

METROLOGY OF REFERENCE ELECTRODES

Sylvain FONTAINE^a, Bernard VILADRICH^b

^aGRTgaz, Direction Technique, Pôle Expertise Compiègne, Département Opérationnel Expertise Protection contre la Corrosion, 5 rue Ferdinand de Lesseps, BP 50309, 60203 Compiègne Cedex, France

Tél: +33 3 44 23 41 12 email: sylvain.fontaine@grtgaz.com

^bGRTgaz, Région Val de Seine, 2 rue Pierre Timbaud, 92638 Gennevilliers, France
Tél : + 33 1 40 85 28 66 email: bernard.viladrich@grtgaz.com

RÉSUMÉ

Titre : Proposition d'une méthode de calcul d'écart maximum toléré dans la chaîne de mesure métrologique

GRTgaz a une expérience de près de 15 ans dans le suivi métrologique de ses appareils de mesure en protection cathodique dans le cadre de son système d'assurance qualité. Actuellement, GRTgaz s'appuie sur la norme EN ISO 10012 qui définit le cadre de cohérence du suivi métrologique de ses appareils de mesure.

L'intérêt de ce processus est de pouvoir garantir l'exactitude des mesures faites lors de l'exploitation et de la maintenance des équipements de protection cathodique.

La norme EN 12954 définit les critères de protection cathodique à respecter par des mesures de potentiel faites hors chute ohmique. GRTgaz a donc défini une méthode de calcul pour quantifier l'erreur acceptable faite lors d'une mesure de potentiel hors chute ohmique. Cette erreur a été calculée sur la chaîne métrologique constituée de l'électrode de mesure et du multimètre. Ainsi, les mesures de potentiel faites hors chute ohmique sont exactes à ± 50 mV. Cette valeur est appelée Ecart Maximum Toléré (EMT).

ABSTRACT

Title : Proposed method to define the maximal accepted error made in the metrology line of measurements

GRTgaz has more than 15 years of experience in the monitoring of the metrology of all its measurements devices used in cathodic protection according to its insurance quality management. Nowadays, GRTgaz uses the EN ISO 10012 standard which defines rules to respect for the metrology management of measurement devices.

The process presents the advantage to guarantee the accuracy of measurements made for the operation and the maintenance of cathodic protection equipment.

The EN 12954 standard defines cathodic protection criteria using IR free potential measurements. GRTgaz has consequently defined its calculation method to quantify an acceptable error made during IR free potential measurements. This error has been calculated taking into account the metrology chain composed by the multimeter and the reference electrode. As a consequence, the accuracy of IR free potential measurements has been calculated to ± 50 mV. This value is the so called Maximum Acceptable Error (MAE).

ZUSAMMENFASSUNG

Titel: Vorschlag einer Methode zur Definition des maximal zulässigen Fehlers bei der Metrologie von Messungen

GRTgaz hat mehr als 15 Jahre Erfahrung mit der Kontrolle der Metrologie aller seiner Messgeräte, die entsprechend dem GRTgaz-Qualitätsmanagement beim kathodischen Korrosionsschutz eingesetzt werden. Heute verwendet GRTgaz die Norm EN ISO 10012, die die Anforderungen an das Messmanagement von Messgeräten festlegt.

Der Prozess hat den Vorteil, die Genauigkeit von Messungen zu garantieren, die für den Betrieb und die Wartung von kathodischen Schutzausrüstungen angestellt werden.

Die Norm EN 12954 definiert Kriterien für den kathodischen Korrosionsschutz anhand von IR-freien Potenzialmessungen. Demzufolge hat GRTgaz seine Berechnungsmethode festgelegt, um einen akzeptablen Fehler bei IR-freien Potenzialmessungen zu quantifizieren. Dieser Fehler wurde unter Berücksichtigung der Messkette aus Multimeter und Referenzelektrode berechnet. Dabei wurde die Genauigkeit von IR-freien Potenzialmessungen mit ± 50 mV berechnet. Dieser Wert ist der sogenannte Maximum Acceptable Error (MAE; dt. der maximal zulässige Fehler).

TEXTE COMPLET

1 SYNTHESE

L'évaluation de l'efficacité de la protection cathodique des canalisations en acier enterrées est liée, d'une part à la compétence du personnel, et d'autre part, à la fiabilité des mesures effectuées (technique de mesure) et de la métrologie associée.

Actuellement, cette évaluation est faite lors de relevés ponctuels sur le terrain. Le matériel utilisé est constitué d'un voltmètre électronique avec une impédance de circuit interne connue - en principe suffisamment élevée afin que le courant résultant de la prise de mesure soit très faible - et d'une électrode de référence « portable » adaptée à des usages ponctuels.

Les fournisseurs mettent peu d'informations à disposition sur les performances réelles des électrodes. Les sources de dérives identifiées des potentiels d'électrodes sont l'influence de la température et de la lumière, la diffusion des ions cuivreux vers le milieu de mesure, la pollution de l'électrolyte, les fluctuations saisonnières (cycles humides/secs), sans oublier la fréquence d'utilisation de l'électrode associée à une forte valeur d'impédance du système de mesure de longue durée (enregistreur ou télésurveillance). La qualité de la jonction électrolytique joue aussi un rôle non négligeable, d'autant plus que les fabricants ne donnent pas ou très peu de spécifications techniques sur la nature de la jonction et la taille des pores.

Pour garantir la véracité des mesures de potentiel faites en protection cathodique, il est nécessaire de vérifier périodiquement les appareils de mesure utilisés pour cela : électrode de référence et multimètre. Il est donc impératif de définir un cadre de cohérence de cette vérification afin de pouvoir rattacher les mesures faites par rapport aux étalons nationaux.

L'étude propose de manière transparente des paramètres à considérer pour assurer ce suivi métrologique des multimètres et des électrodes de référence. Elle propose aussi une démarche à suivre pour réaliser les étalonnages et les vérifications métrologiques, termes pas forcément bien compris par les non initiés en métrologie. Enfin, elle définit aussi les limites de cette démarche et des pistes d'actions correctives à initier en cas de dépassement de ces limites.

2 POURQUOI CETTE ETUDE ?

Cette étude a été motivée pour le quatre raisons décrites ci-dessous :

1. GRTgaz et GrDF sont les deux filiales de GFD SUEZ pour le transport et la distribution du gaz en France. Elles sont toutes deux certifiées ISO 9001 pour leurs activités et leurs prestations. Cela signifie que leur organisation est structurée pour **assurer la fiabilité du produit créé**. A cet effet, GRTgaz et GrDF font du suivi métrologique de leurs appareils de protection cathodique depuis près de 15 ans.

