

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE

**Expression of performance of electrochemical analyzers –
Part 2: pH value**

**Expression des qualités de fonctionnement des analyseurs électrochimiques –
Partie 2: Mesure du pH**

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 60746-2:2003



THIS PUBLICATION IS COPYRIGHT PROTECTED

Copyright © 2003 IEC, Geneva, Switzerland

All rights reserved. Unless otherwise specified, no part of this publication may be reproduced or utilized in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying and microfilm, without permission in writing from either IEC or IEC's member National Committee in the country of the requester.

If you have any questions about IEC copyright or have an enquiry about obtaining additional rights to this publication, please contact the address below or your local IEC member National Committee for further information.

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de la CEI ou du Comité national de la CEI du pays du demandeur.

Si vous avez des questions sur le copyright de la CEI ou si vous désirez obtenir des droits supplémentaires sur cette publication, utilisez les coordonnées ci-après ou contactez le Comité national de la CEI de votre pays de résidence.

IEC Central Office
3, rue de Varembe
CH-1211 Geneva 20
Switzerland

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

About the IEC

The International Electrotechnical Commission (IEC) is the leading global organization that prepares and publishes International Standards for all electrical, electronic and related technologies.

About IEC publications

The technical content of IEC publications is kept under constant review by the IEC. Please make sure that you have the latest edition, a corrigenda or an amendment might have been published.

Useful links:

IEC publications search - www.iec.ch/searchpub

The advanced search enables you to find IEC publications by a variety of criteria (reference number, text, technical committee,...).

It also gives information on projects, replaced and withdrawn publications.

IEC Just Published - webstore.iec.ch/justpublished

Stay up to date on all new IEC publications. Just Published details all new publications released. Available on-line and also once a month by email.

Electropedia - www.electropedia.org

The world's leading online dictionary of electronic and electrical terms containing more than 30 000 terms and definitions in English and French, with equivalent terms in additional languages. Also known as the International Electrotechnical Vocabulary (IEV) on-line.

Customer Service Centre - webstore.iec.ch/csc

If you wish to give us your feedback on this publication or need further assistance, please contact the Customer Service Centre: csc@iec.ch.

A propos de la CEI

La Commission Electrotechnique Internationale (CEI) est la première organisation mondiale qui élabore et publie des Normes internationales pour tout ce qui a trait à l'électricité, à l'électronique et aux technologies apparentées.

A propos des publications CEI

Le contenu technique des publications de la CEI est constamment revu. Veuillez vous assurer que vous possédez l'édition la plus récente, un corrigendum ou amendement peut avoir été publié.

Liens utiles:

Recherche de publications CEI - www.iec.ch/searchpub

La recherche avancée vous permet de trouver des publications CEI en utilisant différents critères (numéro de référence, texte, comité d'études,...).

Elle donne aussi des informations sur les projets et les publications remplacées ou retirées.

Just Published CEI - webstore.iec.ch/justpublished

Restez informé sur les nouvelles publications de la CEI. Just Published détaille les nouvelles publications parues. Disponible en ligne et aussi une fois par mois par email.

Electropedia - www.electropedia.org

Le premier dictionnaire en ligne au monde de termes électroniques et électriques. Il contient plus de 30 000 termes et définitions en anglais et en français, ainsi que les termes équivalents dans les langues additionnelles. Egalement appelé Vocabulaire Electrotechnique International (VEI) en ligne.

Service Clients - webstore.iec.ch/csc

Si vous désirez nous donner des commentaires sur cette publication ou si vous avez des questions contactez-nous: csc@iec.ch.

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE

**Expression of performance of electrochemical analyzers –
Part 2: pH value**

**Expression des qualités de fonctionnement des analyseurs électrochimiques –
Partie 2: Mesure du pH**

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

COMMISSION
ELECTROTECHNIQUE
INTERNATIONALE

PRICE CODE
CODE PRIX

S

ICS 19.040; 71.040

ISBN 978-2-83220-372-9

**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 reference	6
3 Terms, definitions, symbols and abbreviations.....	6
4 Procedure for specification	9
4.1 Additional statements on sensor units and analyzers.....	9
4.2 Additional statements on electronic units.....	9
4.3 Statements on sensors.....	10
4.3.1 General	10
4.3.2 Reference electrodes	10
4.3.3 pH sensor.....	10
4.3.4 Temperature compensator.....	10
4.3.5 Auxiliary devices for sensor unit	10
5 Recommended standard values and ranges of influence quantities affecting the performance of electronic units.....	11
6 Verification of values	11
6.1 General aspects	11
6.2 Test procedures for electronic units.....	11
6.2.1 pH scaling	11
6.2.2 Isopotential pH, pH_i	12
6.2.3 Temperature compensation	12
6.3 Test procedures for sensor units	12
6.3.1 Zero point pH	12
6.3.2 Percentage theoretical slope, <i>PTS</i>	12
6.3.3 Isopotential pH, pH_i	12
6.4 Test procedures for analyzers	12
6.4.1 Intrinsic uncertainty	13
6.4.2 Linearity uncertainty	13
6.4.3 Repeatability	13
6.4.4 Output fluctuation	13
6.4.5 Warm-up time.....	13
6.4.6 Drift	13
6.4.7 Response times.....	13
6.4.8 Sample temperature	13
6.4.9 Primary influence quantities.....	13
Annex A (informative)	15
Annex B (informative) Reference buffer solutions: pH as a function of temperature.....	16
Annex C (normative) Alternative procedures for measuring response times : delay (T_{10}), rise (fall) (T_r , T_f) and 90% (T_{90}) times.....	19
Bibliography.....	21

Figure C.1 – Relation between T_{10} , T_r (T_f) and T_{90}	19
Table A.1 – Values of the slope factor, $k = 2,3026 R.T/F$	15
Table B.1 – Values of reference pH buffer solutions at various temperatures	17
Table B.2 – Composition of reference pH buffer solutions	18

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 60746-2:2003

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

**EXPRESSION OF PERFORMANCE OF
ELECTROCHEMICAL ANALYZERS –****Part 2: pH value**

FOREWORD

- 1) The IEC (International Electrotechnical Commission) is a worldwide organization for standardization comprising all national electrotechnical committees (IEC National Committees). The object of the 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, the IEC publishes International Standards. 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. The 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 the 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 National Committees.
- 3) The documents produced have the form of recommendations for international use and are published in the form of standards, technical specifications, technical reports or guides and they are accepted by the National Committees in that sense.
- 4) In order to promote international unification, IEC National Committees undertake to apply IEC International Standards transparently to the maximum extent possible in their national and regional standards. Any divergence between the IEC Standard and the corresponding national or regional standard shall be clearly indicated in the latter.
- 5) The IEC provides no marking procedure to indicate its approval and cannot be rendered responsible for any equipment declared to be in conformity with one of its standards.
- 6) Attention is drawn to the possibility that some of the elements of this International Standard may be the subject of patent rights. The IEC shall not be held responsible for identifying any or all such patent rights.

International Standard IEC 60746-2 has been prepared by subcommittee 65D: Analysing equipment, of IEC technical committee 65: Industrial-process measurement and control.

This second edition cancels and replaces the first edition published in 1982 and constitutes a technical revision.

This bilingual version (2012-12) corresponds to the monolingual English version, published in 2003-01.

The text of this standard is based on the following documents:

FDIS	Report on voting
65D/90A/FDIS	65D/94/RVD

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

The French version of this standard has not been voted upon.

The contents of this second edition remain substantially unchanged.

The major change is that Annex B has been updated in line with recent IUPAC *Recommendations for the measurement of pH*.

