

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE

**Expression of performance of electrochemical analyzers –
Part 4: Dissolved oxygen in water measured by membrane-covered
amperometric sensors**

**Expression des qualités de fonctionnement des analyseurs électrochimiques –
Partie 4: Oxygène dissous dans l'eau mesuré par des capteurs ampérométriques
recouverts d'une membrane**

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

COMMISSION
ELECTROTECHNIQUE
INTERNATIONALE

ICS 19.080; 71.040.40

ISBN 978-2-8322-6274-0

**Warning! Make sure that you obtained this publication from an authorized distributor.
Attention! Veuillez vous assurer que vous avez obtenu cette publication via un distributeur agréé.**

CONTENTS

FOREWORD.....	4
1 Scope.....	6
2 Normative references	6
3 Terms and definitions	6
3.1 Oxygen sensor properties	7
3.2 Electronics.....	7
3.3 Measurement units and solubility of oxygen	8
3.4 Test media.....	9
4 Influence quantities for membrane covered amperometric sensors	9
4.1 Temperature	9
4.2 Pressure	9
4.3 Dissolved substances	9
4.4 Flow.....	9
5 Procedure for specification	9
5.1 Zero and span drift.....	9
5.2 Additional specifications for the sensor unit	10
5.2.1 Electrode and sensor materials.....	10
5.2.2 Dimensions of the sensor	10
5.2.3 Permitted temperature and pressure range	10
5.2.4 Temperature measurement and temperature compensation	10
5.2.5 Pressure compensation	10
5.2.6 Zero current.....	10
5.2.7 Sensor sensitivity	10
5.2.8 Stabilization time	10
5.2.9 Oxygen consumption	10
5.2.10 Flow rate	10
5.2.11 Method and extent of sensor regeneration	10
6 Recommended standard values and ranges of influence quantities affecting the performance of electronic units.....	10
7 Verification of values	11
7.1 General.....	11
7.1.1 General aspects of verification of values.....	11
7.1.2 Testing procedure for linearity of the electronic unit.....	11
7.1.3 Rated reference conditions for testing	11
7.2 Simulator for testing electronic units	11
7.3 Calibration solutions	11
7.4 Testing procedures for complete analyzer (sensor unit connected to electronic unit)	11
7.4.1 Intrinsic uncertainty	11
7.4.2 Linearity uncertainty	11
7.4.3 Repeatability	12
7.4.4 Interference uncertainty (whole analyzer)	12
7.4.5 Zero drift and span drift	12
7.4.6 Output fluctuation of the analyzer	12
7.4.7 Delay times T_{10} and 90 % rise or fall times T_{90}	13
7.4.8 Temperature compensation	13
7.4.9 Operating uncertainty of the whole analyzer	14

7.4.10	Determination of the sensor unit residual signal.....	14
7.4.11	Oxygen consumption	14
Annex A (informative)	Supplementary general information on amperometric oxygen sensors.....	15
A.1	Sensors' performance characteristics.....	15
A.2	Precautions.....	16
A.3	Sensor calibration techniques	16
Annex B (informative)	Technique for the preparation of batch calibration standards by the saturation approach [10]	18
Annex C (informative)	Calibration solutions for low levels of oxygen in water measurement.....	19
C.1	System development [10].....	19
C.2	Description and operation of the system	19
C.3	Further developments	19
Bibliography.....		25
Figure C.1	– Laboratory rig to produce water with a low level of dissolved oxygen	21
Figure C.2	– Complete system for laboratory testing dissolved oxygen monitor.....	22
Figure C.3	– Dimensions of block A	23
Figure C.4	– Dimensions of block B	24

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

**EXPRESSION OF PERFORMANCE OF
ELECTROCHEMICAL ANALYZERS –****Part 4: Dissolved oxygen in water measured
by membrane-covered amperometric sensors**

FOREWORD

- 1) The International Electrotechnical Commission (IEC) is a worldwide organization for standardization comprising all national electrotechnical committees (IEC National Committees). The object of IEC is to promote international co-operation on all questions concerning standardization in the electrical and electronic fields. To this end and in addition to other activities, IEC publishes International Standards, Technical Specifications, Technical Reports, Publicly Available Specifications (PAS) and Guides (hereafter referred to as "IEC Publication(s)"). Their preparation is entrusted to technical committees; any IEC National Committee interested in the subject dealt with may participate in this preparatory work. International, governmental and non-governmental organizations liaising with the IEC also participate in this preparation. IEC collaborates closely with the International Organization for Standardization (ISO) in accordance with conditions determined by agreement between the two organizations.
- 2) The formal decisions or agreements of IEC on technical matters express, as nearly as possible, an international consensus of opinion on the relevant subjects since each technical committee has representation from all interested IEC National Committees.
- 3) IEC Publications have the form of recommendations for international use and are accepted by IEC National Committees in that sense. While all reasonable efforts are made to ensure that the technical content of IEC Publications is accurate, IEC cannot be held responsible for the way in which they are used or for any misinterpretation by any end user.
- 4) In order to promote international uniformity, IEC National Committees undertake to apply IEC Publications transparently to the maximum extent possible in their national and regional publications. Any divergence between any IEC Publication and the corresponding national or regional publication shall be clearly indicated in the latter.
- 5) IEC itself does not provide any attestation of conformity. Independent certification bodies provide conformity assessment services and, in some areas, access to IEC marks of conformity. IEC is not responsible for any services carried out by independent certification bodies.
- 6) All users should ensure that they have the latest edition of this publication.
- 7) No liability shall attach to IEC or its directors, employees, servants or agents including individual experts and members of its technical committees and IEC National Committees for any personal injury, property damage or other damage of any nature whatsoever, whether direct or indirect, or for costs (including legal fees) and expenses arising out of the publication, use of, or reliance upon, this IEC Publication or any other IEC Publications.
- 8) Attention is drawn to the Normative references cited in this publication. Use of the referenced publications is indispensable for the correct application of this publication.
- 9) Attention is drawn to the possibility that some of the elements of this IEC Publication may be the subject of patent rights. IEC shall not be held responsible for identifying any or all such patent rights.

International Standard IEC 60746-4 has been prepared by subcommittee 65B: Measurement and control devices, of IEC technical committee 65: Industrial-process measurement, control and automation.

This second edition cancels and replaces the first edition published in 1992. This edition constitutes a technical revision.

This edition includes the following significant technical changes with respect to the previous edition:

- a) terms and definitions have been revised to meet the requirements of ISO/IEC Directives Part 2:2016.
- b) ISO 5814:2012 is cited as reference for solubility tables of dissolved oxygen in water with variable salt content at different pressure and temperature.

The text of this International Standard is based on the following documents:

FDIS	Report on voting
65B/1128/FDIS	65B/1138/RVD

Full information on the voting for the approval of this International Standard can be found in the report on voting indicated in the above table.

This document has been drafted in accordance with the ISO/IEC Directives, Part 2.

A list of all parts in the IEC 60746 series, published under the general title *Expression of performance of electrochemical analyzers*, can be found on the IEC website.

The committee has decided that the contents of this document will remain unchanged until the stability date indicated on the IEC website under "<http://webstore.iec.ch>" in the data related to the specific document. At this date, the document will be

- reconfirmed,
- withdrawn,
- replaced by a revised edition, or
- amended.

EXPRESSION OF PERFORMANCE OF ELECTROCHEMICAL ANALYZERS –

Part 4: Dissolved oxygen in water measured by membrane-covered amperometric sensors

1 Scope

This part of IEC 60746 is intended:

- to specify terminology, definitions and requirements for statements by manufacturers for analyzers, sensor units and electronic units used for the determination of dissolved oxygen partial pressure or concentration;
- to establish performance tests for such analyzers, sensor units and electronic units;
- to provide basic documents to support the applications of quality assurance standards [1]¹.

This document applies to analyzers using membrane covered amperometric sensors. It applies to analyzers suitable for use in water containing liquids, ultrapure waters, fresh or potable water, sea water or other aqueous solutions, industrial or municipal waste water from water bodies (e.g. lakes, rivers, estuaries), as well as for industrial process streams and process liquids. Whilst in principle amperometric oxygen-analyzers are applicable in gaseous phases, the expression of performance in the gas phase is outside the scope of this document.

This document is applicable to analyzers specified for permanent installation in any location (indoors or outdoors) using membrane-covered amperometric sensors.

2 Normative references

The following documents are referred to in the text in such a way that some or all of their content constitutes requirements of this document. For dated references, only the edition cited applies. For undated references, the latest edition of the referenced document (including any amendments) applies.

IEC 60746-1:2003, *Expression of performance of electrochemical analyzers – Part 1: General*

¹ Numbers in square brackets refer to the Bibliography.