2. La réglementation française impose à GRTgaz et GrDF de respecter la norme EN ISO 10012 qui définit le cadre de cohérence du suivi métrologique des appareils de mesure.
3. Le contrôle métrologique des appareils de mesure est un métier à part entière qu'il convient de considérer à sa juste valeur. Il est donc nécessaire de pouvoir évaluer en toute confiance l'exactitude des mesures faites par tout opérateur de protection cathodique, qu'il travaille à GRTgaz ou à GrDF ou bien qu'il fasse partie d'une entreprise prestataire. Le contrôle métrologique constitue un outil pour maîtriser le travail fait par ses opérateurs de protection cathodique ou bien par des prestataires.
4. Enfin, pour écrire une norme sur le suivi des appareils de mesure en protection cathodique, il est nécessaire d'avoir son propre retour d'expérience pour partager les pratiques différentes et améliorer les pratiques individuelles. Il est donc nécessaire d'être capable de montrer que ce suivi métrologique est nécessaire et bénéfique.

3 POTENTIEL D'ÉLECTRODE

Une « bonne » électrode de référence est, par définition, une « jonction » entre un barreau métallique et un électrolyte dont le potentiel interfacial, encore appelé potentiel d'électrode, c'est-à-dire la différence de potentiel entre le barreau métallique et le milieu électrolytique dans lequel est immergé ce barreau, est « stable ». Cela signifie qu'elle est à la fois peu sensible au (faible) courant débité à travers l'électrode comme conséquence de la prise de mesure de potentiel, peu variable en fonction des conditions du milieu dans lequel l'électrode est mise en œuvre (température et nature de l'électrolyte dans lequel les mesures sont effectuées), et enfin faiblement affectée par différents phénomènes possibles de vieillissement de ses composants.

Le potentiel d'une électrode de référence est fonction, entre autre, du type de jonction, de la nature du métal de l'électrode, de la nature et de la concentration de l'ion métallique impliqué dans le potentiel d'électrode.

Le fait que l'électrolyte soit sous forme de gel ou sous forme liquide n'a en principe pas d'influence sur le potentiel de référence, pourvu que la concentration des ions métalliques à la surface des électrodes soit la même dans les deux types de milieu. Les potentiels théoriques ou calculés d'électrodes de références Cu/CuSO₄ et Calomel sont donnés dans le Tableau 1. Ces potentiels sont donnés par rapport à l'électrode de référence Normale à Hydrogène (ENH) qui constitue l'étalon de référence nationale.

Tableau 1. Potentiels théoriques ou calculés des principales électrodes de référence rapport à l'électrode de référence Normale à Hydrogène à 25°C

Source	Potentiel par type d'électrode (mV)	
	Cu/CuSO ₄ saturé	Calomel saturé
[Document 1]	+316 (a)	+242 (b)
[Document 2]	+318	/
[Document 3]	+320	+240
[Document 4]	+318	+244
[Document 5]	+316	+241
[Document 6]	+300	+241,5
[Document 7]	+197	/
[Document 8]	+318	/
[Document 9]	+316	+241,5

(a) Valeur théorique calculée.

(b) Valeur indiquée sur le certificat d'étalonnage (voir § 7 et annexe 2 du [Document 1]). La valeur théorique calculée est de +241,5 mV.

Les valeurs du [Document 1] de +316 mV pour l'électrode au Cu/CuSO₄ et de +242 mV pour l'électrode au calomel ont été retenues pour l'étude comme valeurs théoriques reconnues. Il est à noter que la valeur de +316 mV a été confirmée par le traçage d'une courbe de Gauss sur plus de 200 contrôles d'électrode : la courbe était centrée sur +315 mV.

4 LES SOURCES DE DERIVE DES ELECTRODES

Dans l'idéal, une électrode de référence doit posséder un potentiel (rapporté à l'électrode standard à hydrogène) :

- ne dérivant pas ou très peu dans le temps même s'il y passe de faibles courants,
- connu avec précision,
- indépendant de la nature et de la composition du milieu de mesure.

La température, la lumière, la composition chimique de l'électrolyte dans lequel l'électrode métallique est plongée (évolution de sa concentration initiale et sa pollution), le vieillissement des différentes composantes de l'électrode sont des paramètres connus [Document 10] pour influencer le potentiel des électrodes de référence. Mais il faut aussi prendre en compte les variations de cycles successifs humides et secs et l'influence du courant de mesure.

Seul l'effet de la température est développé dans ce document. La température a un effet direct et un effet indirect sur le potentiel d'électrode. L'effet direct est une variation linéaire du potentiel avec la température. Cette variation linéaire provient directement du fait que le potentiel d'électrode, qui est théoriquement très proche du

potentiel réversible d'équilibre entre le métal et l'ion métallique en jeu dans l'électrode, est linéairement dépendant de la température par la loi dite de Nernst, soit :

$$E_{Ox/Red/ESH} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{[a_{Ox}]^\lambda}{[a_{Red}]^\delta} \right\}$$

Si l'espèce réduite est métallique ou gazeux, alors $[a_{Red}]^\delta = 1$. On peut alors aussi écrire :

$$E_{electrode} \approx E_{rev} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln [a_{M^{z+}}]$$

Le coefficient de variation dû à l'effet direct de la température s'exprime donc théoriquement par :

$$\frac{dE}{dT} = \frac{dE}{dt} = \frac{R}{nF} \ln [a_{M^{z+}}]$$

La correction de température d'une électrode de référence est donnée par [Document 1] :

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

Les données concernant le ratio « dE / dt » des électrodes varient en fonction des sources (cf. tableau 2).

Tableau 2. Coefficients correctifs des potentiels des électrodes de référence en fonction de la température

Source	dE / dt par type d'électrode (mV/°C)	
	Cu/CuSO ₄ saturé	Calomel saturé
[Document 1]	+0,90	-0,76
[Document 2]	+0,90	+0,22
[Document 3]	+0,97	+0,65
[Document 4]	/	-0,65
[Document 5]	+0,90	/
[Document 6]	/	-0,75
[Document 9]	+0,7	-0,66

La non prise en compte, par l'opérateur, de ces coefficients correctifs conduit à des erreurs de mesures des potentiels. Par exemple, 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).