This part of IEC 60746 shall be used in conjunction with IEC 60746-1, which includes further definition of the scope and provides for the general aspects of all electrochemical analyzers.

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

The committee has decided that the contents of this publication will remain unchanged until 2007. At this date, the publication will be

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

The contents of the corrigendum of May 2003 and July 2003 have been included in this copy.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 60746-2:2003

EXPRESSION OF PERFORMANCE OF ELECTROCHEMICAL ANALYZERS –

Part 2: pH value

1 Scope

This International Standard is intended:

- to specify terminology, definitions and requirements for statements by manufacturers for analyzers, sensor units and electronic units used for the determination of the pH of aqueous solutions;
- to establish performance tests for such analyzers, sensor units and electronic units;
- to provide basic documents to support the applications of quality assurance standards ISO 9001, ISO 9002 and ISO 9003.

2 Normative reference

The following referenced documents are indispensable for the application 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 60746-1:2002, *Expression of performance of electrochemical analyzers – Part 1: General*

ISO 9001, *Quality management systems – Requirements*

ISO 9002, *Quality systems – Model for quality assurance in production, installation and servicing*

ISO 9003, *Quality systems – Model for quality assurance in final inspection and test*

3 Terms, definitions, symbols and abbreviations

3.1 Terms and definitions

For the purposes of this part of IEC 60746, the definitions given in Clause 3 of IEC 60746-1, as well as the following apply.

3.1.1

pH value

A measure of the conventional hydrogen ion activity a_{H^+} (see equation (1)), in an aqueous solution given by the expression:

$$pH = -\log a_{H^+}$$

It is measured with respect to pH values assigned to certain reference pH buffer solutions. The measurement is performed by determining the e.m.f., E , between a pair of electrodes immersed in the sample to be measured, according to the cell scheme:

Reference electrode | Sample | pH electrode E

and a measurement with the same electrode pair at the same temperature in a reference buffer solution of pH (S_1) according to

Reference electrode | Buffer (S_1) | pH electrode $E(S_1)$

The e.m.f.s $E(S_1)$, etc. are defined as the difference of the potential of the right-hand (pH) electrode minus the potential of the left-hand (reference) electrode.

The pH of the sample is then given ideally by:

$$\text{pH} = \text{pH}(S_1) - \frac{E - E(S_1)}{k} \quad (1)$$

where $k = 2,3026 R \cdot T/F$, the theoretical, Nernstian, slope (see 3.1.2) .

Numerical values for k , the theoretical slope factor, at temperatures from 0 °C to 95 °C, are given in Annex A.

NOTE Measurements in non or partially aqueous media are beyond the scope of this document; the reader should refer to specialist texts.

3.1.2

practical slope factor and percentage theoretical slope

PTS

performance of the electrode pair may fall below the theoretical slope k exhibiting the practical slope k' which may be determined by replacing the sample with a second reference buffer solution of pH value pH (S_2) with an e.m.f. $E(S_2)$, then:

$$k' = \frac{E(S_2) - E(S_1)}{\text{pH}(S_1) - \text{pH}(S_2)} \quad (2)$$

NOTE The difference in pH value between the two reference buffer solutions should be as large as possible, however, solutions above pH 10 and below pH 3 should not generally be used (see Annex B).

The percentage theoretical slope (PTS) is given by:

$$\text{PTS} = \frac{100 k'}{k}$$

Equations (1) and (2) can be combined by substituting k' for k in equation (1) where:

$$\text{pH} = \text{pH}(S_1) - \frac{[E - E(S_1)] \cdot [\text{pH}(S_1) - \text{pH}(S_2)]}{E(S_2) - E(S_1)} \quad (3)$$

and the two reference buffers are usually chosen to bracket the pH of the sample.

3.1.3

pH sensor

the most commonly used pH sensor is the glass electrode, other potentiometric sensors, for example, the antimony electrode only being adopted when its use is precluded. The pH isfet (ion selective field effect transistor) sensor is an alternative to potentiometric sensors, necessitating manufacturer-specific instrumentation.

3.1.4

reference electrode

appropriate half-cell providing a stable potential at constant temperature against which the potential of the pH sensor is measured. Electrical contact with the sample is made at a liquid-junction with the reference electrolyte or an interposed bridge solution.

3.1.5

temperature compensator

electrical sensor in thermal contact with the sample providing the means for temperature compensation

3.1.6

sensor unit

insertion or flow-through housing into which pH and reference sensors, as well as usually, a temperature compensator (see 4.3.4) and possibly auxiliary devices (see 4.3.5) are fitted.

3.1.7

zero point pH

pH value at which the e.m.f. of the electrode pair (sensor unit) is 0 V at a given temperature, unless otherwise stated, understood to be 25 °C.

3.1.8

isopotential pH, pH_i , of the electrode pair (sensor unit)

pH, pH_i , at which the e.m.f., E_i , of the electrode pair is temperature invariant. It is a function of the temperature coefficients of the individual electrodes and provides temperature compensation for the electrode pair zero shift with appropriate instrumentation.

3.1.9

alkaline (or sodium) error of the glass electrode

error of the e.m.f. caused by sensitivity of pH glass electrodes to alkali ions at high pH resulting in apparent low pH values. Major interferences are $Na^+ > Li^+ > K^+ > Ba^{2+}$. Errors increase with increasing alkali concentration, pH and temperature. The magnitude is dependent on the glass membrane composition.

3.1.10

reference buffer solution

aqueous solution prepared according to a specific formula using recognized analytical grade chemicals and water having a conductivity no greater than $2 \mu S \cdot cm^{-1}$ at 25 °C (see Annex B)

3.1.11

solution ground (earth) electrode

inert metal electrode required for differential input instrumentation as a comparison point against which glass and reference electrode potentials are determined. For other applications, it establishes the sample potential at instrument ground (earth)

3.1.12

simulator

simulator providing Nernstian values of e.m.f.s (see 3.1.1 and Table A.1), representing pH values at selected temperatures through a high value series resistor representative of pH sensors.

The simulator comprises a stepped voltage source followed by a selectable series resistor.

The network is such that output voltage steps represent multiples, and may provide sub-multiples, of e.m.f. representing unit pH steps for selectable temperatures. The resistance of the voltage divider network should not exceed 10 k Ω and the selectable series resistor should be 1 000 M Ω ($\pm 10\%$).

3.2 Symbols

a_{H^+} = hydrogen ion activity

pH = pH of the solution measured at temperature t

pH(S_1) = pH of the first reference buffer solution at temperature t

pH(S_2) = pH of the second reference buffer solution at temperature t

pH_i	= pH at the isopotential point
E	= e.m.f. in the measured sample at temperature t
$E(S_1)$	= e.m.f. in the first reference buffer solution at temperature t
$E(S_2)$	= e.m.f. in the second reference buffer solution at temperature t
E_i	= e.m.f. at the isopotential point
F	= the Faraday constant
R	= the molar gas constant
t	= temperature in degrees celsius
T	= the temperature in kelvin of sample
k	= the theoretical, Nernstian, slope of the electrode pair at temperature t
k'	= the practical slope of the electrode pair at temperature t

4 Procedure for specification

See Clause 5 of IEC 60746-1, plus the following:

NOTE Uncertainties and uncertainty limits should be stated in pH values.

4.1 Additional statements on sensor units and analyzers

4.1.1 Type of sensor unit (i.e., flow-through or insertion unit).

4.1.2 Sensor unit dimensions, including mounting and connections.

4.2 Additional statements on electronic units

4.2.1 Number of digits and size of display, or for analogue instruments, scale width.

4.2.2 Output signal/signals, if adjustable, whether isolated from input and/or ground (earth) and permitted output load.

4.2.3 Temperature compensation range, compensator type and maximum permitted resistance of compensator plus connection cable; if only manual compensation available, it should be stated.