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	28
1 Domaine d'application	30
2 Références normatives	30
3 Termes et définitions	30
3.1 Propriétés du capteur d'oxygène	31
3.2 Composants électroniques	31
3.3 Unités de mesure et solubilité de l'oxygène	32
3.4 Milieux d'essai	33
4 Grandeurs d'influence pour les capteurs ampérométriques recouverts d'une membrane	33
4.1 Température	33
4.2 Pression	33
4.3 Substances dissoutes	33
4.4 Débit	33
5 Procédure pour la spécification	34
5.1 Dérive du zéro et du gain	34
5.2 Spécifications supplémentaires pour le détecteur	34
5.2.1 Matériaux de l'électrode et du capteur	34
5.2.2 Dimensions du capteur	34
5.2.3 Plage de températures et de pressions admises	34
5.2.4 Mesure de température et compensation en température	34
5.2.5 Compensation en pression	34
5.2.6 Courant nul	34
5.2.7 Sensibilité de capteur	34
5.2.8 Temps de stabilisation	34
5.2.9 Consommation d'oxygène	34
5.2.10 Débit	34
5.2.11 Méthode et étendue de régénération du capteur	35
6 Valeurs et plages normalisées recommandées des grandeurs d'influence affectant la qualité de fonctionnement des unités électroniques	35
7 Vérification des valeurs	35
7.1 Généralités	35
7.1.1 Aspects généraux de la vérification des valeurs	35
7.1.2 Procédure d'essai de la linéarité de l'unité électronique	35
7.1.3 Conditions de référence assignées pour les essais	35
7.2 Simulateur d'essai des unités électroniques	35
7.3 Solutions d'étalonnage	35
7.4 Procédures d'essai de l'analyseur complet (détecteur relié à une unité électronique)	35
7.4.1 Incertitude intrinsèque	35
7.4.2 Incertitude de linéarité	36
7.4.3 Répétabilité	36
7.4.4 Incertitude d'interférence (analyseur complet)	36
7.4.5 Dérive du zéro et du gain	36
7.4.6 Fluctuation en sortie de l'analyseur	37
7.4.7 Temps de retard T_{10} et temps de montée ou de descente à 90 % T_{90}	37
7.4.8 Compensation en température	37

7.4.9	Incertitude de fonctionnement de l'analyseur complet	38
7.4.10	Détermination du signal résiduel du détecteur	38
7.4.11	Consommation d'oxygène	39
Annexe A (informative) Information générale supplémentaire sur les capteurs d'oxygène ampérométriques		40
A.1	Caractéristiques de qualité de fonctionnement des capteurs	40
A.2	Précautions	41
A.3	Techniques d'étalonnage du capteur	42
Annexe B (informative) Technique de préparation des normes d'étalonnage par lot selon l'approche par saturation [10]		44
Annexe C (informative) Solutions d'étalonnage pour la mesure des faibles niveaux d'oxygène dans l'eau		45
C.1	Développement du système [10]	45
C.2	Description et fonctionnement du système	45
C.3	Autres développements	45
Bibliographie		52
Figure C.1 – Montage de laboratoire destiné à produire de l'eau avec un faible niveau d'oxygène dissous		48
Figure C.2 – Système complet d'essai en laboratoire d'un moniteur d'oxygène dissous		49
Figure C.3 – Dimensions du bloc A		50
Figure C.4 – Dimensions du bloc B		51

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

EXPRESSION DES QUALITÉS DE FONCTIONNEMENT DES ANALYSEURS ÉLECTROCHIMIQUES –

Partie 4: Oxygène dissous dans l'eau mesuré par des capteurs ampérométriques recouverts d'une membrane

AVANT-PROPOS

- 1) La Commission Electrotechnique Internationale (IEC) est une organisation mondiale de normalisation composée de l'ensemble des comités électrotechniques nationaux (Comités nationaux de l'IEC). L'IEC a pour objet de favoriser la coopération internationale pour toutes les questions de normalisation dans les domaines de l'électricité et de l'électronique. A cet effet, l'IEC – entre autres activités – publie des Normes internationales, des Spécifications techniques, des Rapports techniques, des Spécifications accessibles au public (PAS) et des Guides (ci-après dénommés "Publication(s) de l'IEC"). Leur élaboration est confiée à des comités d'études, aux travaux desquels tout Comité national intéressé par le sujet traité peut participer. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'IEC, participent également aux travaux. L'IEC collabore étroitement avec l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO), selon des conditions fixées par accord entre les deux organisations.
- 2) Les décisions ou accords officiels de l'IEC concernant les questions techniques représentent, dans la mesure du possible, un accord international sur les sujets étudiés, étant donné que les Comités nationaux de l'IEC intéressés sont représentés dans chaque comité d'études.
- 3) Les Publications de l'IEC se présentent sous la forme de recommandations internationales et sont agréées comme telles par les Comités nationaux de l'IEC. Tous les efforts raisonnables sont entrepris afin que l'IEC s'assure de l'exactitude du contenu technique de ses publications; l'IEC ne peut pas être tenue responsable de l'éventuelle mauvaise utilisation ou interprétation qui en est faite par un quelconque utilisateur final.
- 4) Dans le but d'encourager l'uniformité internationale, les Comités nationaux de l'IEC s'engagent, dans toute la mesure possible, à appliquer de façon transparente les Publications de l'IEC dans leurs publications nationales et régionales. Toutes divergences entre toutes Publications de l'IEC et toutes publications nationales ou régionales correspondantes doivent être indiquées en termes clairs dans ces dernières.
- 5) L'IEC elle-même ne fournit aucune attestation de conformité. Des organismes de certification indépendants fournissent des services d'évaluation de conformité et, dans certains secteurs, accèdent aux marques de conformité de l'IEC. L'IEC n'est responsable d'aucun des services effectués par les organismes de certification indépendants.
- 6) Tous les utilisateurs doivent s'assurer qu'ils sont en possession de la dernière édition de cette publication.
- 7) Aucune responsabilité ne doit être imputée à l'IEC, à ses administrateurs, employés, auxiliaires ou mandataires, y compris ses experts particuliers et les membres de ses comités d'études et des Comités nationaux de l'IEC, pour tout préjudice causé en cas de dommages corporels et matériels, ou de tout autre dommage de quelque nature que ce soit, directe ou indirecte, ou pour supporter les coûts (y compris les frais de justice) et les dépenses découlant de la publication ou de l'utilisation de cette Publication de l'IEC ou de toute autre Publication de l'IEC, ou au crédit qui lui est accordé.
- 8) L'attention est attirée sur les références normatives citées dans cette publication. L'utilisation de publications référencées est obligatoire pour une application correcte de la présente publication.
- 9) L'attention est attirée sur le fait que certains des éléments de la présente Publication de l'IEC peuvent faire l'objet de droits de brevet. L'IEC ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de brevets et de ne pas avoir signalé leur existence.

La Norme internationale IEC 60746-4 a été établie par le sous-comité 65B: Équipements de mesure et de contrôle-commande, du comité d'études 65 de l'IEC: Mesure, commande et automatisation dans les processus industriels.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition parue en 1992. Cette édition constitue une révision technique.

Cette édition inclut les modifications techniques majeures suivantes par rapport à l'édition précédente:

- a) les termes et définitions ont été révisés afin de satisfaire aux exigences des Directives ISO/IEC, Partie 2:2016.

- b) la norme ISO 5814:2012 est citée en référence pour les tableaux de solubilité de l'oxygène dissous dans l'eau, avec différents teneurs en sel à différentes pressions et températures.

Le texte de cette Norme internationale est issu des documents suivants:

FDIS	Rapport de vote
65B/1128/FDIS	65B/1138/RVD

Le rapport de vote indiqué dans le tableau ci-dessus donne toute information sur le vote ayant abouti à l'approbation de cette Norme internationale.

Ce document a été rédigé selon les Directives ISO/IEC, Partie 2.

Une liste de toutes les parties de la série IEC 60746, publiées sous le titre général *Expression des qualités de fonctionnement des analyseurs électrochimiques*, peut être consultée sur le site web de l'IEC.

Le comité a décidé que le contenu de ce document ne sera pas modifié avant la date de stabilité indiquée sur le site web de l'IEC sous "<http://webstore.iec.ch>" dans les données relatives au document recherché. A cette date, le document sera

- reconduit,
- supprimé,
- remplacé par une édition révisée, ou
- amendé.

EXPRESSION DES QUALITÉS DE FONCTIONNEMENT DES ANALYSEURS ÉLECTROCHIMIQUES –

Partie 4: Oxygène dissous dans l'eau mesuré par des capteurs ampérométriques recouverts d'une membrane

1 Domaine d'application

La présente partie de l'IEC 60746 a pour but:

- de spécifier la terminologie, les définitions et les exigences relatives aux indications données par les fabricants d'analyseurs, de détecteurs et d'unités électroniques utilisés pour la détermination de la pression partielle ou de la concentration d'oxygène dissous;
- d'établir des essais de qualité de fonctionnement pour ces analyseurs, détecteurs et unités électroniques;
- de fournir des documents de base dans le cadre de l'application des normes d'assurance qualité [1]¹.

Le présent document s'applique aux analyseurs qui utilisent des capteurs ampérométriques recouverts d'une membrane. Il s'applique aux analyseurs convenant à une utilisation dans les liquides aqueux, l'eau extrapure, l'eau douce ou potable, l'eau de mer ou toute autre solution aqueuse, les eaux usées industrielles ou urbaines provenant de plans d'eau (lacs, rivières, estuaires, par exemple), ainsi que les effluents industriels et les liquides de process. Bien que les analyseurs d'oxygène ampérométriques s'appliquent en principe aux phases gazeuses, l'expression de leurs qualités de fonctionnement dans la phase gazeuse ne relève pas du domaine d'application du présent document.

Le présent document s'applique aux analyseurs spécifiés en vue d'une installation permanente en tout lieu (en intérieur et en extérieur), qui utilisent des capteurs ampérométriques recouverts d'une membrane.

2 Références normatives

Les documents suivants cités dans le texte constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

IEC 60746-1:2003, *Expression des qualités de fonctionnement des analyseurs électrochimiques – Partie 1: Généralités*

¹ Les chiffres entre crochets renvoient à la Bibliographie.

- ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <http://www.iso.org/obp>

3.1 Propriétés du capteur d'oxygène

3.1.1

capteur ampérométrique recouvert d'une membrane

capteur comportant une cathode métallique recouverte d'une membrane, une anode en métal ou en métal/sel de métal, des électrodes auxiliaires ou de référence facultatives, ainsi que des capteurs de température

Note 1 à l'article: La cathode recouverte d'une membrane est le siège de la réduction électrochimique de l'oxygène moléculaire. L'anode en métal ou en métal/sel de métal donne une réaction d'oxydation réversible électrochimiquement bien définie dans la solution de remplissage électrolytique spéciale du capteur. Une membrane perméable aux gaz sépare la solution de remplissage électrolytique spéciale du milieu d'essai afin d'éviter une contamination et de réaliser un potentiel de diffusion stable. En cas d'applications en phase gazeuse, le titre volumique (v/v) est utilisé.