L'effet indirect de la température porte sur une variation du produit de solubilité, c'est-à-dire de la quantité de sel pouvant être dissous dans une solution saturée lorsque la température varie. La variation de la concentration en sel dissous va modifier le potentiel de l'électrode en vertu de la loi de Nernst citée ci-dessus.

Les valeurs retenues par l'étude faite sont celles donnés par le [Document 1] :

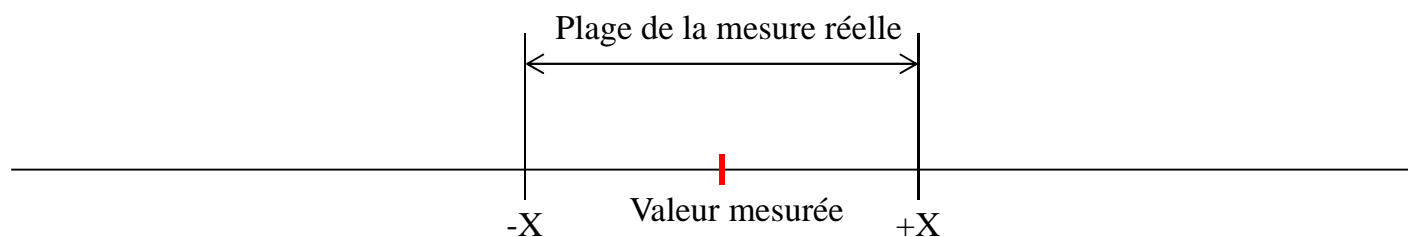
- Pour l'électrode au Cu/CuSO₄, la valeur +0,90 est celle qui est la plus citée ; elle été retenue pour l'étude,
- Pour l'électrode au calomel, la valeur de -0,76 est celle qui est la plus élevée en valeur absolue ; elle été retenue pour l'étude.

5 CRITERE THEORIQUE DE PROTECTION CATHODIQUE - EMT - INCERTITUDE

Le critère théorique de protection cathodique défini dans la norme EN 12954 est en base de -850 mV. Cette norme définit suivant la nature du sol d'autres valeurs pour ce critère : -750 mV, -650 mV ou -950 mV.

GRTgaz et GrDF arrêtent **un critère pratique de -900 mV** pour le critère de base. Cela signifie que **l'EMT pour la chaîne métrologique est de ±50 mV**. Cet EMT correspond à une incertitude que l'on s'accorde sur la mesure effectuée (= la totalité de la chaîne de mesure : multimètres + électrodes de mesure).

De fait, pour les autres critères de la norme EN 12954, l'EMT sera aussi de **±50 mV**. C'est la première valeur à retenir comme **première donnée d'entrée**.



Les mesures de protection cathodique sont influencées par divers facteurs en termes de fiabilité. Ces facteurs d'influence ont pour origine soit les appareils de mesure utilisés, soit la façon de faire la mesure.

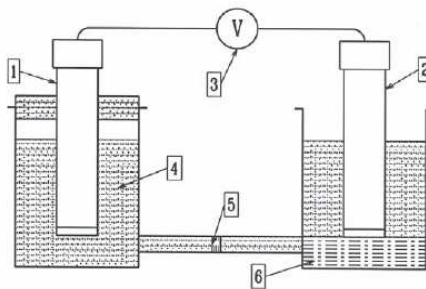
Les erreurs de mesures dues aux facteurs influençant les appareils de mesure sont facilement calculables et font l'objet du présent document. Celles dues aux facteurs influençant la façon de faire la mesure ne sont pas calculables. Elles sont donc exclues du présent document. Elles sont intégrées dans les procédures et le savoir-faire de l'agent PC pour les minimiser au mieux. Citons, par exemple, comme facteurs externes à la mesure, la résistivité du sol, la position d'une électrode de mesure, l'influence de l'opérateur lors de la lecture d'une mesure, ...

A GRTgaz comme à GrDF, plusieurs électrodes de mesure sont utilisées pour assurer le suivi métrologique :

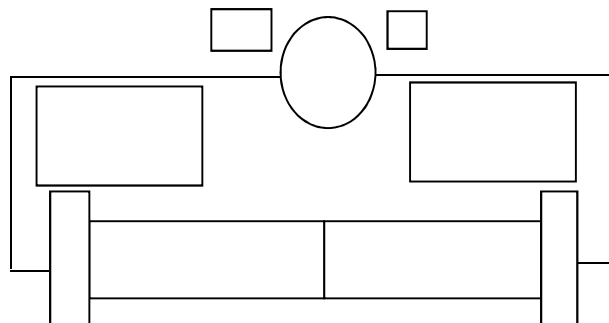
- Une électrode de mesure (E_3) : celle utilisée par l'opérateur de protection cathodique pour réaliser ses mesures sur site,
- Une électrode de référence terrain (E_2) : celle conservée au bureau (à l'abri de la lumière) et utilisée par l'opérateur de protection cathodique pour étalonner et vérifier son électrode de mesure (E_3),
- Une électrode étalon de laboratoire (E_1) : celle conservée en laboratoire et utilisée par l'opérateur de protection cathodique pour étalonner et vérifier son électrode de référence terrain (E_2). Cette électrode est au calomel,
- L'électrode standard à hydrogène dite électrode étalon primaire : c'est l'électrode de étalon national. Il peut éventuellement y avoir une électrode étalon secondaire entre l'électrode standard à hydrogène et l'électrode étalon de laboratoire ; mais nous n'en tiendrons pas compte.

A GRT gaz comme à GrDF, l'EMT sur :

- L'électrode (E_3) lors de son contrôle par rapport à (E_2) a été fixé à **± 20 mV**. C'est la **seconde donnée d'entrée**. Ce contrôle est fait une fois par an selon le [Document 1] avec une solution de KCl et CuSO_4 saturé et un pont électrolytique :