4.2.4 Percentage theoretical slope adjustment.

4.2.5 Zero point pH adjustment if provided and sensor pair zero point pH acceptance range.

4.2.6 Isopotential pH, pH_i , and adjustment, if provided.

4.2.7 Range of sample pH temperature coefficient adjustment, if provided.

4.2.8 Maximum allowable common mode input voltage.

4.2.9 If preamplifier may be separately mounted.

4.2.10 Input resistance

4.3 Statements on sensors

4.3.1 General

4.3.1.1 Dimensions, including as appropriate, attached cable and/or connector type.

4.3.1.2 Rated temperature range.

4.3.1.3 Suitability of sensor pair for specific applications, for example, acidic fluoride samples, low conductivity and natural waters.

NOTE Combined sensors incorporating pH and reference electrodes are common, they may also include a temperature compensator.

4.3.2 Reference electrodes

4.3.2.1 Type of reference electrode, whether single or double junction variety and if sealed, gelled or refillable.

4.3.2.2 Reference electrolyte composition.

4.3.2.3 Type of junction between reference electrolyte or interposed bridge solution and sample.

4.3.2.4 If refillable, volume of reservoir and flow rate under stated hydrostatic pressure.

4.3.2.5 Nominal resistance at 25 °C.

4.3.3 pH sensor

4.3.3.1 Type, i.e., glass electrode, isfet or other.

NOTE For isfet sensor, state if preamplifier is available permitting its use with a conventional pH meter.

4.3.3.2 Zero point pH and isopotential pH, pH_i , with stated reference electrode.

4.3.3.3 Rated pH range.

4.3.3.4 Nominal sodium error at 25 °C in, for example, 1 M Na^+ solution at a stated pH in the upper region of the rated pH range.

4.3.3.5 Nominal resistance at 25 °C.

4.3.4 Temperature compensator

Type of compensator (for example, Pt 100).

4.3.5 Auxiliary devices for sensor unit

For example, devices for cleaning, pressurization of reference electrolyte.

4.3.5.1 Required power supply and consumption; compressed air pressure and consumption.

4.3.5.2 Volume and consumption of, for example, cleaning solutions.

5 Recommended standard values and ranges of influence quantities affecting the performance of electronic units

See Annex A of IEC 60746-1.

6 Verification of values

See Clause 6 of IEC 6046-1, plus the following:

6.1 General aspects

6.1.1 Glass electrodes shall be conditioned according to the manufacturer's instructions. At least 12 h hydration in a neutral or mildly acidic buffer solution shall be allowed for initial equilibration of new electrodes.

6.1.2 Reference pH buffer solutions shall be used for all tests unless otherwise agreed upon with the manufacturer (see 3.5 of IEC 60746-1 and Annex B) .

NOTE IUPAC recommended reference buffer solutions are tabulated in Annex B. Other reference pH buffer solutions may be used .

6.1.3 Test solutions shall be applied in a manner suited to the sensor unit.

6.1.3.1 Flow-through sensor units

Solutions shall be applied at a flow rate within the manufacturer's rated range.

6.1.3.2 Insertion sensor units

For measurements with more than one solution, unless otherwise indicated, the electrode pair (sensor unit) shall be rinsed with deionized water, thereafter pre-rinsing with the new solution prior to immersion. It is recommended that measurements shall be made in continuously stirred solutions to ensure homogeneity.

6.2 Test procedures for electronic units

Prior to testing the analyzer, the electronic unit shall be separately tested with a simulator such as that described in 3.1.12 and using either manual temperature control or a suitable resistor connected to the temperature compensator input.

6.2.1 pH scaling

If adjustable, set the isopotential control to the zero point pH, usually both are pH 7, and, if provided, cancel or adjust the sample pH temperature compensation to zero. If manually adjustable, set the percentage slope control to 100%. Adjust the manual or simulated temperature to 25°C or other reference temperature. Connect a simulator and check the scaling throughout pH 0 to pH 14 or the test pH range. At the scale length extremes, switch-in the series high resistance simulating that of the glass electrode as a check of the instrument's input impedance, an immediate transient should rapidly dissipate. Repeat the procedure for other temperatures within the test range (see Table A.1).

With the simulator, impose a lower percentage slope output (for example, at 25 °C for 90 % slope, 53,24 mV per pH unit) at 25 °C or other reference temperature to assess the percentage slope facility.

6.2.2 Isopotential pH, pH_i

The electrode terminals, including solution earth if applicable, are shorted and the temperature set to 25°C, either manually or with a suitable variable resistance¹. The display will indicate the zero point, usually pH 7 and identical to the isopotential pH, pH_i. Change the temperature setting from 0° to 50°C, ideally there will be no display variation.

6.2.3 Temperature compensation

Connect a simulator and adjust the temperature control to 25°C. Apply the appropriate simulated pH values for pH 0 and pH 14, or the test pH span. Repeat the procedure for other temperatures within the test temperature range.

NOTE For instruments with manually adjustable buffer control, repeat the test given in 6.2.2 before performing this test then readjust the buffer control so that no discernible variation is observed on repeating the test.

6.3 Test procedures for sensor units

6.3.1 Zero point pH

Standardize the analyzer in accordance with the manufacturer's instructions. If the instrument does not incorporate zero point pH registration, short the sensor inputs and the zero point pH of the electrode pair is displayed.

6.3.2 Percentage theoretical slope, PTS

$$PTS = \frac{100 \Delta pH_{\text{observed}}}{\Delta pH_{\text{actual}}}$$

Standardize the analyzer in accordance with the manufacturer's instructions. Generally, two buffer solutions are required and the PTS of the electrode pair is registered. Alternatively, with the sensors in a buffer solution at about pH 4 and the percentage slope control, if fitted, set at 100 %, set the display to the appropriate value. Replace the buffer solution with a buffer solution at about pH 9 or pH 10. For those instruments with PTS adjustment, adjust to the appropriate pH value. For those instruments without PTS control, it may be calculated from the ratio of observed to actual pH buffer values by the above equation.

See also 3.1.2 for instruments with manually adjustable buffer control.

6.3.3 Isopotential pH , pH_i

For this test, the electronic unit is switched to voltage mode.

The e.m.f.s of the electrode pair in two buffer solutions, preferably bracketing the nominal isopotential pH, at two or more temperatures at least 20 °C apart. Plot the e.m.f.s against pH, the intersection point is the isopotential pH, pH_i, of the electrode pair.

6.4 Test procedures for analyzers

For applications where these tests are inappropriate, additional procedures may be agreed upon with the manufacturer.

¹ For instruments with manually adjustable buffer control, set the display to the isopotential point, which may be adjustable.

6.4.1 Intrinsic uncertainty**6.4.2 Linearity uncertainty**

Dependent upon the pH test range, this test procedure may have to be performed with fewer than five test solutions (see 6.2.2 of IEC 60746-1).

6.4.3 Repeatability**6.4.4 Output fluctuation****6.4.5 Warm-up time****6.4.6 Drift**

NOTE Drift is usually reported as a linear regression in two ways, short term over a period in the range 1 h to 24h and for a longer period in the range of 30 days to 100 days.

6.4.7 Response times

Procedures are given in Annex C, where Procedure A is the preferred and for flow-through sensor units, the only appropriate method.

6.4.8 Sample temperature

Errors caused by the variation of sample temperature shall be determined at two points in the measurement range near the lower and upper limits. Measurements shall be made at the reference sample temperature, then at the lowest temperature and repeated at the highest temperature of the test range.

