

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**



THIS PUBLICATION IS COPYRIGHT PROTECTED

Copyright © 2018 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 l'IEC ou du Comité national de l'IEC du pays du demandeur. Si vous avez des questions sur le copyright de l'IEC ou si vous désirez obtenir des droits supplémentaires sur cette publication, utilisez les coordonnées ci-après ou contactez le Comité national de l'IEC de votre pays de résidence.

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

Tel.: +41 22 919 02 11
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.

IEC Catalogue - webstore.iec.ch/catalogue

The stand-alone application for consulting the entire bibliographical information on IEC International Standards, Technical Specifications, Technical Reports and other documents. Available for PC, Mac OS, Android Tablets and iPad.

IEC publications search - webstore.iec.ch/advsearchform

The advanced search enables 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 online and also once a month by email.

Electropedia - www.electropedia.org

The world's leading online dictionary of electronic and electrical terms containing 21 000 terms and definitions in English and French, with equivalent terms in 16 additional languages. Also known as the International Electrotechnical Vocabulary (IEV) online.

IEC Glossary - std.iec.ch/glossary

67 000 electrotechnical terminology entries in English and French extracted from the Terms and Definitions clause of IEC publications issued since 2002. Some entries have been collected from earlier publications of IEC TC 37, 77, 86 and CISPR.

IEC 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: sales@iec.ch.

A propos de l'IEC

La Commission Electrotechnique Internationale (IEC) 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 IEC

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

Catalogue IEC - webstore.iec.ch/catalogue

Application autonome pour consulter tous les renseignements bibliographiques sur les Normes internationales, Spécifications techniques, Rapports techniques et autres documents de l'IEC. Disponible pour PC, Mac OS, tablettes Android et iPad.

Recherche de publications IEC - webstore.iec.ch/advsearchform

La recherche avancée permet de trouver des publications IEC 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.

IEC Just Published - webstore.iec.ch/justpublished

Restez informé sur les nouvelles publications IEC. 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 de termes électroniques et électriques. Il contient 21 000 termes et définitions en anglais et en français, ainsi que les termes équivalents dans 16 langues additionnelles. Egalement appelé Vocabulaire Electrotechnique International (IEV) en ligne.

Glossaire IEC - std.iec.ch/glossary

67 000 entrées terminologiques électrotechniques, en anglais et en français, extraites des articles Termes et Définitions des publications IEC parues depuis 2002. Plus certaines entrées antérieures extraites des publications des CE 37, 77, 86 et CISPR de l'IEC.

Service Clients - webstore.iec.ch/csc

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

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

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 60746-4:2018

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.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 60746-4:2018

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*

3 Terms and definitions

For the purposes of this document, the terms and definitions given in IEC 60746-1 and the following apply.

ISO and IEC maintain terminological databases for use in standardization at the following addresses:

- IEC Electropedia: available at <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online browsing platform: available at <http://www.iso.org/obp>

¹ Numbers in square brackets refer to the Bibliography.

3.1 Oxygen sensor properties

3.1.1

membrane covered amperometric sensor

sensor with a membrane covered metal cathode, a metal or metal/metal salt anode, optional auxiliary or reference electrodes and temperature sensors

Note 1 to entry: The electrochemical reduction of molecular oxygen occurs at the membrane-covered cathode. The metal or metal/metal salt anode provides a well-defined, electrochemically reversible oxidation reaction within the special filling electrolyte solution of the sensor. A gas-permeable membrane is employed to separate the electrolyte filling solution from the test medium to avoid contamination and to achieve a stable diffusion potential. In the case of applications in the gaseous phase the unit, volume fraction (v/v) are used.

Note 2 to entry: The cell can function as an electrochemical two-electrode cell, or as a potentiostatic three-electrode cell, or either as a galvanic cell. Within potentiostatic three-electrode cells, a high-impedance, current-free reference electrode is additionally implied to optimize the polarization voltage.

Note 3 to entry: Membrane-covered amperometric sensors are provided with temperature sensors located at the active sites of the electrode cells being in thermal contact with the media to be measured.

3.1.2

sensor sensitivity

change in electrode current of the amperometric cell caused by the application of a partial pressure of oxygen

3.1.3

zero current of sensor

current delivered by the sensor when the dissolved oxygen concentration or partial pressure is zero

Note 1 to entry: The zero current is expressed in μA or in nA .