Note 2 à l'article: La cellule peut fonctionner comme une cellule électrochimique à deux électrodes, une cellule potentiostatique à trois électrodes ou une cellule galvanique. Dans les cellules potentiostatiques à trois électrodes, une électrode de référence à haute impédance et exempte de courant est également mise en œuvre afin d'optimiser la tension de polarisation.

Note 3 à l'article: Des capteurs ampérométriques recouverts d'une membrane sont complétés par des capteurs de température situés aux emplacements actifs des cellules d'électrodes en contact thermique avec les milieux à mesurer.

3.1.2

sensibilité de capteur

variation du courant d'électrode de la cellule ampérométrique provoquée par l'application d'une pression partielle d'oxygène

3.1.3

courant nul du capteur

courant fourni par le capteur lorsque la concentration ou la pression partielle de l'oxygène dissous est égale à zéro

Note 1 à l'article: Le courant nul est exprimé en μA ou en nA .

3.1.4

polarisation

tension à appliquer à une cellule ampérométrique pendant un certain temps afin d'améliorer la stabilité du capteur

3.1.5

temps de stabilisation

temps nécessaire pour obtenir une mesure stable après avoir rebranché le détecteur sur l'unité électronique à des fins de polarisation (voir 3.1.4)

Note 1 à l'article: La régénération du capteur avec une membrane neuve, en remplaçant l'électrolyte ou en montant un capteur de remplacement exige un temps de stabilisation.

3.1.6

consommation d'oxygène

phénomène causé par la réduction électrochimique de l'oxygène moléculaire à la cathode des capteurs d'oxygène ampérométriques

3.2 Composants électroniques

3.2.1

unité électronique

dispositif électronique d'une cellule électrochimique à deux électrodes comprenant une source de tension continue stabilisée et un circuit électronique comportant un amplificateur de courant continu à faible impédance et des circuits à microprocesseurs facultatifs

Note 1 à l'article: Si l'unité électronique de l'analyseur comporte un dispositif à microprocesseurs, le signal ampérométrique détecté est converti et évalué afin d'analyser la teneur en oxygène.

Note 2 à l'article: Le signal ampérométrique de la réduction de l'oxygène est quantifié en utilisant des routines algorithmiques logicielles ou des jeux de données comprenant les tableaux de solubilité de l'oxygène dans l'eau (en fonction de la température, de la pression et de la salinité) [2] et un tableau de pression de vapeur de l'eau.

3.2.2

électronique auxiliaire

dispositifs électroniques destinés aux circuits potentiostatiques et aux transducteurs de température et de pression

Note 1 à l'article: Des circuits potentiostatiques supplémentaires sont mis en œuvre dans les dispositifs électroniques pour cellules à trois électrodes.

3.3 Unités de mesure et solubilité de l'oxygène

3.3.1

pression partielle

unités permettant d'exprimer la pression partielle de l'oxygène (pO_2):

millibar (mbar) ou kilopascal (kPa)

Note 1 à l'article: Pour les applications particulières, la pression peut être exprimée en mm Hg (Torr) ou en pouces de mercure (inch Hg) avec les facteurs de conversion connus [2].

Note 2 à l'article: En cas d'applications en phase gazeuse, le titre volumique (v/v) est utilisé.

Le titre volumique est le quotient du volume d'un composant spécifié et de la somme des volumes de l'ensemble des composants d'un mélange gazeux avant le mélange, tous les volumes étant exprimés à la pression et à la température du mélange gazeux. Le titre volumique est exprimé en %. Le titre volumique et la concentration prennent la même valeur si, dans les mêmes conditions d'état, la somme des volumes des composants avant mélange est égale au volume du mélange. Cependant, comme le mélange de deux ou plusieurs gaz non idéaux, dans les mêmes conditions d'état, est habituellement accompagné d'une légère contraction (voir, moins fréquemment, d'une légère expansion), cela n'est généralement pas le cas.

[SOURCE: EN 50104:2010, 3.1.5]

3.3.2

concentration

unités permettant d'exprimer la concentration en oxygène dissous (cO_2):

parties par million (ppm) = $mg \cdot kg^{-1}$

parties par milliard (ppb) = $\mu g \cdot kg^{-1}$

Note 1 à l'article: La masse du milieu d'essai désigne dans ce cas la masse de l'échantillon d'eau, y compris les sels ou autres substances dissoutes ou en suspension.

Note 2 à l'article: Bien que l'unité ppm (parties par million) soit utilisée dans le présent document, il est parfois pratique d'utiliser le milligramme par litre ($mg \cdot dm^{-3}$) ou le microgramme par litre ($\mu g \cdot dm^{-3}$).

3.3.3

indice de saturation de l'oxygène

unité permettant d'exprimer l'oxygène dissous en pourcentage (%) afin de désigner la saturation relative de la concentration en oxygène réelle (parties par million) sous forme d'une fraction de la concentration théorique en oxygène (parties par million) de la solution saturée en air aux conditions réelles de pression, de température et de salinité

3.3.4

solubilité de l'oxygène

concentration en oxygène dissous maximale possible de l'échantillon d'eau en contact et équilibre avec l'air (solution saturée en air) aux conditions réelles de pression, de température et de salinité

Note 1 à l'article: La solubilité de l'oxygène dans l'eau dépend d'autres composés organiques et inorganiques dissous, des électrolytes dissous, ainsi que de la teneur en sel de l'eau de mer (salinité) [2].

3.4 Milieux d'essai

3.4.1

milieu d'essai

mélange stable de gaz (azote, azote + oxygène) saturés par de la vapeur d'eau ou air de référence humidifié présentant une concentration ou une pression partielle d'oxygène connue, utilisé pour les essais de qualité de fonctionnement

Note 1 à l'article: La concentration (voir 3.3.2), la pression partielle ou le titre volumique (voir 3.3.1) de l'oxygène dissous et sa plage d'incertitude doivent être connus.

3.4.2

solution d'étalonnage

mélange stable de gaz (azote, oxygène) humidifiés (saturés par de la vapeur d'eau) ou air de référence humidifié présentant une concentration, une pression partielle ou un titre volumique d'oxygène stable connu (avec incertitudes traçables), utilisé pour l'étalonnage de l'analyseur

3.4.3

solution zéro oxygène

solution composée de gaz dissous (azote pur) ou de composés moléculaires ou ionogènes dissous (substitués), utilisée pour éliminer la teneur en oxygène libre ou une phase gazeuse (azote pur) saturée par de la vapeur d'eau

4 Grandeurs d'influence pour les capteurs ampérométriques recouverts d'une membrane

4.1 Température

Outre l'effet de solubilité de l'oxygène en fonction de la température [2], la température a un impact sur les capteurs ampérométriques recouverts d'une membrane, en raison de la variation de la diffusion des molécules d'oxygène en fonction de la température, sur les interfaces liquides des capteurs recouverts d'une membrane.

4.2 Pression

La pression a une influence sur la valeur de saturation de l'oxygène dissous, ou respectivement sur la concentration maximale d'oxygène ou la pression partielle d'oxygène [2]. La pression d'air du milieu ambiant (étalonnage avec air saturé par de la vapeur d'eau) ou respectivement la pression d'échantillon doit être déterminée en appliquant un capteur de pression approprié ou doit être saisie manuellement sur l'unité électronique (voir 3.2.1).

4.3 Substances dissoutes

Les substances inorganiques dissoutes (sels, acides, bases) ainsi que les substances organiques ont un impact sur la solubilité de l'oxygène dans l'eau.

Dans l'eau de mer, la salinité (teneur en sel en poids) doit être prise en compte en plus de la température mesurée en se référant aux tableaux combinés de salinité et de température, afin de déterminer la solubilité de l'oxygène adéquate [2].

4.4 Débit

Les capteurs ampérométriques recouverts d'une membrane présentent en principe une consommation d'oxygène faible, mais intrinsèque, ce qui exige un réglage du débit aux conditions de fonctionnement assignées.

5 Procédure pour la spécification

5.1 Dérive du zéro et du gain

La dérive du zéro et du gain doivent être indiquées conformément à l'IEC 60746-1:2003, 6.2.5.

5.2 Spécifications supplémentaires pour le détecteur

5.2.1 Matériaux de l'électrode et du capteur

Le fabricant doit indiquer la composition des électrodes du capteur, ainsi que les matériaux de construction en contact avec l'échantillon.

5.2.2 Dimensions du capteur

Les dimensions du capteur doivent être indiquées.

5.2.3 Plage de températures et de pressions admises

Les conditions limites et les plages assignées d'utilisation pour les conditions des échantillons doivent être indiquées, notamment le débit (s'il y a lieu), la pression et la température.

5.2.4 Mesure de température et compensation en température

La mesure de température et la compensation en température doivent être spécifiées.

5.2.5 Compensation en pression

La technique de compensation en pression du capteur doit être indiquée, s'il y a lieu.

5.2.6 Courant nul

Le courant nul du capteur exprimé en μA ou en nA doit être indiqué.

5.2.7 Sensibilité de capteur

La variation du courant d'électrode en μA ou nA , provoquée par l'application d'une pression partielle d'oxygène, doit être indiquée aux conditions de fonctionnement assignées, aux conditions de référence assignées de 25 °C et à la pression de référence de 1 013 hPa.

5.2.8 Temps de stabilisation

Le temps (minutes, heures) nécessaire pour obtenir une mesure stable après avoir rebranché le détecteur sur l'unité électronique à des fins de polarisation doit être indiqué.

5.2.9 Consommation d'oxygène

La consommation d'oxygène exprimée en ng ou μg d'oxygène par heure doit être indiquée aux conditions de fonctionnement assignées, aux conditions de référence assignées de 25 °C et à la pression de référence de 1 013 hPa.

5.2.10 Débit

Exigences en matière de débit d'échantillon, le cas échéant.

5.2.11 Méthode et étendue de régénération du capteur

L'intervalle recommandé pour la régénération du capteur et la procédure de régénération du capteur doivent être indiqués.