NOTE The pH of solutions vary with temperature from approximately $(-0,04 \text{ to } +0,01) \text{ pH}^{\circ}\text{C}^{-1}$. Some electronic units incorporate solution temperature coefficient compensation..

6.4.9 Primary influence quantities

Response to the following influence quantities will generally need to be determined using test solutions near the upper and lower limits of the range. Influence quantities shall first be applied at the reference value, then near the lower and upper rated values. The final measurement shall be made when the quantity is returned to the reference value.

Variation in electrical supply characteristics usually affect the electronic unit only and may be tested with only one solution at the mid point of the span. These tests may be carried out on the electronics unit alone using a simulator.

- Vibration
- Supply voltage
- a.c. supply frequency or,
- d.c. supply ripple and impedance
- Electromagnetic compatibility
- Ambient temperature
- Humidity
- Sample flow-rate
- Sample pressure
- Sample outlet pressure

NOTE Sample pressure variation may affect the reference electrode. Pressure change results in an immediate offset, the magnitude a function of both the differential pressure across the liquid junction and the latter's nature. With non-refillable and gel-filled electrodes, the offset quickly dissipates. For reservoir-fed electrodes with pressure

equilibration between the reservoir and the sample line, the effect is eliminated: without such equilibration the offset will persist.

Additional influence quantities which may require verification are listed in IEC 60746-1.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 60746-2:2003

Annex A

(informative)

Table A.1 – Values of the slope factor, $k = 2,3026 R.T/F$

t °C	k mV	t °C	k mV
0	54,199	50	64,120
5	55,191	55	65,112
10	56,183	60	66,104
15	57,175	65	67,096
20	58,167	70	68,088
25	59,159	75	69,081
30	60,152	80	70,073
35	61,144	85	71,065
40	62,136	90	72,057
45	63,128	95	73,049
$R = 8,314\ 41\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ $F = 96\ 493,1\ \text{C.mol}^{-1}$ T = temperature in kelvin			

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 60746-2:2003

Annex B (informative)

Reference buffer solutions: pH as a function of temperature²

Reference buffer solution data to 50 °C are selected from the IUPAC 2002 *Recommendations for the measurement of pH* [1]³.

Data for higher temperatures are from [2] .

Values were determined in cells without liquid junction.

Buffers and solutions A and J are useful at low and high pH, however, because of liquid junction errors, should not be used when measurements are made within the pH 3 to pH 10 range.

Other reference buffer solutions may be used for calibration and test solutions.

NOTE 1 For highest accuracy, solutions may be prepared with chemicals certified by a national metrological institution

NOTE 2 The IUPAC 2002 *Recommendations* replace those of 1985 and form the basis on which to provide traceability to SI that must include consideration of all uncertainties of pH measurement [1].

² Values are presented in Table B.1 and compositions in Table B.2.

³ Numbers in square brackets refer to the bibliography.

Table B.1 – Values of reference pH buffer solutions at various temperatures

Buffer	0 °C	5 °C	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	37 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	95 °C
A ²	1,67	1,67	1,67	1,67	1,68	1,68	1,68	1,68	1,69	1,69	1,71	1,72	1,74	1,77	1,75	1,81
B ¹	--	--	--	--	--	3,557	3,552	3,549	3,548	3,547	3,549	3,55	3,57	3,60	3,63	3,65
C ¹	4,000	3,998	3,997	3,998	4,000	4,005	4,011	4,018	4,022	4,027	4,050	4,06	4,12	4,16	4,21	4,24
D ¹	6,984	6,951	6,923	6,900	6,881	6,865	6,853	6,844	6,841	6,838	6,833	6,84	6,85	6,86	6,88	6,89
E ¹	7,534	7,500	7,472	7,448	7,429	7,413	7,400	7,389	7,386	7,380	7,367	--	--	--	--	--
F ²	8,47	8,30	8,14	7,99	7,84	7,70	7,56	7,43	7,38	7,31	7,07	--	--	--	--	--
G ²	9,51	9,43	9,36	9,30	9,25	9,19	9,15	--	9,09	9,07	9,01	8,93	8,90	8,88	8,84	8,89
H ¹	9,464	9,395	9,332	9,276	9,225	9,180	9,139	9,102	9,088	9,068	9,011	8,97	8,93	8,91	8,90	8,89
I ¹	10,317	10,245	10,179	10,118	10,062	10,012	9,966	9,926	9,910	9,889	9,828	9,75	9,73	9,73	9,75	9,77
J ²	13,42	13,21	13,00	12,81	12,63	12,45	12,29	12,13	12,07	11,98	11,71	11,45	--	--	--	--

¹ Primary pH (PS) standard, 0° – 50° C [1].² Secondary pH (SS) standard, 0° – 50° C [1].

Table B.2 – Composition of reference pH buffer solutions

Buffer Solution	Substance	Molecular formula	Molality mol. kg ⁻¹	Mass g.dm ⁻³
A	Potassium tetroxalate	$\text{KH}_3\text{C}_4\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,05	12,620
B	Potassium hydrogen tartrate	$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	Saturated at 25°C	6,4
C	Potassium hydrogen phthalate	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	0,05	10,12
D	Disodium hydrogen phosphate	Na_2HPO_4	0,025	3,533
	+ Potassium dihydrogen phosphate	KH_2PO_4	0,025	3,388
E	Disodium hydrogen phosphate	Na_2HPO_4	0,030 43	4,302
	+ Potassium dihydrogen phosphate	KH_2PO_4	0,008 69	1,179
F	Tris†	$(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$	0,016 67	1,999
	+ Tris hydrochloride	$(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2 \cdot \text{HCl}$	0,05	7,800
G	Disodium tetraborate	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0,05	19,012
H	Disodium tetraborate	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0,01	3,806
I	Sodium hydrogen carbonate	NaHCO_3	0,025	2,092
	+ Sodium carbonate	Na_2CO_3	0,025	2,640
J	Calcium hydroxide	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Saturated at 25 °C	1,5

† tris (hydroxymethyl) aminomethane

NOTE All reagents shall be of analytical grade and the conductivity of the water shall be no greater than 2µS cm⁻¹ (at 25 °C).

Annex C (normative)