3.1.4

polarization

voltage to be applied to an amperometric cell during a time period to increase the stability of the sensor

3.1.5

stabilization time

time period necessary for obtaining a stable measurement after reconnecting the sensor unit to the electronic unit for polarization purposes (see 3.1.4)

Note 1 to entry: Regeneration of the sensor with a new membrane or an electrolyte change or installation of a replacement sensor will require a subsequent stabilization time.

3.1.6

oxygen consumption

electrochemical reduction of molecular oxygen at the cathode of amperometric oxygen sensors

3.2 Electronics

3.2.1

electronic unit

electronic device of an electrochemical two-electrode cell comprises a stabilized DC voltage source and an electronic circuitry with a low impedance, direct current amplifier and optional microprocessor circuitries

Note 1 to entry: If the electronic unit of the analyzer comprises a microprocessor device, the detected amperometric signal will be digitised and evaluated to analyse the oxygen content.

Note 2 to entry: To quantify the amperometric signal of the oxygen reduction, software-based algorithmic routines or data sets comprising solubility tables of oxygen in water (with consideration of temperature, pressure and salinity) [2] and a vapour pressure table of water are used.

3.2.2

auxiliary electronics

electronic devices provided for potentiostatic circuitries and for temperature and pressure transducers

Note 1 to entry: In electronic devices for three-electrode cells, additional potentiostatic circuitries are implemented.

3.3 Measurement units and solubility of oxygen

3.3.1

partial pressure

units for the expression of the oxygen partial pressure (pO_2):

millibar (mbar) or kilopascal (kPa)

Note 1 to entry: In the case of special applications, the units mm Hg (Torr) and inch Hg may be used with known conversion ratio [2].

Note 2 to entry: In the case of applications in the gaseous phase the unit, volume fraction (v/v) are used.

Volume fraction is the quotient of the volume of a specified component and the sum of the volumes of all components of a gas mixture before mixing, all volumes referring to the pressure and the temperature of the gas mixture. Volume fraction will be expressed in %. The volume fraction and volume concentration take the same value if, at the same state conditions, the sum of the component volumes before mixing and the volume of the mixture are equal. However, because the mixing of two or more non-ideal gases at the same state conditions is usually accompanied by a slight contraction (or, less frequently, a slight expansion), this is not generally the case.

[SOURCE: EN 50104:2010, 3.1.5]

3.3.2

concentration

units for expression of the dissolved oxygen concentration (cO_2):

parts per million (ppm) = milligram $\cdot$ kg⁻¹

parts per billion (ppb) = μ g $\cdot$ kg⁻¹

Note 1 to entry: The mass of the test medium means in this case the mass of the sample water, including salts or other substances dissolved or suspended in it.

Note 2 to entry: Although ppm (parts per million) units are used in this document, it is sometimes convenient to use the units of milligrams per litre (mg $\cdot$ dm⁻³) or of micrograms per litre (μ g $\cdot$ dm⁻³).

3.3.3

oxygen saturation index

unit for the expression of the dissolved oxygen in percent (%) to express the relative saturation of the actual oxygen concentration (parts per million), as fraction of the theoretical oxygen concentration (parts per million) of the air-saturated solution at the actual conditions of pressure, temperature and salinity

3.3.4

oxygen solubility

maximal possible dissolved oxygen concentration of the water sample in contact and equilibrium with air (air-saturated solution) at the actual conditions of pressure, temperature and salinity

Note 1 to entry: The oxygen solubility in water is dependent on other dissolved organic and inorganic compounds, dissolved electrolytes, salt-content in seawater (salinity) [2].

3.4 Test media

3.4.1

test medium

stable mixture of gases (nitrogen, nitrogen + oxygen), saturated with water vapour or humidified reference air showing a known concentration or a known partial pressure of oxygen used for performance tests

Note 1 to entry: The concentration (see 3.3.2) or partial pressure or volume fraction (see 3.3.1) of dissolved oxygen and its uncertainty range shall be known.

3.4.2

calibration solution

stable mixture of humidified (saturated with water vapour) gases (nitrogen, oxygen) or humidified reference air exhibiting a known stable concentration or partial pressure or volume fraction of oxygen (with traceable uncertainties) used for calibration of the analyzer

3.4.3

zero oxygen solution

solution with dissolved gas (pure nitrogen) or dissolved molecular or ionogenic compounds (substitutes) used to eliminate the content of free oxygen or a gaseous phase (pure nitrogen) saturated with water vapour

4 Influence quantities for membrane covered amperometric sensors

4.1 Temperature

In addition to the temperature dependent solubility-effect of oxygen [2], the temperature has an impact on membrane-covered amperometric sensors owing to the temperature-dependent variation of the diffusion of oxygen molecules at the liquid interfaces of membrane-covered sensors.