6 Valeurs et plages normalisées recommandées des grandeurs d'influence affectant la qualité de fonctionnement des unités électroniques

Se reporter à l'Annexe A de l'IEC 60746-1:2003.

7 Vérification des valeurs

7.1 Généralités

7.1.1 Aspects généraux de la vérification des valeurs

Se reporter à l'IEC 60746-1:2003, 6.1 et 6.2.

7.1.2 Procédure d'essai de la linéarité de l'unité électronique

Modifier le courant d'entrée conformément à l'IEC 60746-1:2003, 6.2.2.

7.1.3 Conditions de référence assignées pour les essais

Pendant l'ensemble des essais, la pression d'échantillon et le débit appliqué doivent demeurer constants à $\pm 1\%$ à la valeur de travail moyenne indiquée. Si cela n'est pas possible (en cas de variation de la pression barométrique, par exemple), des corrections appropriées doivent être effectuées. A l'exception des essais effectués à différentes températures, tous les essais de l'Article 7 doivent être effectués avec la température d'échantillon à $\pm 0,3\text{ °C}$ de la température de travail moyenne. Sauf indication contraire, la température moyenne est de 25 °C .

7.2 Simulateur d'essai des unités électroniques

L'essai de linéarité des unités électroniques, de leur réglage du zéro et du gain, de la compensation en température et de l'effet des grandeurs d'influence telles que la tension et la fréquence d'alimentation, la température ambiante, etc. doit être effectué avec une source de courant adéquate pour remplacer le capteur. Il convient de veiller à ce que l'électronique auxiliaire, les dispositifs de compensation en température ou leurs substituts soient toujours rattachés au circuit électronique de manière que l'unité soit complètement opérationnelle et que les unités électroniques utilisant une source de tension de polarisation pour le capteur ne causent aucune perturbation entre la source de tension et le capteur simulant une source de courant.

7.3 Solutions d'étalonnage

Se reporter aux Annexes B et C.

7.4 Procédures d'essai de l'analyseur complet (détecteur relié à une unité électronique)

7.4.1 Incertitude intrinsèque

Un signal représentant approximativement la valeur médiane de la plage d'entrée assignée, faisant suite à l'exposition du détecteur à un niveau adéquat d'oxygène dissous, est utilisé pour soumettre l'incertitude intrinsèque à l'essai, comme décrit au 6.2.1 de l'IEC 60746-1:2003.

7.4.2 Incertitude de linéarité

7.4.2.1 Réalisation de la procédure

Les procédures d'essai sont données dans l'IEC 60746-1:2003, 6.2.2.

7.4.2.2 Détecteur

Effectuer l'essai décrit au 7.4.2.3 à l'aide d'une unité électronique appropriée.

7.4.2.3 Analyseur

Le détecteur est exposé à des solutions d'étalonnage avec une teneur connue en oxygène dissous, représentant une valeur proche de zéro, une valeur proche de la pleine échelle et au moins trois points d'étalonnage intermédiaires dont les valeurs sont à peu près réparties uniformément. Il est important d'agiter la solution de manière adéquate. La sortie finale de l'analyseur est enregistrée. Ces étapes sont répétées une fois et l'ajustement linéaire de la courbe par la méthode des moindres carrés est calculé à l'aide des deux relevés pour chaque point d'étalonnage. L'erreur de linéarité est déterminée graphiquement ou numériquement, et est exprimée en pourcentage de la plage assignée. Elle correspond à l'écart maximal pour la ligne la mieux ajustée par la méthode des moindres carrés. Par souci d'efficacité, cet essai peut être combiné à l'essai de répétabilité (voir 7.4.3.3).

7.4.3 Répétabilité

7.4.3.1 Réalisation de la procédure

Les procédures d'essai sont données dans l'IEC 60746-1:2003, 6.2.5.

7.4.3.2 Détecteur

Effectuer l'essai décrit au 7.4.3.3 à l'aide d'une unité électronique appropriée.

7.4.3.3 Analyseur

Le détecteur est exposé à des solutions d'essai les plus proches possible des valeurs assignées minimale, maximale et médiane. Les étapes sont répétées N fois à tour de rôle (où $N > 6$) dans chaque solution d'essai, par intervalles correspondant à au moins dix fois le temps de réponse à 90 % (T_{90}) des instruments. Les relevés enregistrés sont convertis en unités de concentration. L'écart-type est calculé pour chaque ensemble de valeurs enregistrées pour chaque solution, puis consigné en tant que valeur de répétabilité.

7.4.4 Incertitude d'interférence (analyseur complet)

Se reporter à l'IEC 60746-1:2003, 6.2.8.1.

Étant donné la complexité des interactions existant entre les grandeurs d'influence et les résultats obtenus, la méthode utilisée pour soumettre à l'essai les erreurs d'interférence est laissée à l'appréciation conjointe du fabricant et de l'utilisateur.

7.4.5 Dérive du zéro et du gain

7.4.5.1 Détecteur

Effectuer l'essai décrit au 7.4.5.2 à l'aide d'une unité électronique appropriée.

7.4.5.2 Analyseur

Le capteur est exposé 20 fois T_{90} à une solution d'étalonnage proche de zéro. La valeur relevée par le dispositif de collecte des données est ajustée à environ 5 % de la valeur à pleine échelle pour servir de "zéro décalé". Le capteur est ensuite exposé 20 fois T_{90} à une solution d'étalonnage ou à une solution d'essai donnant un relevé compris entre 75 % et 95 % de la pleine échelle. La différence entre ces deux relevés est consignée. L'essai est répété sans aucun autre ajustement après écoulement de l'intervalle spécifié à des fins de détermination de la stabilité (voir IEC 60746-1, 6.2.5). Les incertitudes sur la dérive du zéro et du gain sont reportées en pourcentages de la plage assignée.

7.4.6 Fluctuation en sortie de l'analyseur

Le détecteur est exposé à des solutions d'essai les plus proches possible des valeurs assignées minimale, maximale et médiane. Les étapes sont répétées N fois à tour de rôle (où $N > 6$) dans chaque solution d'essai, par intervalles correspondant à au moins dix fois le temps de réponse à 90 % des instruments. Les relevés du dispositif de collecte des données sont convertis en unités de concentration. L'écart-type est calculé pour chaque ensemble de valeurs enregistrées pour chaque solution, puis consigné en tant que valeur de répétabilité.

7.4.7 Temps de retard T_{10} et temps de montée ou de descente à 90 % T_{90}

7.4.7.1 Détecteur

À l'aide d'une unité électronique appropriée, effectuer l'essai décrit au 7.4.7.2 ou 7.4.7.3 selon le type de capteur.

7.4.7.2 Analyseurs comportant un capteur à cellule de débit

Deux solutions d'étalonnage ou solutions d'essai stables doivent être fournies, ainsi que les dispositifs permettant de les orienter vers l'entrée du capteur, au débit assigné, choisi par une vanne deux voies adéquate montée sur l'accès d'entrée. Les deux solutions d'essai doivent avoir des concentrations en oxygène dissous différentes d'au moins 50 % de la plage assignée. Un dispositif de collecte des données étant raccordé à sa borne de sortie, l'analyseur est alimenté en solution d'essai à concentration proche de zéro jusqu'à l'obtention d'un relevé constant. La solution d'essai vers le haut de l'échelle est ensuite introduite, et un marqueur est placé au niveau de l'enregistrement du dispositif de collecte des données. Le débit se poursuit jusqu'à l'obtention d'un relevé constant. Les valeurs du temps de retard et du temps de montée à 90 % sont déterminées à partir des données enregistrées. La première solution d'essai à concentration proche de zéro est introduite une nouvelle fois jusqu'à l'obtention d'un relevé constant, et le temps de retard ainsi que le temps de descente à 90 % sont déterminés à partir des données enregistrées.

7.4.7.3 Analyseurs comportant un capteur de type à immersion

L'essai est semblable, mais les deux solutions d'essai sont conservées dans des récipients ouverts d'une capacité minimale de 10 litres et soumises à une agitation adéquate. Le capteur est transféré d'un récipient à l'autre, puis un marqueur est placé au niveau de l'enregistrement du dispositif de collecte des données au moment de l'immersion. Il convient de veiller à empêcher l'échange d'oxygène de l'air ambiant vers les solutions d'essai.

7.4.8 Compensation en température

7.4.8.1 Essai de compensation en température

- Compenser la dépendance du taux de diffusion de la membrane du capteur vis-à-vis de la température; et
- obtenir l'expression correcte de l'analyseur d'oxygène à l'aide des unités de mesure indiquées (voir 3.3) pour la mesure de l'oxygène dissous;

- sur la base des interactions connues entre la température, la pression partielle d'oxygène, la pression de vapeur de l'eau, la solubilité dans l'eau, les effets de la salinité, la pression atmosphérique ambiante et la pression d'échantillon [2].

L'essai complet est effectué deux fois à la température des solutions d'essai et au moins à deux températures d'essai différentes, selon l'application de l'analyseur.

7.4.8.2 Essai de compensation en température – unité de mesure, concentration

Un essai de compensation des variations de la température de l'échantillon est effectué dans les limites de la plage de température et de concentration maximale.

7.4.8.3 Essai de compensation en température – unité de mesure, pression partielle

Un essai de compensation des variations de la température de l'échantillon est effectué dans les limites de la plage de température et de pression partielle maximale.

7.4.8.4 Essai de compensation en température – unité de mesure, pourcentage (indice de saturation de l'oxygène)

L'essai peut être effectué au moyen d'un échantillon d'eau saturée d'air, à pression atmosphérique constante et pour deux températures d'essai différentes, aux conditions de référence assignées de 25 °C, mais également à +15 °C et à +35 °C, ou à la plage de températures minimales et maximales spécifiées. Une incertitude de fonctionnement supplémentaire de la valeur de saturation à 100 % de l'analyseur est consignée.

7.4.9 Incertitude de fonctionnement de l'analyseur complet

Se reporter à l'IEC 60746-1:2003, 3.26.