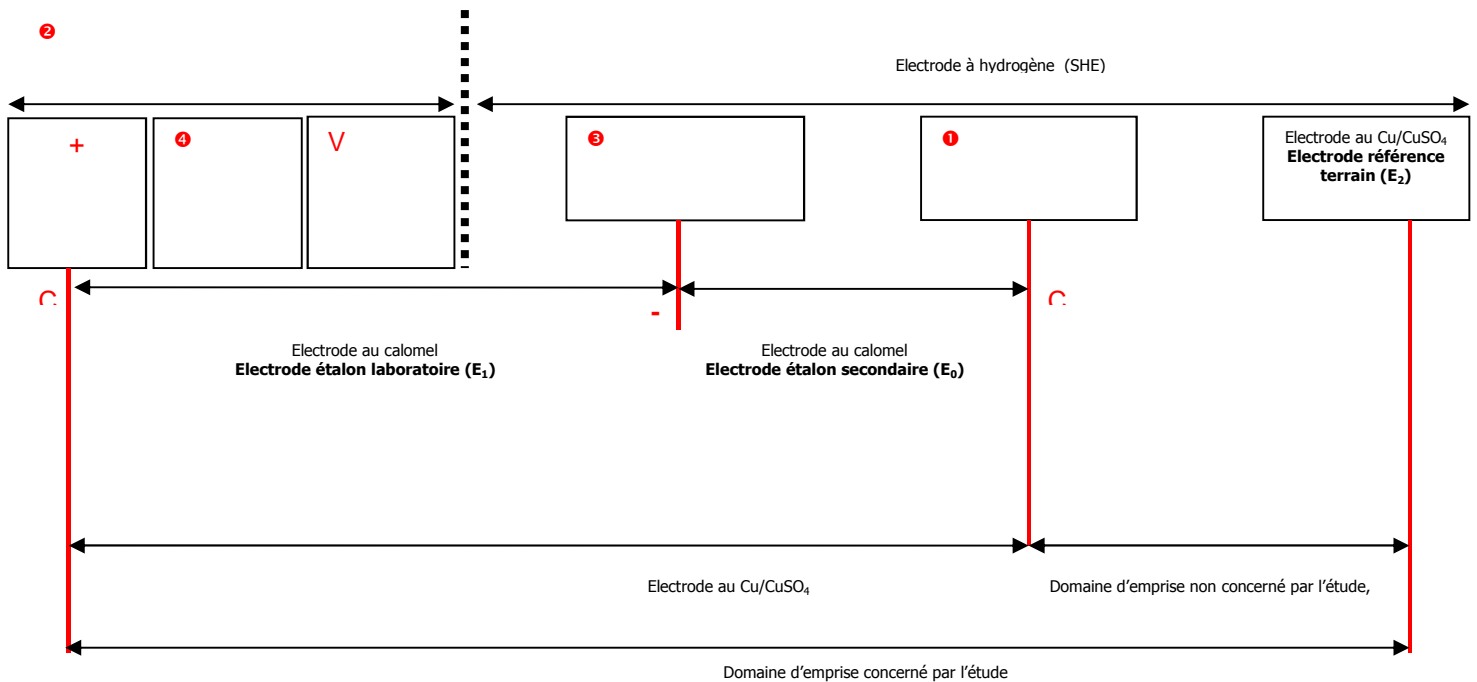


- L'électrode (E_2) lors de son contrôle par rapport à (E_1) a été fixé à **± 10 mV**. C'est la **troisième donnée d'entrée**. Ce contrôle est fait tous les deux mois par les opérateurs de protection cathodique, poreux contre poreux :



On peut alors établir l'ensemble de la chaîne de mesure selon le schéma n°1.

Schéma n°1. Ensemble de la chaîne de mesure



Le but de l'étude est de montrer que, lors d'une mesure de potentiel faite, la valeur de potentiel mesurée sur site est vrai ± 50 mV et que l'on peut la ramener à l'électrode standard à hydrogène. Il faut donc quantifier toutes les erreurs cumulées lors des différentes étapes de contrôle métrologique, en additionnant ces erreurs de mesure, ce qui revient à définir à chaque étape l'incertitude cumulée.

D'après la loi de propagation des incertitudes, l'incertitude type sur chaque appareil de mesure (électrode et multimètre) constituant la chaîne de mesure est déterminée à partir de la somme quadratique suivante :

$$u_{\text{chaîne}}^2 = u_{\text{électrode}}^2 + u_{\text{multimètre}}^2$$

avec :

$u_{\text{chaîne}} = \pm 50$ mV → EMT retenue pour la chaîne de mesure de potentiel sur le terrain, en tenant compte de toutes les incertitudes de mesures,

$u_{\text{électrode}} = \pm X$ mV → incertitude « totale » de l'électrode de terrain (E_3) retenue comme EMT lors d'une mesure de potentiel, en tenant compte de toutes les incertitudes de mesures : valeur à définir par l'étude,

$u_{\text{refE2}} = \pm 10$ mV → EMT retenue lors de la mesure entre l'électrode (E_2) et l'électrode (E_1), en tenant compte de toutes les incertitudes de mesures,

$u_{\text{multimètre}} = \pm Y$ mV → incertitude « totale » du multimètre de terrain retenue comme EMT lors d'une mesure de potentiel, en tenant compte de toutes les incertitudes de mesures : valeur à définir par l'étude.

En s'appuyant sur les règles de la métrologie, il faut identifier, pour chaque étape de cumul d'incertitude de mesure, l'ensemble des incertitudes élémentaires de mesure « u », ainsi que leur type (élargie ou quadratique).

L'étude a identifié :

- pour une électrode de mesure :
 - o incertitude d'étalonnage,
 - o incertitude de dérive dans le temps,
 - o coefficient d'élargissement $k = 2$,
- pour un multimètre :
 - o incertitude d'étalonnage,
 - o incertitude de dérive dans le temps,
 - o incertitude de résolution
 - o coefficient d'élargissement $k = 2$.

Certaines incertitudes sont à estimer (sur la base de l'expérience de l'utilisateur de l'appareil de mesure et du métrologue) ou à rechercher dans les caractéristiques des appareils de mesure (cas d'incertitude donnée par un étalonnage d'une électrode ou d'une incertitude de résolution d'un multimètre).

Le présent document ne détaille pas les calculs effectués, étant donné qu'ils sont longs et fastidieux à exposer, et ne présentent pas d'intérêt majeur pour ledit document.

Les étapes de cumul d'incertitudes de mesure identifiées sont les suivantes :

- Contrôle de (E_2) par rapport à (E_1),
- Contrôle de (E_3) par rapport à (E_2),
- Mesure sur site avec (E_3) et le multimètre.

Pour commencer les calculs, on peut arbitrairement fixer une valeur pour $u_{\text{multimètre}}$, puis en déduire celle correspondante à $u_{\text{électrode}}$. Mais les deux valeurs à fixer doivent être réalistes : pour le multimètre, il faut que l'EMT du multimètre choisi puisse respecter $u_{\text{multimètre}}$ par rapport à la gamme de potentiel mesuré.