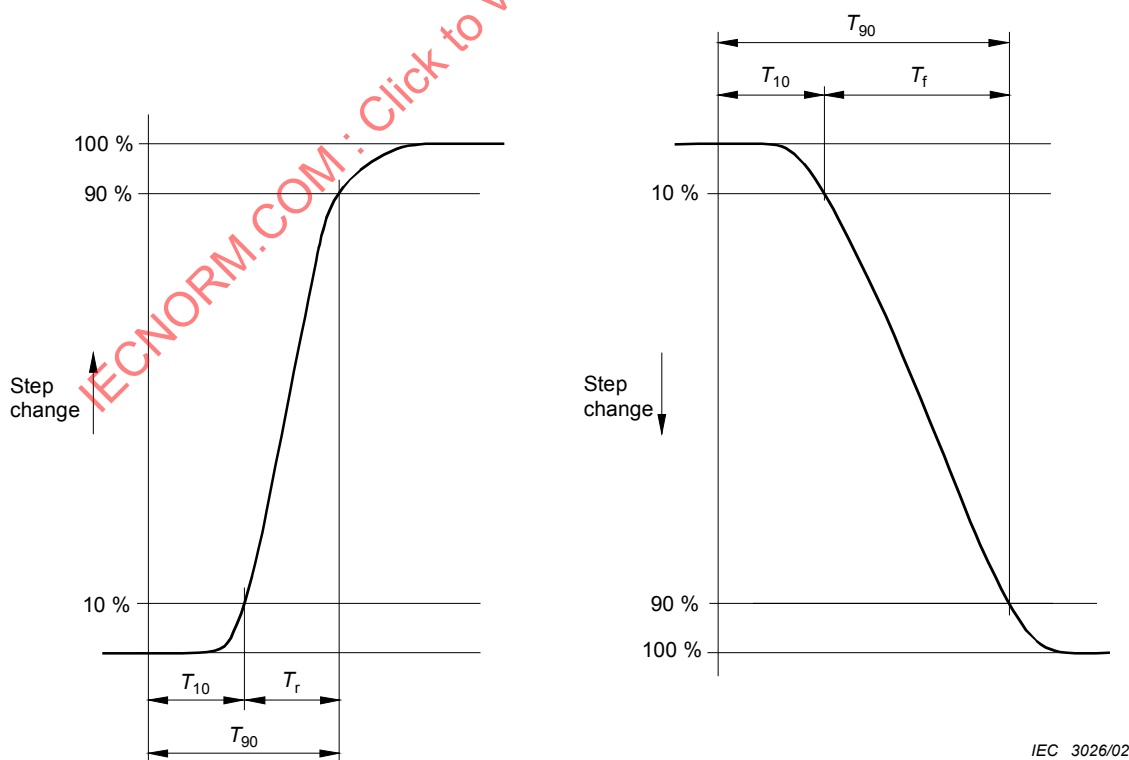
Alternative procedures for measuring response times : delay (T_{10}), rise (fall) (T_r , T_f) and 90% (T_{90}) times

C.1 Procedure A

A recorder is connected to the output terminals of the analyzer. The sensor unit is placed in a flow-through cell (as similar as possible to that cell used in the application) and equipped with a two-way stopcock to supply alternately reference buffer solutions with low and high pH values. A reference buffer solution close to the minimum rated pH value is supplied until a constant reading on the recorder is obtained, then the two-way stopcock is switched to supply a reference buffer solution close to the maximum rated pH value and a mark made on the recorder chart. The maximum pH buffer solution is supplied until a constant reading is obtained. The stopcock is switched back to the minimum pH buffer solution and a second mark is made on the recorder chart. Again, the minimum pH buffer solution is supplied until a constant reading is obtained.

The flow rate of the solutions may be adjusted to the maximum specified by the manufacturer for the analyzer. The temperature of the solutions and sensor unit shall be constant within ± 1 °C and shall be reported with other results.

The values for delay time (T_{10}) and 90% time (T_{90}), for both increasing and decreasing step changes, rise time (T_r) and fall time (T_f) are determined from the chart speed. The larger of the two delay, rise or fall and 90% times are reported.



IEC 3026/02

Figure C.1 – Relation between T_{10} , T_r (T_f) and T_{90}

C.2 Procedure B

Similar to that described in C.1, except that the sensor unit is immersed alternately in two different tanks, one containing a stirred buffer solution close to the minimum rated pH value and the other containing a stirred buffer solution close to the maximum rated pH value. When transferring the sensor unit from one tank to the other, the sensor unit is shaken, not wiped or rinsed. The sensor unit is left in the tanks until constant readings are obtained.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 60746-2:2003

Bibliography

- [1] Buck, R.P., Rondinini, S., Covington, A.K., Baucke, F.G.K., Camoes, M.F., Milton, M.J.T., Mussini, T., Naumann, R., Pratt, K.W., Spitzer, P., Wilson, G.S., *Recommendations for the measurement of pH*, J. Pure. Appl. Chem., 2002, 74, 2169-2200
 - [2] Bates, R.G., *Determination of pH*, 2nd ed. J. Wiley, New York, 1973.
-

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 60746-2:2003

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	24
1 Domaine d'application	26
2 Références normatives	26
3 Termes, définitions, symboles et abréviations	26
3.1 Termes et définitions	26
3.2 Symboles	29
4 Procédure pour la spécification	29
4.1 Informations complémentaires concernant les détecteurs et les analyseurs	29
4.2 Informations complémentaires concernant les unités électroniques	29
4.3 Informations concernant les détecteurs	30
4.3.1 Généralités	30
4.3.2 Électrodes de référence	30
4.3.3 Détecteur de pH	30
4.3.4 Compensateur de température	31
4.3.5 Dispositifs auxiliaires pour détecteur	31
5 Valeurs et domaines normalisés recommandés pour les grandeurs d'influence affectant les qualités de fonctionnement des unités électroniques	31
6 Vérification des valeurs	31
6.1 Considérations générales	31
6.2 Procédures d'essai des unités électroniques	32
6.2.1 Mise à l'échelle du pH	32
6.2.2 pH isopotential, pH_i	32
6.2.3 Compensation en température	32
6.3 Procédures d'essai des détecteurs	32
6.3.1 Point zéro pH	32
6.3.2 Pourcentage de la pente théorique (<i>PPT</i>)	33
6.3.3 pH isopotential, pH_i	33
6.4 Procédures d'essai des analyseurs	33
6.4.1 Incertitude intrinsèque	33
6.4.2 Incertitude de linéarité	33
6.4.3 Répétabilité	33
6.4.4 Fluctuation du signal de sortie	33
6.4.5 Temps de préchauffage	33
6.4.6 Dérive	33
6.4.7 Temps de réponse	33
6.4.8 Température de l'échantillon	33
6.4.9 Principales grandeurs d'influence	34
Annexe A (informative)	35
Annexe B (informative) Solutions tampons de référence: pH en fonction de la température	36
Annexe C (normative) Autres procédures pour la mesure des temps de réponse: temps de retard (T_{10}), temps de montée (descente) (T_r , T_f) et temps de réponse à 90 % (T_{90})	39

Bibliographie.....	41
Figure C.1 – Relation entre T_{10} , T_r , (T_f) et T_{90}	40
Tableau A.1 – Valeurs du facteur de pente, $k = 2,3026$ R.T/F	35
Tableau B.1 – Valeurs des solutions tampon de pH de référence à différentes températures	37
Tableau B.2 – Composition des solutions tampon de pH de référence	38

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 60746-2:2003

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

EXPRESSION DES QUALITÉS DE FONCTIONNEMENT DES ANALYSEURS ÉLECTROCHIMIQUES –

Partie 2: Mesure du pH

AVANT-PROPOS

- 1) La Commission Electrotechnique Internationale (CEI) est une organisation mondiale de normalisation composée de l'ensemble des comités électrotechniques nationaux (Comités nationaux de la CEI). La CEI 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, la CEI – 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 la CEI"). 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 la CEI, participent également aux travaux. La CEI 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 la CEI concernant les questions techniques représentent, dans la mesure du possible, un accord international sur les sujets étudiés, étant donné que les Comités nationaux de la CEI intéressés sont représentés dans chaque comité d'études.
- 3) Les Publications de la CEI se présentent sous la forme de recommandations internationales et sont agréées comme telles par les Comités nationaux de la CEI. Tous les efforts raisonnables sont entrepris afin que la CEI s'assure de l'exactitude du contenu technique de ses publications; la CEI 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 la CEI s'engagent, dans toute la mesure possible, à appliquer de façon transparente les Publications de la CEI dans leurs publications nationales et régionales. Toutes divergences entre toutes Publications de la CEI et toutes publications nationales ou régionales correspondantes doivent être indiquées en termes clairs dans ces dernières.
- 5) La CEI 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 la CEI. La CEI 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.

La Norme internationale CEI 60746-2 a été établie par le sous-comité 65D: Appareils pour l'analyse de composition, du comité d'études 65 de la CEI: Mesure, commande et automation dans les processus industriels.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition, parue en 1982, et constitue une révision technique.