L'incertitude de fonctionnement doit être soumise à l'essai sur une période de travail suffisamment longue par rapport aux grandeurs d'influence les plus importantes, qui peuvent être différentes dans chaque cas particulier. L'effet de chaque grandeur d'influence doit être contrôlé par des essais pour la valeur minimale et maximale de la plage de fonctionnement assignée. Pour les analyseurs utilisant des unités de mesure de pO_2 ou en %, les effets de la variation de la pression barométrique sont également soumis à l'essai. Il est pratique d'effectuer les essais avec le milieu analysé à saturation complète (voir Annexes A et B), mais l'effet des grandeurs d'influence à une valeur proche de la valeur médiane de la plage de mesure doit également être vérifié.

7.4.10 Détermination du signal résiduel du détecteur

Le détecteur est exposé à une solution zéro oxygène avec une concentration à zéro oxygène et ne contenant pas d'interférences croisées. Ces solutions peuvent être préparées en saturant une solution d'eau déminéralisée par passage d'azote pur à travers un barboteur en verre fritté à fine porosité. Sinon, une solution de sulfite de sodium à 2 % dans de l'eau déminéralisée peut également être utilisée. Des précautions doivent être prises afin d'éliminer le risque de rétrodiffusion d'oxygène atmosphérique. Le signal de sortie de l'analyseur après 20 fois T_{90} est enregistré comme signal résiduel (exprimé de préférence en nA, soit 10^{-9} A).

7.4.11 Consommation d'oxygène

Le détecteur est exposé à un volume donné d'échantillon d'eau contenu dans un récipient fermé, et la concentration en oxygène dissous est enregistrée pendant une période de plusieurs heures. La différence entre les concentrations en oxygène dissous initiale et finale (mg/l), multipliée par le volume de l'échantillon (litres) et divisée par la durée écoulée (heures) donne la consommation d'oxygène moyenne en milligrammes par heure (mg/h), c'est-à-dire la consommation à la valeur de concentration moyenne. L'essai doit être effectué à température d'échantillon constante. Des précautions doivent être prises afin d'éliminer le risque de rétrodiffusion d'oxygène atmosphérique. Il est préférable de commencer par une valeur de concentration proche de la saturation.

Annexe A (informative)

Information générale supplémentaire sur les capteurs d'oxygène ampérométriques

A.1 Caractéristiques de qualité de fonctionnement des capteurs

Ces caractéristiques sont établies sur la base des propriétés électrochimiques et de transfert massique des capteurs. En cas d'utilisation d'un capteur ampérométrique avec une source de tension externe, un potentiel électrochimique est appliqué au niveau des électrodes. En fonctionnement, le courant dû à l'oxygène présent dans l'échantillon d'essai est déterminé par le nombre de molécules d'oxygène rencontrant la cathode par unité de temps, qui dépend de la concentration en oxygène dissous, de sa vitesse de diffusion et de la perméabilité de la membrane présente.

La réaction de réduction de l'oxygène se produit le plus souvent sur une électrode en métal noble (Au, Pt ou Rh). L'argent a également été utilisé comme électrode de travail, mais ce matériau est sensible à la contamination par H₂S et d'autres composés du soufre. Le mécanisme de réduction global pour l'oxygène à la cathode peut s'exprimer de la façon suivante:

a) Réaction cathodique à l'électrode de cathode:

La réaction de réduction de l'oxygène se produit le plus souvent sur une électrode en métal noble (Au, Pt ou Rh). L'argent a également été utilisé comme électrode de travail, mais ce matériau est sensible à la contamination par H₂S et d'autres composés du soufre. Le mécanisme de réduction global pour l'oxygène à la cathode peut s'exprimer de la façon suivante:

- solutions acides $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2 H_2O$
- solutions basiques $O_2 + 2 H_2O + 2 e^- \rightarrow 4 OH^-$

b) Réaction anodique à l'électrode d'anode:

La réaction correspondante à l'anode dépend du choix du matériau de l'anode et de l'électrolyte.

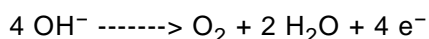
1) Pour les capteurs ampérométriques pilotés en tension, l'argent est le matériau d'anode le plus couramment utilisé, qui réagit de la manière suivante:

- solutions contenant des chlorures $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl + e^-$
- solutions basiques $2 Ag^+ + 2 OH^- \rightarrow Ag_2O + H_2O + 2 e^-$

2) Pour les capteurs ampérométriques galvaniques, les matériaux les plus couramment utilisés sont le Cd ou le Pb, qui s'oxydent en électrolytes basiques de la manière suivante:

- $Cd + 2 OH^- \rightarrow Cd(OH) + 2 e^-$
- $Pb + 2 OH^- \rightarrow PbO + H_2O + 2 e^-$

3) Pour les capteurs équilibrés, l'oxygène est produit à l'anode de la manière suivante:



Des tableaux de solubilité de l'oxygène dans l'eau pure en fonction de la température et des tableaux de solubilité de l'oxygène dans l'eau salée en fonction de la concentration en ions chlorures et de la température sont donnés en [2].

La compensation en température pour la perméabilité de la membrane est généralement réalisée automatiquement dans la plupart des instruments en mesurant la température de l'échantillon d'essai et en corrigeant le signal de sortie du capteur par des moyens électroniques afin de le rendre invariant aux variations de température de l'échantillon.

Parfois, la compensation en température n'est pas effectuée automatiquement, mais par réglage manuel.

La plupart des analyseurs modernes comportent non seulement des dispositifs de compensation en température de la concentration en oxygène dissous, mais également des dispositifs de compensation de la pression partielle et/ou du pourcentage de solubilité. Pour effectuer la compensation, le meilleur moyen consiste à appliquer un algorithme adéquat pour combiner les mesures de concentration et de température afin d'obtenir la pression partielle ou la valeur en pourcentage à la température de travail.

Pour obtenir de plus amples informations sur la conception, le fonctionnement et les caractéristiques opérationnelles des capteurs d'oxygène ampérométriques, le lecteur est invité à consulter les articles d'excellente qualité et les documents théoriques sur la conception des capteurs [11], [12], et [13]. Le fonctionnement des capteurs d'oxygène dissous équilibrés est différent de celui des capteurs à diffusion [9].

A.2 Précautions

Il convient de réduire le plus possible l'emploi de tubes plastiques, car il peut se produire des fuites de pression partielles par diffusion au travers des parois des tubes. Des fuites par diffusion peuvent également se produire dans les raccords qui semblent pourtant correctement réalisés lorsqu'ils sont soumis à l'essai à l'aide d'équipements d'essai de fuite conventionnels. Des raccords de diffusion métalliques serrés sont recommandés.

Il convient d'étalonner le capteur périodiquement afin de vérifier ses valeurs de zéro et de gain pour assurer son bon fonctionnement et éliminer le risque d'indications incorrectes de valeurs d'oxygène dues à une contamination du capteur ou à une défaillance interne.

Comme le capteur d'oxygène consomme de l'oxygène pendant la mesure, pour les besoins de l'analyse, un débit adéquat doit être appliqué sur la surface du capteur afin de délivrer un échantillon frais et représentatif, non appauvri en oxygène dissous, à la surface du capteur.

Les capteurs équilibrés ne sont pas affectés par les variations de débit de l'échantillon.

Une contamination de la membrane du capteur ou des électrodes en métal nu peut entraîner une réduction de la sensibilité et une augmentation du temps de réponse du capteur par rapport aux variations de la teneur en oxygène dissous.

La contamination peut être inorganique, comme dans le cas d'un revêtement d'ions hydroxydes, ou encore organique, comme dans le cas des huiles ou des graisses.

Un encrassement inerte n'affecte pas la sensibilité des capteurs d'oxygène dissous équilibrés, sauf si le capteur est complètement enrobé. Un encrassement inerte allonge cependant le temps de réponse des capteurs équilibrés, ainsi que celui des autres capteurs recouverts d'une membrane.

Les électrodes en métal nu sont particulièrement sujettes à la contamination chimique, mais celle-ci peut parfois se produire également sur les capteurs recouverts d'une membrane. En fait, la membrane de limitation de la diffusion du capteur est imperméable aux ions, aux gaz dissous tels que H_2S , HCN et les matériaux organiques peuvent se dissoudre dans le matériau de la membrane et se diffuser dans le capteur, ce qui entraîne une contamination des matériaux d'électrode du capteur ou de l'électrolyte du capteur.

A.3 Techniques d'étalonnage du capteur

Plusieurs méthodes peuvent être employées pour l'étalonnage des analyseurs d'oxygène dissous qui utilisent des capteurs ampérométriques. Ces méthodes s'appliquent à la plage allant des ppb ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$) aux ppm (mg/dm^3).

Les méthodes suivantes conviennent aux fins de l'étalonnage:

- étalonnage à l'air (ne convient pas aux électrodes en métal nu);
- normalisation sur la base des valeurs obtenues sur un échantillon instantané par d'autres techniques analytiques acceptées (Winkler, Potter, bleu de leucométhylène, carmin d'indigo);
- génération électrolytique.

Les méthodes suivantes conviennent aux fins des essais de qualité de fonctionnement:

- approche par saturation de Pijanowski [8];
- génération électrolytique;
- techniques du Central Electricity Board (Royaume-Uni) [7].

Une distinction peut être faite entre, d'une part, les techniques d'étalonnage employées sur le site d'analyse pour les essais en cours d'utilisation et l'étalonnage du détecteur ampérométrique d'oxygène dissous recouvert d'une membrane et, d'autre part, les techniques convenant davantage au contrôle des essais de qualité de fonctionnement des systèmes analytiques employant ces capteurs pour vérifier la conformité aux spécifications. Cette division est une question d'ordre pratique, toutes les techniques décrites servant de base à l'étalonnage dans n'importe quel environnement opérationnel, mais l'adéquation de la technique est une question de confort.