La gamme de potentiel mesuré correspondant à celle définie dans le tableau 1 de la norme EN 12954 : il s'agit des critères de protection définis en la norme EN 12954. Pour GRTgaz et GrDF, il a été décidé que cette gamme soit être de -0,85 V à -1 V.

De fait, il a été possible de définir par calculs itératifs, en fixant une première valeur pour $u_{\text{multimètre}}$, que :

- $u_{\text{électrode}} = \pm 46,6 \text{ mV}$ (en tenant compte de toutes les incertitudes de mesures),
- $u_{\text{multimètre}} = \pm 18 \text{ mV}$ (en tenant compte de toutes les incertitudes de mesures).

L'étude a aussi montré qu'il était possible d'avoir une souplesse plus grande dans certaines EMT :

- l'EMT de (E_2) par rapport à (E_1) pouvait être étendue à $\pm 17 \text{ mV}$ (au lieu de $\pm 10 \text{ mV}$),
- l'EMT de (E_3) par rapport à (E_2) pouvait être étendue à $\pm 31 \text{ mV}$ (au lieu de $\pm 20 \text{ mV}$).

Pour correspondre à la réalité des contraintes sur site, l'étude a également pris en compte une plage de température pour l'utilisation des électrodes sur site (E_3). Elle a été définie à $[0^\circ\text{C} ; +45^\circ\text{C}]$.

6 LIMITES DE L'ETUDE – SUITE A DONNER

La méthode présentée comporte toutefois certaines limites :

- Limites connues :
 - o Plage de température de réalisation des campagnes de mesure,
 - o Périodicité des étalonnages et vérifications des multimètres et électrodes,
 - o Exigence d'avoir les électrodes et bains à même température lors des contrôles, ...
- Limites inconnues :
 - o Répétabilité des mesures non prise en compte,
 - o Propreté du matériel lors de contrôles : poreux des électrodes, solutions, fritté du pont électrolytique, récipients,
 - o Intimité du contact entre électrodes (E_2) et (E_3),
 - o Fabrication des électrodes : pureté du barreau de cuivre, pureté de la solution CuSO_4 , H_2O ,
 - o Erreur supplémentaire d.c. due à la réjection alternative en mode série,
 - o Utilisation de deux électrodes (E_2) et (E_3) dans la chaîne métrologique : cumul d'incertitude, mais certainement une meilleure maîtrise de la pollution des électrodes lors de mesures.

Bien que ces limites n'aient pas été prises en compte lors de l'étude, la méthode proposée constitue déjà en soit une amélioration quant à la dérive potentielle des électrodes de mesure Cu/CuSO_4 saturées.

BIBLIOGRAPHIE :

[Document 1] Recommandation CEFACOR PCRA 005 – Mars 2006 – Rév. 0

[Document 2] "The electrochemistry and characteristics of embeddable reference electrodes for concrete" – European Federation of Corrosion Publications – Number 43 – Roar MYRDAL – Woodhead Publishing in Materials (Tableau 2.1)

[Document 3] "Handbook of cathodic corrosion protection" – Theory and practice of electrochemical protection process – Third edition – W. von BAECKMANN, W. SCHWENK, and W. PRINZ, Editors (§ 3.1)

[Document 4] Cathodic protection – Luciano LAZZARI & Pietrio PEDEFERRI – Polipress (§ 6.2.3)

[Document 5] Guide EXERA – Commission AEI. « Principes généraux de l'électrochimie – Les mesures et leur utilisation » (Chap. 4 - § 2.2.7)

[Document 6] « Leçons en corrosion électrochimique » par Marcel POURBAIX – Cebelcor Bruxelles – Deuxième édition entièrement refondue (1975) (§ 4.6.10.1)

[Document 7] Site internet <http://www.scribd.com/doc/43333633/Theorie-Electrode>

[Document 8] Site internet <http://www.corrosion-doctors.org/Corrosion-Thermodynamics/Reference-Half-Cells.htm>

[Document 9] « Corrosion et Protection » par H. UHLIG – Dunod Paris – Edition de 1970 (§ 3.10)

[Document 10] ANSUINI F. J., DIMOND J. R., « Factors affecting the accuracy of reference electrodes », Cathodic & anodic protection, Materials Performance, vol. 33, n°11, p.14, novembre 1994

FULL TEXT

1. SYNTHESIS

Cathodic protection effectiveness assessment of buried steel pipelines is linked, on one hand to the personnel competence, and on the other hand to the reliability of conducted measures (measurement of techniques) and as well as metrology.

At the moment, this assessment is carried out during measurements on the field. The devices we use is made of an electronic voltmeter with a known internal impedance – which is in principle high enough in order to reduce the measuring current as much as possible – and with a portable reference electrode adapted to punctual uses.

Suppliers only give very little information on the real performances of the electrode. The sources of identified drifts of electrode potentials are provoked by:

- temperature and light,
- diffusion of copper ions towards the place of the measurement,
- electrolyte pollution,
- seasonal fluctuations (wet/dry cycles),
- the frequency of using the electrode in a high impedance measuring circuit for a long period of records (data logger or remote monitoring).

The quality of the electrolytic junction is also of importance, as suppliers do not give much information on the nature of the junction and the size of the pores.

To warranty the truth of potentials measurements carried out in cathodic protection, we have to check the measurement devices from time to time: reference electrode and multimeter. It is necessary to define a coherent frame for this checking in order to refer measurements to national standards.

This study clearly proposes parameters to consider in order to ensure the metrologic follow up of multimeters and reference electrodes. It also proposes a frame to carry out standards and metrological checkings. Both terms are not always understood by people who are not accustomed to metrology. Finally this study also defines the limits of this work and proposes solutions when these limits are overestimated.

2. ORIGIN OF THIS STUDY

This study has been carried out by the four reasons quoted below:

- GRTgaz and GrDF are two GDF SUEZ subsidiaries for respectively transportation and distribution of gas in France. They are both ISO 9001 certified for their activities and services. This means their organisation is structured to **ensure the reliability of the created product**. This is the reason why GRTgaz and GrDF have been carrying out a metrological follow up of their cathodic protection devices for more than 15 years.
- The French regulation imposes GRTgaz and GrDF to respect the EN ISO 10012 standard which defines the coherence frame for the metrological follow up of measurement devices.

