailler au niveau de l'intensité plateau délivrée par la réduction cathodique :</p> $O_2 + 4 H^+ + 4 e \longrightarrow 2 H_2O$ <p>Lors du fonctionnement, l'électrode AgCl/Ag se recouvre d'AgCl (oxydation de l'Ag de l'électrode de référence) : oxydation anodique.</p>
--	--

3. Installation du capteur, étalonnage et entretien

Lors de la mise en place du capteur, il convient de nettoyer le fil de platine et le fil d'Ag à l'aide d'un abrasif doux puis de charger le compartiment en KCl $\frac{1}{2}$ saturé et de placer la membrane PTFE (téflon) de façon à éviter toute bulle d'air.

Il faudra alors mettre en fonction l'électrode sous polarisation -700 mV pendant plusieurs minutes de façon à saturer le compartiment de KCl en Ag⁺/AgCl_s (qui va être créé par l'électrode d'argent), phase indispensable pour que l'électrode de référence Ag/AgCl soit opérationnelle (revoir le premier tableau du paragraphe 1). On dit qu'on « polarise l'électrode ».

Une fois l'électrode « polarisée », il suffit de l'étalonner :

- « Le zéro » avec une solution sans dioxygène. On peut utiliser une solution gazeuse au diazote ou une solution chargée avec un peu de dithionite (le dithionite va réduire tout le dioxygène). Une assez bonne alternative, pour une utilisation avec un fermenteur de laboratoire contenant un milieu autoclavé in situ, consiste à régler le zéro après autoclavage et avant toute aération. En effet, suite à l'autoclavage, le milieu est dépourvu de dioxygène.
- « Le 100% ». En saturant par « bullage » d'air ambiant (à une température et une pression donnée) la solution étudiée.

L'intensité débitée est alors proportionnelle (si la température demeure constante) à la concentration en dioxygène dissous.

Régulièrement, selon les conditions d'utilisation (voir notices fabricant), il faudra nettoyer à l'abrasif doux l'électrode d'argent, changer la membrane, l'électrolyte et polariser à nouveau.

Données de sécurité concernant le dithionite de sodium (sodium hypodisulfite, NaO₂SSO₂Na) :

<p>Sodium hypodisulfite :</p> <p>Masse molaire 174,11 g/mol</p>	<p>Mentions de danger</p> <p>Matière auto-échauffante (Catégorie 1) ; toxicité aiguë Orale (Catégorie 4)</p> <p>H251 Matière auto-échauffante; peut s'enflammer.</p> <p>H302 Nocif en cas d'ingestion.</p> <p>EUH031. Au contact d'un acide, dégage un gaz toxique.</p>	<p>Conseils de prudence</p> <p>P235 + P410 Tenir au frais. Protéger du rayonnement solaire.</p> <p>Remarque : en cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.</p> <p>En cas d'incendie utiliser une poudre chimique anhydre. Ne jamais employer d'eau</p>
---	--	---

Voir aussi les fiches de données de sécurité des revendeurs (via internet).

<http://www.vanwalt.com/pdf/information-sheets/Dissolved-Oxygen-Handbook.pdf>