Certains des appareils disponibles ont été vérifiés et contre-vérifiés complètement, par exemple en recueillant un échantillon et en l'analysant par la technique du carmin d'indigo ou par celle de Winkler, alors que certaines techniques d'étalonnage ou de prélèvement sont moins bien documentées et encore en cours d'évolution. Lorsque l'approche par échantillon instantané est utilisée, un échantillon est analysé par une technique chimique humide indépendante telle que le carmin d'indigo, la méthode de Winkler ou la méthode de Winkler modifiée [3]. Une technique colorimétrique au bleu de leucométhylène, utile au niveau du $\mu\text{g}/\text{l}$, a été signalée par Goodfellow [4] comme une amélioration par rapport à la précision et à la tolérance aux interférences obtenues par la technique de Winkler modifiée décrite par Potter [5]. Cette technique est censée offrir des déterminations plus rapides que la technique de Winkler, ainsi qu'une meilleure stabilité et sensibilité que la technique du carmin d'indigo. L'analyseur est normalisé à la valeur obtenue par l'essai chimique humide. Ces essais chimiques humides ont été acceptés comme méthodes normalisées, mais ces essais doivent être utilisés de façon sélective en raison des problèmes causés par les interférences. D'autres problèmes peuvent être rencontrés en cas de variation de la composition de l'échantillon instantané dans le temps, causée par une fuite, contamination ou réaction. Cette approche présente un autre aspect négatif; en effet, une mesure statique par lot est utilisée comme technique de normalisation pour un système de mesure en continu.

Une autre approche d'étalonnage consiste à saturer une solution d'essai aqueuse avec 20,95 % d'oxygène ou des mélanges d'étalonnage de plus faible concentration en oxygène. Il convient qu'une saturation avec 20,95 % d'oxygène donne une solution présentant les caractéristiques de solubilité de l'oxygène dans la solution. L'obtention de la saturation de l'oxygène à l'équilibre peut être notée par l'obtention d'une réponse d'oxygène constante. Dès qu'une réponse constante est obtenue, l'accord de l'analyseur peut être forcé avec la valeur connue. La saturation avec des mélanges d'oxygène de plus faible concentration peut être effectuée pour en déduire des solutions de plus faibles concentrations en oxygène dissous.

Une technique particulièrement efficace pour l'étalonnage des analyseurs d'oxygène dissous consiste à étalonner le capteur avec de l'air ambiant [6]. Cette procédure ne peut cependant être envisagée qu'avec des capteurs recouverts d'une membrane. Cette norme d'étalonnage a la même pression partielle que celle présentée par un échantillon d'eau douce saturée d'air, sous réserve que l'air ambiant employé soit saturé par de la vapeur d'eau à 100 % d'humidité relative.

Un montage d'essai pour la génération de niveaux d'essai d'oxygène situés dans une plage de 0 µg/l à 50 µg/l a été décrit par Grant et al [10]. La plage d'applicabilité soumise à l'essai est limitée aux étalons en µg/l, mais cette base conceptuelle et le matériel ont été étendus à la préparation de solutions étalons $10^{-6} \times \text{mg/dm}^3$ avec des qualités de fonctionnement satisfaisantes établies jusqu'à des niveaux de 8 mg/dm³ d'oxygène dissous.

Pijanowski [8] a indiqué des techniques de saturation pour l'étalonnage des analyseurs d'oxygène dissous. Ces techniques présentent un intérêt particulier pour l'étalonnage des analyseurs d'oxygène dissous en mg/dm³ et des solutions contenant des solides dissous. Se reporter à l'Annexe C.

Annexe B (informative)

Technique de préparation des normes d'étalonnage par lot selon l'approche par saturation [10]

Bien que le présent document utilise des unités en ppm, il est parfois préférable d'utiliser le $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ voire le mg/dm^3 .

Les effets de l'humidité de l'air ou des gaz doivent en outre être pris en compte.

Les éléments descriptifs suivants sont issus directement de [10].

La procédure utilisée dans une centrale fait appel à une technique de saturation. Des solutions d'oxygène "normalisées" sont créées essentiellement en saturant la totalité du bain d'essai avec des mélanges gazeux oxygène + azote. Si la température et la salinité du bain sont connues, la teneur en oxygène dissous à la saturation peut alors être déterminée à partir des ouvrages de référence [13], [14], [15], [16] et [17]. Lorsque de l'air avec environ 20,95 % O_2 dans N_2 est utilisé comme gaz de saturation, des valeurs d'oxygène dissous dans l'eau douce sont obtenues.

De l'eau avec différentes plages d'oxygène dissous connues peut être produite en utilisant des mélanges oxygène/azote d'autres compositions, la quantité d'oxygène dissous étant, par la loi de Henry, directement proportionnelle à la pression partielle d'oxygène dans le mélange gazeux saturant (y compris la pression partielle de la vapeur d'eau).

La technique utilisée pour saturer les bains d'essai est relativement simple. Le gaz de saturation traverse un aérateur (barboteur) en pierre ou en verre fritté (sintérisé) au fond d'un bain contrôlé en température et bien mélangé (ou agité) d'un volume de plusieurs litres, convenant à l'application directe de capteurs de type à immersion, ou raccordé à un capteur à cellule de circulation par l'intermédiaire d'une conduite courte. Dans ce dernier cas, le débit nécessaire doit être obtenu par gravité ou par circulation de la solution échantillon au moyen d'une pompe adaptée.

L'étalonnage du réglage de gain de l'analyseur doit être effectué dès l'obtention d'un relevé stable.

L'étalonnage doit être effectué à la température de travail moyenne du processus surveillé et avec une solution ayant la même composition que le fluide de process (solution aqueuse).

Pour les valeurs de la pression partielle d'oxygène dissous et de concentration en eau saturée en gaz à diverses températures, se reporter au [2].

Annexe C (informative)

Solutions d'étalonnage pour la mesure des faibles niveaux d'oxygène dans l'eau

C.1 Développement du système [10]

Le système développé assure les fonctions suivantes:

- a) réduire la concentration en oxygène de l'eau équilibrée à l'air en vue d'obtenir un niveau stable de $1,0 \mu\text{g O}_2/\text{l} \pm 0,25 \mu\text{g O}_2/\text{l}$;
- b) permettre le réglage du liquide obtenu en a) à tout niveau à l'intérieur de la plage $1,0 \mu\text{g O}_2/\text{l}$ à $50 \mu\text{g O}_2/\text{l}$ pendant une durée d'environ 15 min. Pour ce faire, ajouter au débit principal d'azote de pureté élevée (1,0 l/min à 1,5 l/min) un débit secondaire (100 ml/min à 200 ml/min) comprenant 0,1 % ou 0,5 % d'oxygène dans l'azote. Le réglage des débits relatifs permet de régler la concentration en oxygène dissous à la valeur souhaitée;
- c) permettre le maintien de la solution d'étalonnage obtenue en b) à $\pm 1,0 \mu\text{g O}_2/\text{l}$ pendant une durée minimale de 12 h;
- d) assurer un débit jusqu'à 800 ml/min de solution d'étalonnage en continu, à une pression de 0,5 bar.

C.2 Description et fonctionnement du système

L'appareil complet est représenté schématiquement à la Figure C.1. Il est constitué d'une unité d'extraction de vapeur (bloc A) reliée par un réservoir à une unité de purge de gaz (bloc B). Les dimensions des deux unités sont données aux Figures C.3 et C.4.

De l'eau déminéralisée est introduite dans le système par l'enveloppe extérieure du condenseur à double serpentin A au débit exigé, jusqu'à une valeur maximale de 800 ml/min. Le passage par ce condenseur préchauffe l'échantillon d'eau fourni, par l'intermédiaire d'un débitmètre jusqu'au réchauffeur supérieur. L'eau bouillante sortant de ce réchauffeur s'infiltre dans la colonne d'extraction jusqu'au réchauffeur inférieur et la vapeur sortant de ce réchauffeur remonte la colonne d'extraction. Le réchauffeur inférieur fournit un échantillon d'eau au réservoir par l'intermédiaire des serpentins du condenseur A et du refroidisseur B. L'eau contenue dans le réservoir est l'eau qui alimente l'unité de purge de gaz; elle est purgée en permanence avec de l'azote gazeux. Cette eau est transmise vers le haut de la colonne de purge de gaz au moyen d'une pompe à accouplement magnétique, commandée automatiquement par un contrôleur de niveau approprié. Un contre-courant d'azote ou d'oxygène dans l'azote entre dans la base de la colonne par un raccord fritté de qualité P3 et, en fonction du type de gaz utilisé, de l'oxygène est soit retiré soit ajouté dans l'échantillon d'eau. L'eau de l'échantillon est soutirée de la colonne par un entonnoir au moyen d'une pompe à accouplement magnétique. Elle est ensuite envoyée à l'instrument à l'essai par une ligne d'échantillon comprenant trois "récipients de Potter" (voir Figure C.2) qui servent à la méthode de référence utilisée, à un débit allant jusqu'à 800 ml/min et à une pression d'environ 0,5 bar. La sortie d'échantillon maximale de cet appareil peut être pratiquement multipliée par deux en utilisant deux unités d'extraction de vapeur afin d'alimenter le réservoir en eau d'échantillon de l'unité de purge de gaz.

C.3 Autres développements

Étant donné qu'il est nécessaire de produire des solutions d'étalonnage pour l'oxygène dans les mesures d'eau sur une plage plus étendue que $1,0 \mu\text{g O}_2/\text{l}$ à $50,0 \mu\text{g O}_2/\text{l}$, il a été décidé d'envisager la possibilité d'utiliser le système déjà décrit. Le même point d'entrée du système, c'est-à-dire l'enveloppe extérieure du condenseur à double serpentin A (voir Figure C.1,

Bloc A), pour l'eau déminéralisée équilibrée par de l'air, a été retenu pour permettre d'utiliser les pompes et les équipements de contrôle de niveau et de débit, que les unités d'extraction de vapeur et de purge de gaz soient toutes les deux en service ou non.