La présente version bilingue (2012-12) correspond à la version anglaise monolingue publiée en 2003-01.

Le texte anglais de cette norme est issu des documents 65D/90A/FDIS et 65D/94/RVD.

Le rapport de vote 65D/94/RVD donne toute information sur le vote ayant abouti à l'approbation de cette norme.

La version française de cette norme n'a pas été soumise au vote. Le contenu de cette deuxième édition demeure, en grande partie, inchangé.

La modification principale est celle de l'Annexe B; cette dernière a été mise à jour pour être en accord avec le récent document de l'IUPAC: *Recommendations for the measurement of pH*.

La présente partie de la CEI 60746 doit être utilisée conjointement avec la CEI 60746-1, qui comprend une définition plus détaillée du domaine d'application et traite des aspects généraux de tous les analyseurs électrochimiques.

Cette publication a été rédigée selon les Directives ISO/CEI, Partie 2.

Le comité a décidé que le contenu de cette publication ne sera pas modifié avant 2007. À cette date, la publication sera

- reconduite,
- supprimée,
- remplacée par une édition révisée, ou
- amendée.

Le contenu du corrigendum de mai 2003 et celui du corrigendum de juillet 2003 ont été pris en considération dans le présent document.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 60746-2:2003

EXPRESSION DES QUALITÉS DE FONCTIONNEMENT DES ANALYSEURS ÉLECTROCHIMIQUES –

Partie 2: Mesure du pH

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale a pour but:

- de spécifier la terminologie, les définitions, les exigences relatives aux énoncés des caractéristiques par les constructeurs des analyseurs, détecteurs et unités électroniques utilisés pour la détermination du pH des solutions aqueuses;
- d'établir les essais de qualité de fonctionnement pour ces analyseurs, détecteurs et unités électroniques;
- de fournir les documents de base dans le cadre de l'application des normes d'assurance qualité: ISO 9001, ISO 9002 et ISO 9003.

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application 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).

CEI 60746-1:2002, *Expression des qualités de fonctionnement des analyseurs électrochimiques – Partie 1: Généralités*

ISO 9001, *Systèmes de management de la qualité – Exigences*

ISO 9002, *Systèmes qualité – Modèle pour l'assurance de la qualité en production, installation et prestations associées*

ISO 9003, *Systèmes qualité – Modèle pour l'assurance de la qualité en contrôle et essais finals*

3 Termes, définitions, symboles et abréviations

3.1 Termes et définitions

Pour les besoins de la présente partie de la CEI 60476, les définitions données à l'Article 3 de la CEI 60746-1, ainsi que les suivantes, s'appliquent.

3.1.1

mesure du pH

mesure de l'activité conventionnelle de l'ion hydrogène a_{H^+} (voir l'équation (1)), en solution aqueuse, donnée par l'expression:

$$pH = -\log a_{H^+}$$

Elle est mesurée par rapport aux valeurs de pH assignées à certaines solutions tampon de pH de référence. La mesure est effectuée, en déterminant la f.é.m., E , entre une paire

d'électrodes immergées dans l'échantillon à mesurer, selon le schéma d'une cellule constituée par:

Électrode de référence | Échantillon | Électrode pH E

et une mesure avec la même paire d'électrodes, à la même température, dans une solution tampon de référence pH (S_1) selon le schéma:

Électrode de référence | Tampon de référence (S_1) | Électrode pH $E(S_1)$

Les f.é.m. $E(S_1)$, etc. sont définies comme étant la différence entre le potentiel du côté droit (électrode pH) et celui du côté gauche (électrode de référence).

Le pH de l'échantillon est alors donné théoriquement par:

$$\text{pH} = \text{pH}(S_1) - \frac{E - E(S_1)}{k} \quad (1)$$

où $k = 2,3026 R \cdot T/F$, la pente de Nernst théorique (voir 3.1.2).

Les valeurs numériques de k , le facteur de pente théorique, à des températures comprises entre 0 °C et 95 °C, sont données à l'Annexe A.

NOTE Les mesures dans des médias non ou partiellement aqueux sont hors du domaine d'application de ce document; il convient que le lecteur se reporte aux textes spécialisés.

3.1.2

facteur de pente pratique et pourcentage de pente théorique

PPT (PTS en anglais)

la qualité de fonctionnement de la paire d'électrodes peut descendre au-dessous de la pente théorique k , présentant la pente pratique k' , qui peut être déterminée en remplaçant l'échantillon par une seconde solution tampon de référence de valeur de pH, pH (S_2), avec une f.é.m. $E(S_2)$, alors:

$$k' = \frac{E(S_2) - E(S_1)}{\text{pH}(S_1) - \text{pH}(S_2)} \quad (2)$$

NOTE Il convient que la différence en valeurs de pH entre les deux solutions tampon de référence soit aussi grande que possible; cependant, il convient de ne pas utiliser des solutions de pH supérieur à 10 et inférieur à 3 (voir l'Annexe B).

Le pourcentage de la pente théorique (*PPT*) est donné par:

$$\text{PTS} = \frac{100 k'}{k}$$

Les équations (1) et (2) peuvent être combinées en substituant k' à k dans l'équation (1), où:

$$\text{pH} = \text{pH}(S_1) - \frac{[E - E(S_1)] \cdot [\text{pH}(S_1) - \text{pH}(S_2)]}{E(S_2) - E(S_1)} \quad (3)$$

et les deux solutions tampons de référence sont généralement choisies de manière à encadrer le pH de l'échantillon

3.1.3

détecteur de pH

le détecteur de pH le plus généralement utilisé est l'électrode de verre, d'autres détecteurs potentiométriques, par exemple, l'électrode d'antimoine étant uniquement adoptée quand son utilisation est exclue. Le détecteur de pH *ISFET* (transistor à effet de champ à ion sélectif) est une alternative aux détecteurs potentiométriques, rendant nécessaire une instrumentation spécifique du constructeur

3.1.4

électrode de référence

demi-cellule appropriée fournissant un potentiel stable à température constante par rapport à laquelle le potentiel du détecteur de pH est mesuré. Le contact électrique avec l'échantillon est fait à une jonction liquide avec l'électrolyte de référence ou avec une solution de pontage interposée

3.1.5

compensateur de température

détecteur électrique, en contact thermique avec l'échantillon, fournissant les moyens de compensation en température

3.1.6

détecteur

enveloppe à insertion ou à circulation dans laquelle sont installés des détecteurs de pH et de référence, ainsi que, généralement, un compensateur de température (voir 4.3.4) et éventuellement des dispositifs auxiliaires (voir 4.3.5)

3.1.7

point zéro pH

valeur du pH à laquelle la f.é.m. de la paire d'électrodes (détecteur) est de 0 V à une température donnée; sauf spécification contraire, il est entendu que celle-ci est égale à 25 °C

3.1.8

pH isopotential, pH_i , de la paire d'électrodes (détecteur)

pH, pH_i , auquel la f.é.m., E_i , de la paire d'électrodes (détecteur) est invariante avec la température. C'est une fonction des coefficients de température des différentes électrodes et fournit la compensation de température pour le décalage du zéro de la paire d'électrodes avec l'instrumentation appropriée

3.1.9

erreur alcaline (ou sodium) de l'électrode de verre

erreur de f.é.m. due à la sensibilité des électrodes de verre de pH aux ions alcalins à haut pH, ayant pour résultat de faibles valeurs de pH apparentes. Les interférences principales sont $Na^+ > Li^+ > K^+ > Ba^{2+}$. Les erreurs augmentent avec la concentration en ions alcalins, le pH et la température. La grandeur dépend de la composition de la membrane de verre

3.1.10

solution tampon de référence

solution aqueuse préparée selon une formule spécifique, à l'aide de produits chimiques de qualité analytique reconnus et d'eau de conductivité n'excédant pas $2 \mu S \cdot cm^{-1}$ à 25 °C (voir l'Annexe B)

3.1.11

électrode de masse (de terre)

électrode inerte en métal requise, pour une instrumentation à entrée différentielle, comme point de comparaison par rapport auquel les potentiels des électrodes de verre et de référence sont déterminés. Pour d'autres applications, elle établit le potentiel de l'échantillon à la masse (à la terre) de l'instrument

3.1.12**simulateur**

simulateur fournissant les valeurs des f.é.m. de Nernst (voir 3.1.1 et le Tableau A.1), représentant des valeurs de pH à des températures sélectionnées à travers une forte résistance en série représentative des détecteurs de pH.