- The follow up of metrological device is a job in itself; it should be considered as well. It necessary to evaluate the reliability and the accuracy of the measurements made by all the operator of cathodic protection, whatever company they work for (GRTgaz, GrDF or service company). The metrological checking constitutes a tool to ensure the reliability of the cathodic protection measurements made in the field by CP operators.
- Finally, to write a standard about the follow up of the measurement device in cathodic protection, we need to have our own feed back to share experiences in order to improve individual practices and their differences. The metrological follow up is mandatory and beneficial to the frame.

3. ELECTRODE POTENTIAL

A reliable reference electrode is made of a “junction” between a metallic stick and an electrolyte. Its interfacial potential (also called electrode potential), this is to say the difference of potential between the metallic stick and the electrolyte in which it is immersed, is “stable”. This means it is both not so sensitive to the (low) current measurement during potential measurement and to the different phenomena which could accelerate its ageing. It is also quite stable independently to the medium the electrode is placed (temperature and type of electrode).

The potential of a reference electrode depends on the type of junction, the nature of the metallic stick, and the nature and concentration of the corresponding metallic ion.

Whatever the electrolyte inside the electrode is liquid or jellified has not a major influence on the reference potential, provided that the concentration of the metallic ions on the surface of the electrode is the same on two type of mediums. Theoretical potential reference electrodes for Cu/CuSO₄ and calomel are given in Table 1. These potentials are given, regarding the NHE which constitutes the national standard.

Table 1. Theoretical or calculated potentials of main reference electrodes Regarding the NHE à 25°C

Source	Potential reference elctrode (mV)	
	Saturated Cu/CuSO ₄	Saturated calomel electrode
[Document 1]	+316 (a)	+242 (b)
[Document 2]	+318	/
[Document 3]	+320	+240
[Document 4]	+318	+244
[Document 5]	+316	+241
[Document 6]	+300	+241,5
[Document 7]	+197	/
[Document 8]	+318	/
[Document 9]	+316	+241,5

(a) Theoretical calculated value

(b) Value from the standard certificate (see § 7 annexe 2 [Document 1]). The theoretical calculated value is +241,5 mV

Values in [Document 1] of +316 mV for the Cu/CuSO₄ and of +242 mV for the calomel electrode have been chosen for this study as being theoretical recognized values. Notice that +316 mV has been confirmed by plotting a Gauss curve on more than 200 electrode standards : the Gauss curve was centered on +315 mV.

4 DRIFT ELECTRODE SOURCES

A reference electrode should have potential (regarding the NHE) :

- Which doesn't drift in time even though a low measuring current passes through,
- Which is properly defined,
- Which is independent of the nature and the type of the measuring medium.

The temperature, the light, the chemical composition of the electrolyte in which the electrode is immersed and the ageing of different components of the electrode are parameters [Document 10] that may influence on the reference electrode potential. The successive wet/dry cycles and the measuring current may also have an influence on it.

The temperature effect is only dealt with in this document. Temperature has a direct and indirect effect on the electrode potential. The direct effect is a linear variation of the potential with the temperature. This linear variation of the potential electrode, which is close to the equilibrium reversible potential between the metal and its metallic ion, depends on the Nernst law:

$$E_{\text{Ox/Red/ESH}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{[a_{\text{Ox}}]^\lambda}{[a_{\text{Red}}]^\delta} \right\}$$

If the reduced product is metallic or gaseous, so $[a_{\text{Red}}]^\delta = 1$. And therefore we can write:

$$E_{\text{electrode}} \approx E_{\text{rev}} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln [a_{M^{z+}}]$$

The variation coefficient due to the direct effect of temperature can be expressed as follow:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{dE}{dt} = \frac{R}{nF} \ln [a_{M^{z+}}]$$

The temperature correction of a reference electrode is given [Document 1] as follow:

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

Electrodes datas regarding the ratio « dE / dt » depends on different sources (see table 2).

Table 2. Corrective coefficients of reference electrode potentials regarding temperature

Source	dE / dt (mV/°C)	
	Saturated Cu/CuSO ₄	Saturated Calomel
[Document 1]	+0,90	-0,76
[Document 2]	+0,90	+0,22
[Document 3]	+0,97	+0,65
[Document 4]	/	-0,65
[Document 5]	+0,90	/
[Document 6]	/	-0,75
[Document 9]	+0,7	-0,66

If this corrective coefficient is not taken into account by the operator, it may lead to serious measurement errors of potentials. For instance, a potential of -900 mV measured on a pipeline with a saturated Cu/CuSO₄ at 25°C will correspond to -909 mV at 35°C (supposing the pipeline temperature is constant).

The indirect effect of temperature has an influence on the solubility of ions in the electrolyte: the saturated conditions depend on the temperature. The quantity of ions dissolved in the electrolyte will modify the electrode potential according to the Nernst law quoted above.

The chosen values for this study are those given in [Document 1]:

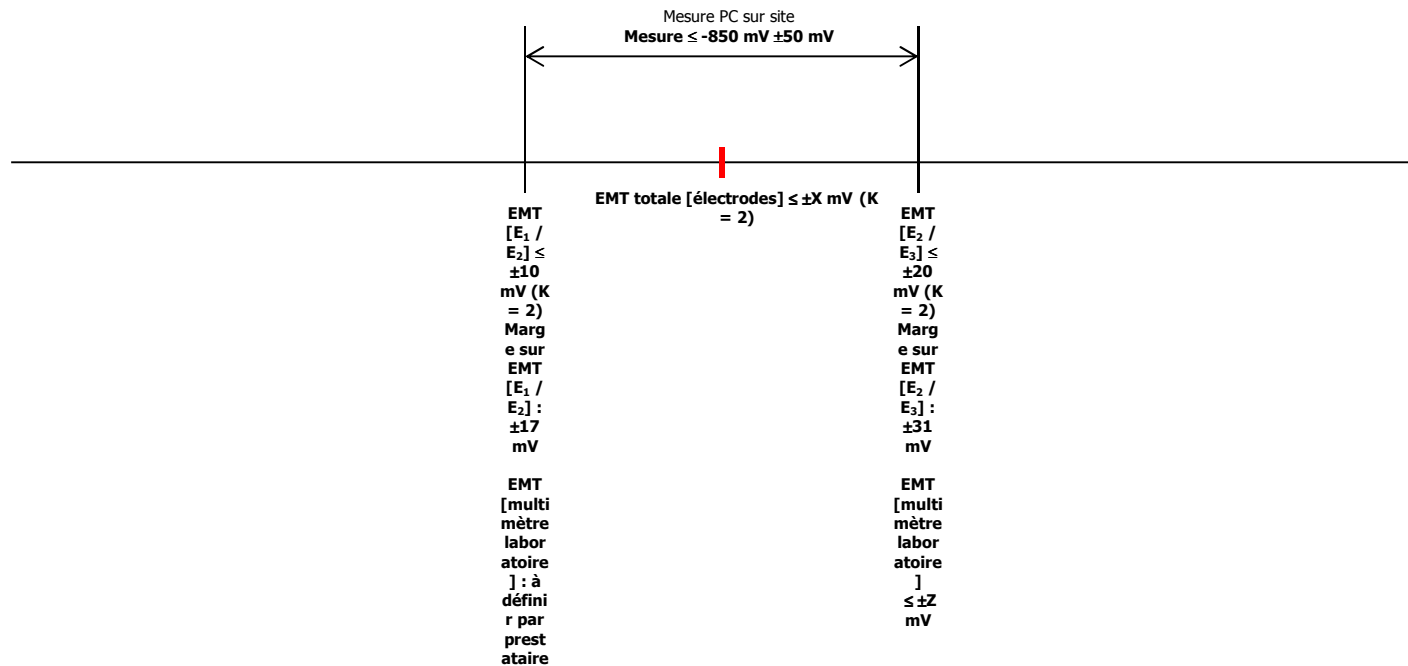
- For the saturated Cu/CuSO₄ electrode, +0,90 is the most popular value : it is chosen for this study,
- For the calomel electrode, -0,76 is the most popular value : it is chosen for this study.