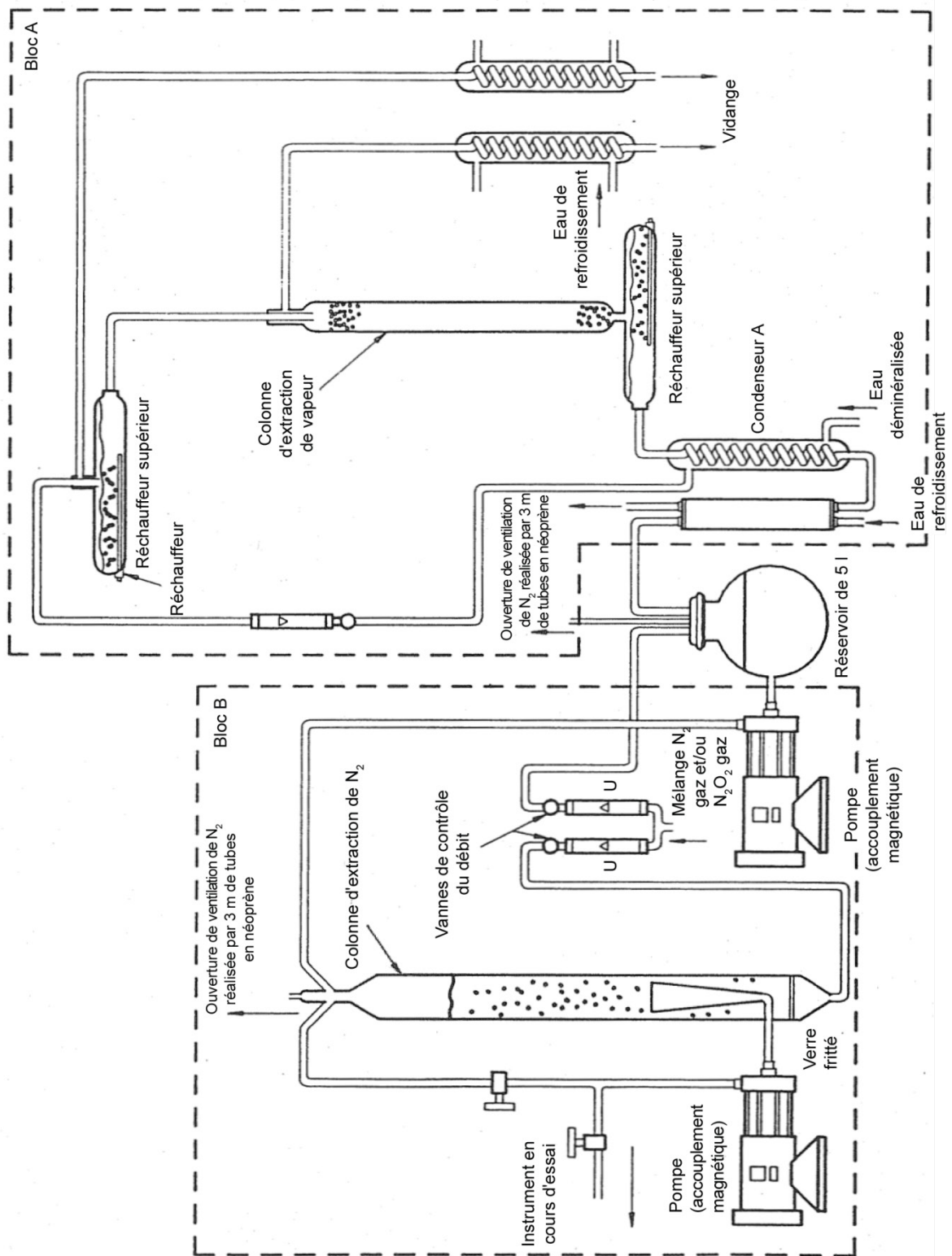
Les résultats de cette étude ont été rapportés et peuvent être résumés comme suit:

- a) L'eau ayant une concentration en oxygène dissous dans la plage 300 µg O₂/l à 8 500 µg O₂/l peut être produite par équilibrage avec de l'azote gazeux ayant une concentration en oxygène comprise entre 0,5 % et 20 %.
- b) Le point a) peut être obtenu sans l'unité d'extraction de vapeur en service à condition que:
 - 1) le mélange de gaz barbote dans la colonne d'eau de 1 100 mm à un débit de 3,5 l/min à 4,0 l/min;
 - 2) le débit d'eau ne dépasse pas 800 ml/min.
- c) La plage de fonctionnement la plus prévisible et la plus stable, sans l'unité d'extraction de vapeur en service, s'obtient lorsque des concentrations de gaz de 0,5 % et 10 % d'oxygène dans l'azote sont utilisées et que les conditions indiquées en b) 1) et 2) sont réunies. Des concentrations en oxygène dissous comprises dans la plage 300 µg O₂/l à 3 000 µg O₂/l sont obtenues.
- d) Le temps de réponse de l'appareil utilisant le mode de fonctionnement ci-dessus est compris entre 7 min et 10 min dans le sens ascendant et descendant.
- e) Au-dessous de 300 µg O₂/l, il est essentiel d'utiliser l'unité d'extraction de vapeur conjointement avec l'unité de purge de gaz.

Notes concernant le fonctionnement du montage:

- f) La vitesse d'ébullition de l'eau dans le réchauffeur inférieur doit être contrôlée de manière à obtenir un débit stable de vapeur remontant dans la colonne jusqu'au condenseur. Une vitesse d'ébullition trop élevée provoque un débordement dans la colonne et une vitesse d'ébullition trop faible peut provoquer un appel d'air dans le système par l'intermédiaire des condenseurs. La vitesse d'ébullition adéquate s'obtient en faisant varier la tension appliquée aux éléments chauffants. Dès que cette tension appliquée est établie, il n'est pas nécessaire qu'elle varie de manière notable lorsque le débit d'eau total est modifié. L'application d'une tension d'environ 150 V a donné des résultats satisfaisants pour le montage d'essai décrit.
- g) La tension appliquée exigée pour le réchauffeur supérieur dépend de la température de l'eau de remplissage qui, à son tour, dépend du rendement de l'échangeur de chaleur et du condenseur A. Sous réserve que l'eau contenue dans ce réchauffeur soit portée à ébullition à une vitesse constante, le montage fonctionne de manière satisfaisante. Là encore, lorsque la tension appliquée au réchauffeur a été établie, il n'est pas nécessaire qu'elle varie de façon significative pour compenser les variations de débit d'échantillon.
- h) Le débit de gaz passant par le réservoir doit être suffisant pour empêcher toute pénétration dans le récipient lorsque la pompe de niveau fonctionne. Un volume tampon, c'est-à-dire plusieurs mètres de tubes en néoprène ou en nylon, est nécessaire en sortie du récipient. Le volume de ce tube tampon est déterminé par la quantité d'eau soutirée du réservoir lorsque la pompe fonctionne et par le débit du gaz de purge. Le montage décrit dispose de 3 m de tubes en néoprène de 6 mm d'alésage et d'un débit de gaz de purge de 500 ml d'azote/min. Les tubes en néoprène servent également de vidange de sécurité en cas de défaillance de la pompe.
- i) Le débit de gaz dans la colonne de purge de l'azote est de 100 ml à 1 500 ml d'azote/min.
- j) La colonne de purge de l'azote ne doit pas pouvoir être remplie d'eau complètement.
- k) Procédures de "démarrage" et d'"arrêt"
 - 1) Procédure de "démarrage"
 - i) Ouvrir l'alimentation en gaz. Le contrôleur de niveau et la colonne de purge remplissent la pompe.
 - ii) Ouvrir l'alimentation en eau de refroidissement.

- iii) Mettre en marche les réchauffeurs.
 - iv) Lorsque l'eau bout en permanence dans les deux réchauffeurs, ouvrir progressivement l'alimentation en eau de remplissage.
 - v) Lorsque le débit d'eau exigé est établi, mettre en marche la pompe de soutirage principale et équilibrer les débits en entrée et en sortie.
 - vi) Ne pas laisser la colonne de gaz se remplir complètement d'eau.
- 2) Procédure d'"arrêt"
- i) Couper les réchauffeurs, fermer l'alimentation en eau de remplissage et en gaz.
 - ii) Laisser les réchauffeurs et les refroidisseurs se vidanger.
 - iii) Couper les pompes de niveau et la pompe de soutirage.
 - iv) Fermer l'alimentation en eau de refroidissement.