Le simulateur comporte une source en échelons de tension suivie d'une résistance en série sélectionnable.

Le réseau est conçu de telle manière que les échelons de tension de sortie correspondent à des multiples, et peut fournir des sous-multiples, de la f.é.m. représentant des échelons de pH unitaires pour des températures sélectionnables. Il convient que la résistance du réseau diviseur de tension ne dépasse pas 10 kΩ et que la résistance en série sélectionnable soit de 1 000 MΩ (±10 %)

3.2 Symboles

a_{H^+}	=	activité de l'ion hydrogène
pH	=	pH de la solution mesuré à la température t
pH(S ₁)	=	pH de la première solution tampon de référence, à la température t
pH(S ₂)	=	pH de la seconde solution tampon de référence, à la température t
pH _i	=	pH au point isopotential
E	=	f.é.m. (force électromotrice) dans l'échantillon mesuré à la température t
$E(S_1)$	=	f.é.m. dans la première solution tampon de référence, à la température t
$E(S_2)$	=	f.é.m. dans la seconde solution tampon de référence, à la température t
E_i	=	f.é.m. au point isopotential
F	=	constante de Faraday
R	=	constante moléculaire des gaz
t	=	température en degrés Celsius
T	=	température thermodynamique de l'échantillon en degrés Kelvin
k	=	pente de Nernst théorique de la paire d'électrodes à la température t
k'	=	pente pratique de la paire d'électrodes à la température t

4 Procédure pour la spécification

Voir l'Article 5 de la CEI 60746-1, ainsi que les points suivants:

NOTE Il est recommandé d'indiquer les incertitudes et leurs limites en valeurs de pH.

4.1 Informations complémentaires concernant les détecteurs et les analyseurs

4.1.1 Type de détecteur (c.-à-d. à circulation, ou inséré).

4.1.2 Dimensions du détecteur, y compris montage et connexions.

4.2 Informations complémentaires concernant les unités électroniques

4.2.1 Nombre de chiffres et taille de l'affichage, ou pour les instruments analogiques, étendue d'échelle.

4.2.2 Sortie du signal/des signaux, si réglable, si isolée de l'entrée et/ou de la masse (de la terre) et charge de sortie autorisée.

4.2.3 Domaine de compensation en température, type de compensateur et résistance autorisée maximale du compensateur plus le câble de raccordement; si seule une compensation manuelle est disponible, il convient de l'indiquer.

4.2.4 Réglage du pourcentage de pente théorique.

4.2.5 Réglage du point zéro pH, si disponible, et domaine d'acceptation du point zéro pH de la paire du détecteur.

4.2.6 pH isopotential, pH_i , et réglage, si fourni.

4.2.7 Domaine de réglage du coefficient de température du pH de l'échantillon, si fourni.

4.2.8 Tension d'entrée maximale admissible en mode commun.

4.2.9 Si un préamplificateur peut être monté séparément.

4.2.10 Résistance d'entrée.

4.3 Informations concernant les détecteurs

4.3.1 Généralités

4.3.1.1 Dimensions, y compris le cas échéant, les câbles associés et/ou le type de connecteur.

4.3.1.2 Domaine de température assigné.

4.3.1.3 Adéquation de la paire du détecteur pour des applications spécifiques, par exemple, échantillons de fluorure acide, faible conductivité et eaux minérales.

NOTE Les détecteurs combinés incorporant des électrodes pH et de référence sont courants; ils peuvent également inclure un compensateur de température.

4.3.2 Électrodes de référence

4.3.2.1 Type d'électrode de référence, de type jonction simple ou double et si scellée, gélifiée ou rechargeable.

4.3.2.2 Composition de l'électrolyte de référence.

4.3.2.3 Type de jonction entre l'électrolyte de référence ou la solution de pontage interposée et l'échantillon.

4.3.2.4 Si rechargeable, le volume de réservoir et le débit sous la pression hydrostatique indiquée.

4.3.2.5 Résistance nominale à 25 °C.

4.3.3 Détecteur de pH

4.3.3.1 Type, c.-à-d. électrode de verre, *ISFET* ou autre.

NOTE Pour un détecteur *ISFET*, indiquer si un préamplificateur est disponible, permettant son utilisation avec un pH-mètre conventionnel.

4.3.3.2 Point zéro pH et pH isopotential, pH_i , avec l'électrode de référence indiquée.

4.3.3.3 Domaine de pH assigné.

4.3.3.4 Erreur nominale due à l'ion sodium à 25 °C dans, par exemple, une solution de Na⁺ à 1,0 mole au pH indiqué, dans la région supérieure du domaine de pH assigné.

4.3.3.5 Résistance nominale à 25 °C.

4.3.4 Compensateur de température

Type de compensateur (par exemple, Pt 100).

4.3.5 Dispositifs auxiliaires pour détecteur

Par exemple, dispositifs pour le nettoyage, pour la pressurisation de l'électrolyte de référence.

4.3.5.1 Alimentation électrique nécessaire et consommation; pression d'air comprimé et consommation.

4.3.5.2 Volume et consommation, par exemple, de solutions de nettoyage.

5 Valeurs et domaines normalisés recommandés pour les grandeurs d'influence affectant les qualités de fonctionnement des unités électroniques

Voir l'Annexe A de la CEI 60746-1.

6 Vérification des valeurs

Voir l'Article 6 de la CEI 6046-1, ainsi que les points suivants:

6.1 Considérations générales

6.1.1 Les électrodes de verre doivent être conditionnées selon les instructions du constructeur. Une période d'au moins 12 h d'hydratation dans une solution tampon neutre ou modérément acide doit être respectée pour assurer l'équilibre des électrodes neuves.

6.1.2 Des solutions tampons de pH de référence doivent être utilisées pour tous les essais, sauf indication contraire en accord avec le constructeur (voir 3.5 de la CEI 60746-1 et l'Annexe B).

NOTE Les solutions tampons de référence recommandées par l'IUPAC sont données par le Tableau B.2 de l'Annexe B. D'autres solutions tampon de pH de référence peuvent être utilisées.

6.1.3 Les solutions d'essai doivent être appliquées d'une manière qui convient au détecteur.

6.1.3.1 Détecteurs à circulation

Les solutions doivent être appliquées avec un débit compris dans le domaine assigné du constructeur.

6.1.3.2 Détecteurs insérés

Pour les mesures avec plusieurs solutions, sauf indication contraire, la paire d'électrodes (détecteur) doit être rincée avec de l'eau déminéralisée, ensuite pré-rincée avec la nouvelle

solution, avant immersion. Il est recommandé de faire les mesures dans des solutions agitées en permanence pour en assurer l'homogénéité.