5 THEORETICAL CATHODIC PROTECTION CRITERIA – MAXIMUM AGREED ERROR (MAE) - UNCERTAINTIES

The “basic” theoretical cathodic protection criteria as defined in EN 12954 is -850 mV. This standard defines different criteria regarding the type of soil : -750 mV, -650 mV or -950 mV.

GRTgaz or GrDF have chosen a **practical criteria** for the “basic” criteria : **-900 mV**. This means the **MAE** for the metrological chain is **±50 mV**. This MAE corresponds to an agreed uncertainty on measurements carried out (taken into account the total metrological chain : multimeter + electrode).

As a consequence, for all other standard criteria defined in EN 12954, the MAE is also **±50 mV**. This value constitutes the first entry data.



Cathodic protection measurements are influenced by different factors in terms of reliability. These factors depend on the measurement devices used or on how the measurement is carried out.

Measurement errors due to measurement devices can be easily evaluated and are dealt with in this document.

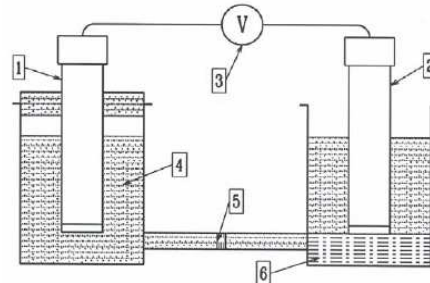
Measurement errors due to how the measurement is carried out cannot be easily evaluated and are not dealt with in this document. They should be included in the procedure measurements and in the know-how of the CP operators to be minimized as much as possible. For instance, the errors can be the soil resistivity, the place of the measuring electrode, the errors made by the operator when reading the measured value, ...

At GRTgaz or GrDF, several electrodes are used to ensure the metrological follow up:

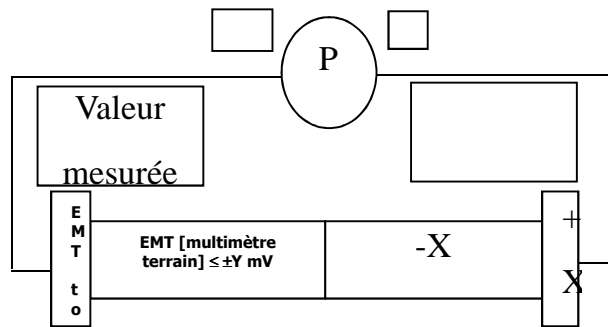
- A measuring electrode (E₃): the one used by the CP operator on the field for measurements,
- A field reference electrode (E₂): the one kept in the office (protected from light) and used by the CP operator for standards et checks with measuring electrode (E₃),
- A laboratory standard electrode (E₁): the one kept in laboratory and used by CP operators for standards et checks with field reference electrode (E₂). This is the calomel electrode,
- The Normal Hydrogen Electrode (also called primary standard electrode): this is the national standard electrode. There may be a second standard electrode, but it is not dealt with in this document.

At GRTgaz or GrDF, the MAE on :

- Electrode (E_2) when comparing with electrode (E_1) has been agreed with $\pm 10 \text{ mV}$. This is the second data entry. This check is carried out once a year according to [Document 1] with a KCl and a CuSO_4 solution and an electrolytic bridge in between:

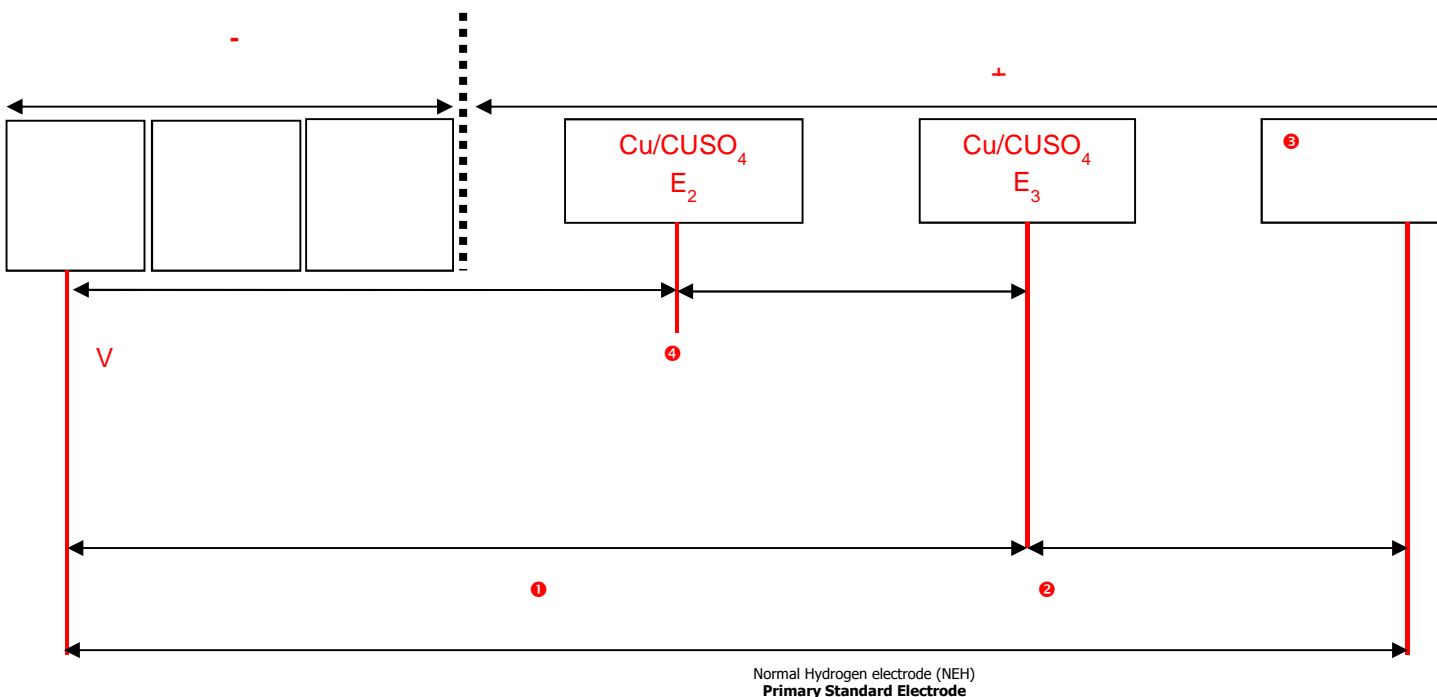


- Electrode (E_3) when comparing with electrode (E_2) has been agreed with $\pm 20 \text{ mV}$. This is the third data entry. This check is carried out every two months by CP operators, porous electrode against porous electrode:



The total metrologic chain can be built as below:

Scheme n°. Total metrologic chain



The aim of this study is to justify the value ± 50 mV, regarding the NHE, when performing a potential measurement on the field. This work needs to quantify cumulative errors made inside the metrological chain. This work corresponds to quantifying each uncertainty for each stage.

According to the uncertainty propagation law, the typical uncertainty on each measuring device (electrode and multimeter) for the total metrological chain is defined as follows:

$$u_{\text{chaîne}}^2 = u_{\text{électrode}}^2 + u_{\text{multimètre}}^2$$

With:

- $u_{\text{chain}} = \pm 50$ mV** → MAE agreed for the total metrological chain when performing a potential measurement on the field, taking into account all measurement uncertainties,
- $u_{\text{electrode}} = \pm X$ mV** → « total » uncertainties of the electrode (E3) agreed as MAE when performing a potential measurement on the field, taking into account all measurement uncertainties: value to be defined by the study,
- $u_{\text{refE2}} = \pm 10$ mV** → MAE agreed when performing a potential measurement between electrode (E2) and electrode (E1), taking into account all measurement uncertainties,
- $u_{\text{multimeter}} = \pm Y$ mV** → total uncertainties for the multimeter, agreed as MAE, when performing a potential measurement on the field, taking into account all measurement uncertainties: value to be defined by the study.

According to metrological rules, we have to identify all elementary uncertainties “u” for each stage, as well as their type of uncertainties (on a wider or quadratic scale).

The study has identified :

- For a measuring electrode :
 - o Uncertainties due to standard stage,
 - o Uncertainties due to drift with time,
 - o Wide coefficient $k = 2$,
- For a multimeter :
 - o Uncertainties due to standard stage,
 - o Uncertainties due to drift with time,
 - o Uncertainties due to the multimeter resolution,
 - o Wide coefficient $k = 2$.

Some of the uncertainties need to be evaluated (on the basis of the user experience and the metrologist) or to be read in the device characteristics (it is true for data uncertainties given by an electrode standard (E2) compared with (E1) or uncertainties for the multimeter resolution).

This document doesn't give any detailed calculations, because they are too long and fastidious. They are of no consequence in the present study.

The identified stages of cumulative uncertainties are as follow:

- Comparison of electrode (E2) to electrode (E1),
- Comparison of electrode (E3) to electrode (E2),
- Measurement on the field with electrode (E3) and a multimeter.

To start the calculations, $u_{\text{multimètre}}$ can be arbitrarily chosen. $u_{\text{électrode}}$ can be deduced. But both values should be realistic: for the multimeter, its chosen MAE should fit with the range of potential measurements on the field.

The range of potential measurements on the field corresponds to the ones defined on Table 1 in EN 12954. It is CP criteria defined in EN 12954. For GRTgaz and GrDF, it has been agreed this range to be from -0,85 to -1 V.

So, iterative calculations defined $u_{\text{électrode}}$ for an agreed $u_{\text{multimètre}}$:

- **$u_{\text{électrode}} = \pm 46,6 \text{ mV}$** (taking into account all measurements uncertainties),
- **$u_{\text{multimètre}} = \pm 18 \text{ mV}$** (taking into account all measurements uncertainties).

This study also proved it was possible to extend MAE :

- MAE for electrode (E₂) compared to electrode (E₁) could be extended up to **$\pm 17 \text{ mV}$** (instead of $\pm 10 \text{ mV}$),
- MAE for electrode (E₃) compared to electrode (E₂) could be extended up to **$\pm 31 \text{ mV}$** (instead of $\pm 20 \text{ mV}$),

To comply with the field constraints, the study also defined the temperature range for using electrode (E₃) on site. It has been defined [0°C ; +45°C].

6 LIMITS OF THE STUDY – FOLLOW UP

Nevertheless, the exposed study has limits that should be considered:

- Known limits:
 - o Range of temperature for field campaigns,
 - o Periodicity of multimeters and electrodes standard and checking,
 - o Necessity to have electrodes and fluids at the same temperature when performing checks with electrodes,
- Unknown limits:
 - o Repeatability of measures not taken into account,
 - o Cleanliness of devices for checking: porous electrode, fluids, porous of the electrolytic bridge, recipients, ...
 - o Intimacy of the contact between electrodes (E₂) and (E₃),
 - o Fabrication of the electrodes: pureness of the copper stick, pureness of the CuSO₄, H₂O fluid,
 - o D.c. additionnal error due to the a.c. rejection in serial mode,
 - o Use of both electrodes (E₂) and (E₃) in the metrological chain: uncertainties accumulation, but this constitutes a better control of the electrodes pollution when measuring.

Although these limits haven't been taken into account within the study, the proposed method already constitutes an improvement regarding the saturated Cu/CuSO₄ reference electrode drifts.