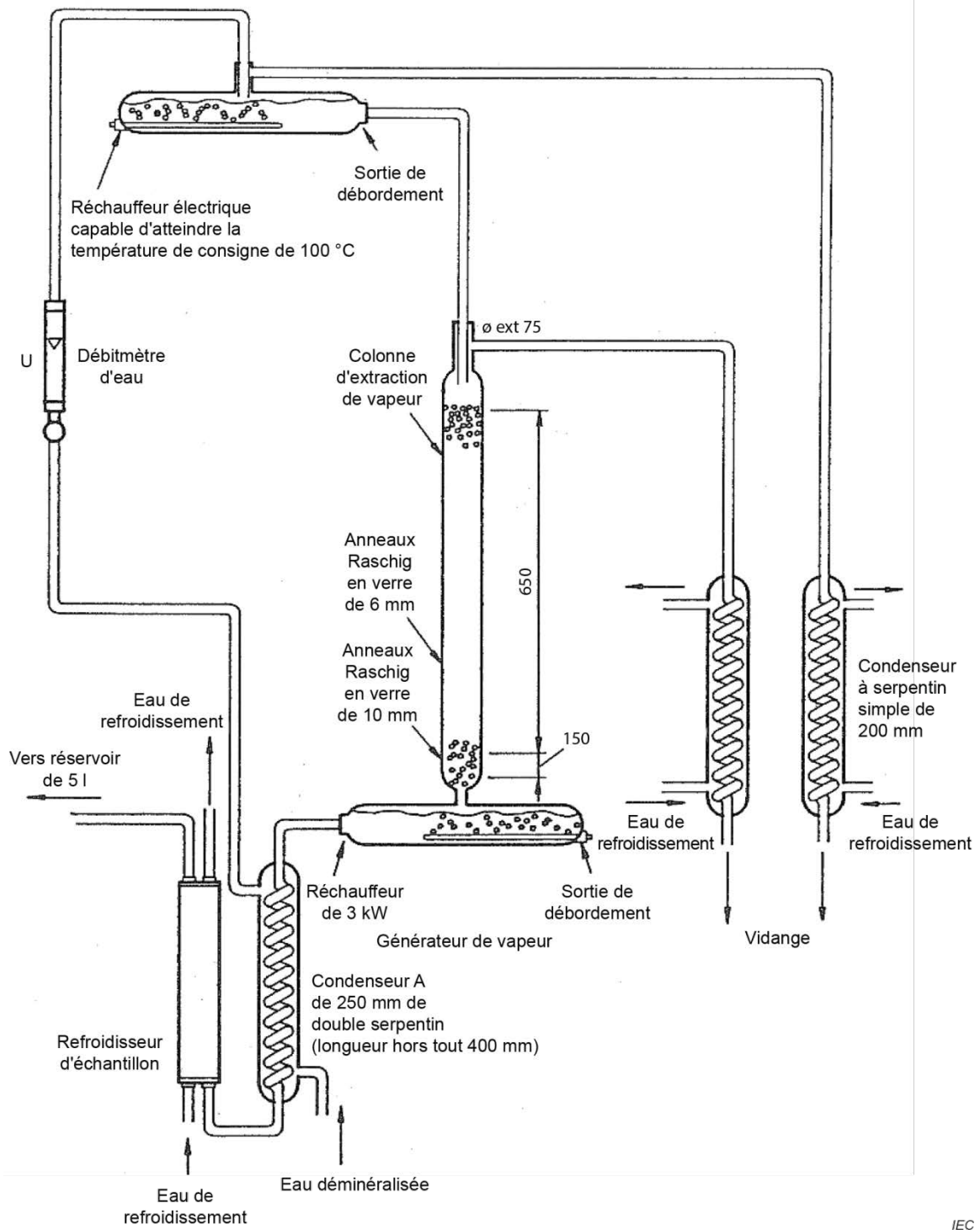


IEC

Se reporter à la Figure C.3 pour les dimensions du Bloc A.

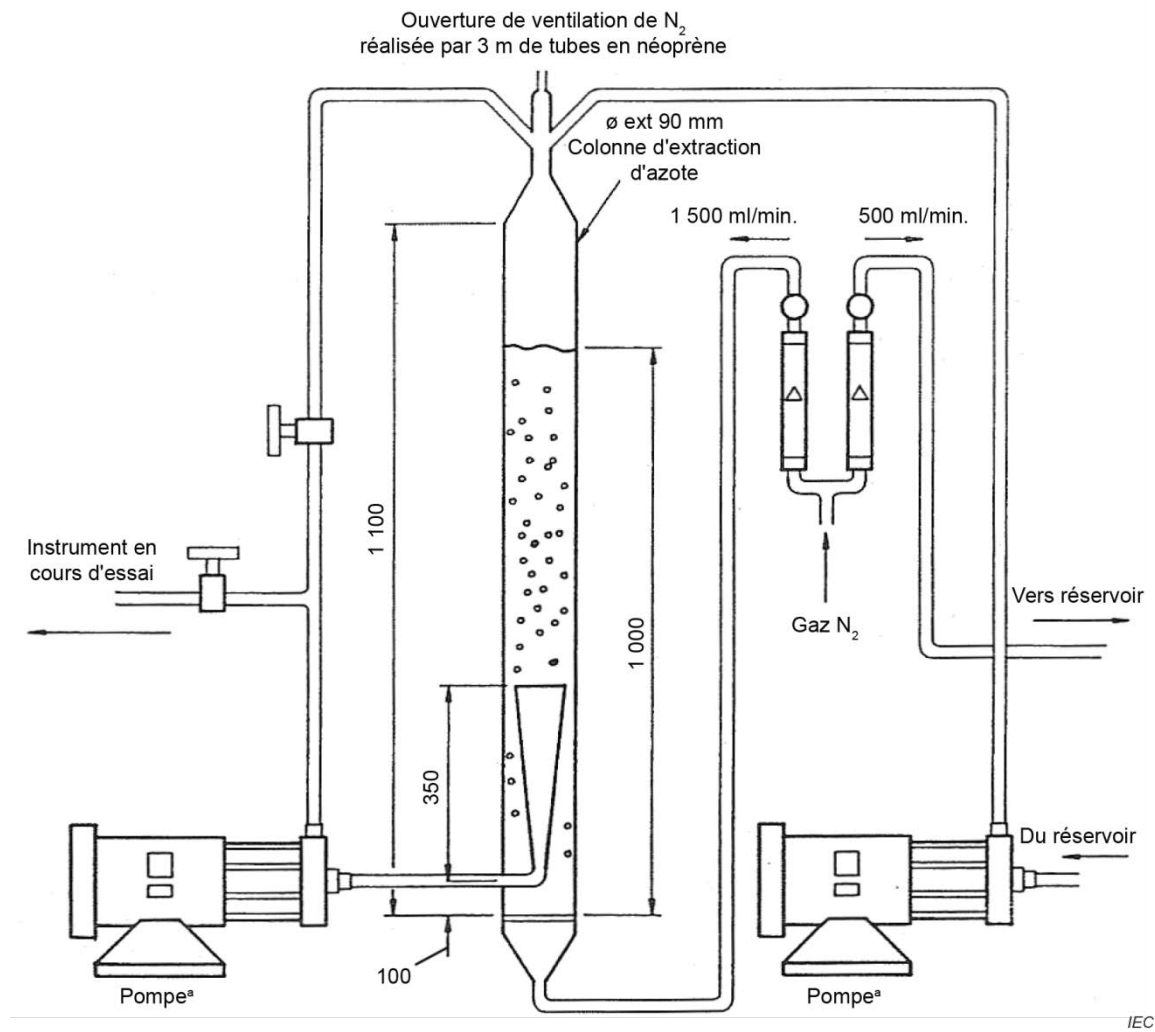
Se reporter à la Figure C.4 pour les dimensions du Bloc B.

Figure C.1 – Montage de laboratoire destiné à produire de l'eau avec un faible niveau d'oxygène dissous



IEC

Figure C.3 – Dimensions du bloc A



^a Les pompes sont de type centrifuge à accouplement magnétique pour éviter tout problème de fuite d'air par les joints de l'axe.

Figure C.4 – Dimensions du bloc B

Bibliographie

- [1] ISO 9001, *Systèmes de management de la qualité – Exigences*
- [2] ISO 5814:2012, *Qualité de l'eau – Dosage de l'oxygène dissous – Méthode électrochimique à la sonde*
- [3] American Society for the Testing of Materials. Annual Book of ASTM Standards, part 31, p. 438 ff (1977) (disponible en anglais seulement)
- [4] GOODFELLOW, G. et al, *Analyst*, Vo1.104, p. 1105 ff (1979) (disponible en anglais seulement)
- [5] POTTER, E. et al. *J. Applied Chemistry*, Vol. 7, p. 459 ff (1957) (disponible en anglais seulement)
- [6] CREASON S.C., et al *Power*, p. 68 ff (1977) (disponible en anglais seulement)
- [7] GRANT, J. et al, Report SSD/SW/N203, Central Electricity Generating Board, Bristol, England (1977) (disponible en anglais seulement)
- [8] PIJANOWSKI, B., *Dissolved Oxygen Sensors – Theory of Operation, Testing and Calibration Techniques in Chemistry and Physics of Aqueous Gas Solutions*, The Electrochemical Society, Inc., Princeton, N.J., U.S.A. (1975) (disponible en anglais seulement)
- [9] WERNKE, A.C. et al., *American Paper Maker*, p. 35 April (1988) (disponible en anglais seulement)
- [10] GRANT J. et al., *The development of a Rig to Produce Low Oxygen Content Water*, SSD/SW/75/N203, January (1977) (disponible en anglais seulement)
- [11] FATT, I., *The Polarographic Oxygen Sensor*, CRC Press, Inc., Cleveland, Ohio (1973) (disponible en anglais seulement)
- [12] LUCERO, D., *Anal. Chem.* 40, p. 707 ff (1968) (disponible en anglais seulement)
- [13] TEEMU NÄYKKI, LAURI JALUKSE, IRJA HELM AND IVO LEITO *Dissolved Oxygen Concentration Interlaboratory Comparison: What Can We Learn? Water 2013*, 5, 420-442 (disponible en anglais seulement)
- [14] Les documents, ainsi que leurs références, traitant de l'oxygène dissous peuvent être consultés dans *Standard methods for the examination of water and wastewater, 2012, 22nd edition, Chapter 4500-O.* (disponible en anglais seulement)
- [15] BENSON, B.B, KRAUSE, D. Jr. *The concentration and isotopic fractionation of gases dissolved in fresh water in equilibrium with the atmosphere: I. Oxygen Limnol. Oceanogr.* 1980, 25 pp. 662–671 (disponible en anglais seulement)
- [16] MORTIMER C.H. 1981. *The oxygen content of air-saturated fresh waters over ranges of temperature and atmospheric pressure of limnological interest. Stuttgart: Schweizerbart, 1981. 23 p. (Communications of the International Association for Theoretical and Applied Limnology, No. 22)* (disponible en anglais seulement)

- [17] BENSON, B.B. KRAUSE D. JR. *The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in freshwater and seawater in equilibrium with the atmosphere. Limnol. Oceanogr.* 1984, 29 pp. 620–632 (disponible en anglais seulement)
-

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

3, rue de Varembé
PO Box 131
CH-1211 Geneva 20
Switzerland

Tel: + 41 22 919 02 11
Fax: + 41 22 919 03 00
info@iec.ch
www.iec.ch