6.2 Procédures d'essai des unités électroniques

Avant de soumettre l'analyseur aux essais, l'unité électronique doit être soumise aux essais séparément en utilisant un simulateur, comme celui décrit en 3.1.12, et en utilisant, soit la commande manuelle de température, soit une résistance adéquate reliée à l'entrée du compensateur de température.

6.2.1 Mise à l'échelle du pH

Si le pH isopotential est ajustable, régler la commande au point zéro pH, habituellement tous les deux sont au pH 7, et, le cas échéant, annuler ou ajuster la compensation de température du pH de l'échantillon à zéro. Si elle est manuellement ajustable, régler la commande du pourcentage de pente à 100 %. Régler la température manuelle ou simulée à 25 °C ou à une autre température de référence. Connecter un simulateur et vérifier la graduation dans toute l'échelle de pH de 0 à 14 ou dans le domaine d'essai du pH. Aux extrêmes de l'étendue de l'échelle, insérer la forte résistance en série, simulant de ce fait l'électrode de verre, assurant une vérification de l'impédance de l'entrée de l'instrument; il convient qu'un transitoire immédiat disparaisse rapidement. Répéter la procédure pour d'autres températures du domaine de l'essai (voir le Tableau A.1).

Avec le simulateur, imposer une sortie de pourcentage de pente inférieur, à 25 °C (par exemple, pour 25 °C une pente à 90 %, 53,24 mV par unité de pH) ou à une autre température de référence, pour évaluer la fonctionnalité du pourcentage de pente.

6.2.2 pH isopotential, pH_i

Les bornes des électrodes, y compris mise à la terre de la solution, le cas échéant, sont court-circuitées et la température est réglée à 25 °C, manuellement ou avec une résistance variable appropriée¹. L'affichage indiquera le point zéro, habituellement pH 7 et identique au pH isopotential, pH_i . Modifier la température en la réglant de 0 °C à 50 °C, en principe il n'y aura aucune variation d'affichage.

6.2.3 Compensation en température

Connecter un simulateur et régler la commande de température à 25 °C. Appliquer les valeurs de pH simulées appropriées pour pH 0 et pH 14, ou pour l'étendue de l'échelle de pH de l'essai. Répéter la procédure pour d'autres températures du domaine de l'essai en température.

NOTE Pour les instruments avec une commande de tampon ajustable manuellement, avant d'effectuer cet essai, répéter l'essai donné en 6.2.2, ensuite réajuster la commande de tampon de telle sorte qu'aucune variation discernable ne soit observée en répétant l'essai.

6.3 Procédures d'essai des détecteurs

6.3.1 Point zéro pH

Normaliser l'analyseur, conformément aux instructions du constructeur. Si l'instrument ne comprend pas d'enregistrement du point zéro pH, court-circuiter les entrées du détecteur et le point zéro pH de la paire d'électrodes est affiché.

¹ Pour les instruments avec une commande de tampon ajustable manuellement, placer l'affichage au point isopotential, lequel peut être réglable.

6.3.2 Pourcentage de la pente théorique (*PPT*)

$$PPT = \frac{100 \Delta pH_{\text{observé}}}{\Delta pH_{\text{réel}}}$$

Normaliser l'analyseur, conformément aux instructions du constructeur. D'une façon générale, deux solutions tampon sont nécessaires et le *PPT* de la paire d'électrodes est enregistré. Alternativement, avec les détecteurs dans une solution tampon à un pH d'environ 4 et la commande du pourcentage de pente, si elle existe, réglée à 100 %, positionner l'affichage à la valeur appropriée. Remplacer la solution tampon par une solution tampon à un pH d'environ 9 ou 10. Pour les instruments avec réglage de *PPT*, ajuster à la valeur de pH appropriée. Pour les instruments sans commande *PPT*, il peut être calculé à partir du rapport de la valeur du pH observé à la valeur du pH réel de la solution tampon, à l'aide de l'équation ci-dessus.

Voir également 3.1.2 pour les instruments comportant une commande de tampon réglable manuellement.

6.3.3 pH isopotential, pH_i

Pour cet essai, l'unité électronique est commutée en mode de tension.

Les f.é.m. de la paire d'électrodes dans deux solutions tampon, encadrent de préférence le pH isopotential nominal, par le pH isopotential à deux températures distinctes ou plus, séparées par au moins 20 °C. Tracer les courbes de la f.é.m. en fonction du pH, le point d'intersection est le pH isopotential, pH_i , de la paire d'électrodes.

6.4 Procédures d'essai des analyseurs

Pour les applications où ces essais sont inadéquats, des procédures d'essais supplémentaires peuvent faire l'objet d'un accord avec le constructeur.

6.4.1 Incertitude intrinsèque

6.4.2 Incertitude de linéarité

En fonction du domaine d'essai du pH, cette procédure d'essai peut devoir être exécutée avec moins de cinq solutions d'essai (voir 6.2.2 de la CEI 60746-1).

6.4.3 Répétabilité

6.4.4 Fluctuation du signal de sortie

6.4.5 Temps de préchauffage

6.4.6 Dérive

NOTE Une dérive est habituellement signalée comme une régression linéaire de deux manières différentes: une période courte d'une durée de 1 h à 24 h et une période plus longue d'une durée de 30 jours à 100 jours.

6.4.7 Temps de réponse

Les procédures sont données à l'Annexe C, où la Procédure A est préférable, et la seule procédure appropriée pour les détecteurs à circulation.

6.4.8 Température de l'échantillon

Les erreurs provoquées par la variation de la température de l'échantillon doivent être déterminées en deux points dans le domaine de mesure, près des limites inférieures et supérieures. Les mesures doivent être faites à la température de l'échantillon de référence,

puis à la plus basse température et répétées à la température la plus élevée du domaine d'essai.

NOTE Le pH des solutions change avec la température, d'approximativement $(-0,04 \text{ à } +0,01) \text{ pH}^{\circ}\text{C}^{-1}$. Certaines unités électroniques comprennent une compensation du coefficient de température de la solution.

6.4.9 Principales grandeurs d'influence

La réponse aux grandeurs d'influence suivantes nécessitera généralement d'être déterminée en utilisant des solutions d'essai près des limites supérieures et inférieures du domaine. Les grandeurs d'influence doivent d'abord être appliquées à la valeur de référence, puis à des valeurs proches des valeurs assignées inférieures et supérieures. La mesure finale doit être faite quand la grandeur est renvoyée à la valeur de référence.

La variation des caractéristiques d'alimentation électrique affecte habituellement l'unité électronique seule et peut être soumise aux essais avec une solution uniquement, au point médian de l'étendue de l'échelle. Ces essais peuvent être effectués sur l'unité électronique seule, en utilisant un simulateur.

- vibrations;
- tension d'alimentation;
- fréquence d'alimentation en courant alternatif; ou
- ondulation de l'alimentation en courant continu et impédance;
- compatibilité électromagnétique;
- température ambiante;
- humidité;
- débit de l'échantillon;
- pression de l'échantillon;
- pression de sortie de l'échantillon.

NOTE La variation de pression de l'échantillon peut affecter l'électrode de référence. Le changement de pression a comme conséquence un décalage immédiat, dont l'amplitude est une fonction de la pression différentielle à travers la jonction liquide et de la nature de cette dernière. Avec des électrodes non rechargeables et remplies de gel, le décalage disparaît rapidement. Pour les électrodes alimentées par réservoir avec équilibrage de pression entre le réservoir et la ligne d'échantillons, l'effet est éliminé; sans un tel équilibrage le décalage persistera.

Des grandeurs d'influence additionnelles, pouvant nécessiter des vérifications, sont énumérées dans la CEI 60746-1.