4.2 Pressure

Pressure affects the dissolved oxygen saturation value, or respectively the maximal oxygen concentration or the oxygen partial pressure [2]. The air-pressure of the ambient media (calibration with water-vapour saturated air) or respectively the sample pressure has to be determined applying an appropriate pressure sensor or has to be manually entered at the electronic unit (see 3.2.1).

4.3 Dissolved substances

Dissolved inorganic substances (salts, acids, alkalies) as well as organic substances have an impact on the oxygen solubility in water.

In seawater, the salinity (salt content by weight) shall be considered in addition to the measured temperature by employing combined salinity-temperature tables in order to determine the correct oxygen solubility [2].

4.4 Flow

Membrane covered amperometric sensors show in principle a small, but intrinsic, oxygen-consumption, which requires an adjusted flow-rate given at rated operation conditions.

5 Procedure for specification

5.1 Zero and span drift

Statements shall be made on zero and span drift in accordance with IEC 60746-1:2003, 6.2.5

5.2 Additional specifications for the sensor unit

5.2.1 Electrode and sensor materials

The manufacturer shall state the composition of the electrodes of the sensor and the construction materials in contact with the sample.

5.2.2 Dimensions of the sensor

Dimensions of the sensor shall be stated.

5.2.3 Permitted temperature and pressure range

Limiting conditions and rated ranges of use for sample conditions shall be stated including flow rate (if appropriate), pressure and temperature.

5.2.4 Temperature measurement and temperature compensation

The temperature measurement and the temperature compensation shall be specified.

5.2.5 Pressure compensation

The sensor pressure compensation technique shall be stated if relevant.

5.2.6 Zero current

The zero current of the sensor expressed in μA or in nA shall be stated.

5.2.7 Sensor sensitivity

The change in electrode current in μA or nA caused by the application of oxygen shall be stated at rated operation conditions, at rated reference conditions of 25 °C and at reference pressure of 1 013 hPa.

5.2.8 Stabilization time

The period of time (minutes, hours) shall be stated that is necessary for obtaining a stable measurement after reconnecting the sensor to the electronic unit for polarization purposes.

5.2.9 Oxygen consumption

The oxygen consumption expressed in ng or μg of oxygen per hour shall be stated at rated operation conditions, at rated reference conditions of 25 °C and at reference pressure of 1 013 hPa.

5.2.10 Flow rate

Sample flow-rate requirements, if relevant.

5.2.11 Method and extent of sensor regeneration

The recommended time interval for sensor regeneration and the procedure for sensor regeneration shall be stated.

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

See Annex A of IEC 60746-1:2003.

7 Verification of values

7.1 General

7.1.1 General aspects of verification of values

See IEC 60746-1:2003, 6.1 and 6.2.

7.1.2 Testing procedure for linearity of the electronic unit

Modify the input current in accordance with IEC 60746-1:2003, 6.2.2.

7.1.3 Rated reference conditions for testing

During all tests, sample pressure and applied flow-rate shall remain constant within $\pm 1\%$ at the stated mean working value. If this is not possible (e.g. in the case of change of the barometric pressure), appropriate corrections shall be made. Excepted for tests at various temperatures, all other testing done in Clause 7 shall be conducted with the sample temperature within $\pm 0,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ of the mean working temperature. Unless otherwise stated, the mean temperature is $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

7.2 Simulator for testing electronic units

Testing of electronic units for linearity, zero and span adjustment, temperature compensation and effect of influence quantities such as supply voltage and frequency, room temperature, etc., shall be accomplished by using a suitable current source to substitute the sensor. Caution should be used to make sure that auxiliary electronics, temperature compensation devices or substitutes are still part of the electronics, so that the unit is fully operable and that, with electronic units employing a polarization voltage source for the sensor, no interaction occurs between the voltage source and the sensor simulating a current source.

7.3 Calibration solutions

See Annexes B and C.

7.4 Testing procedures for complete analyzer (sensor unit connected to electronic unit)

7.4.1 Intrinsic uncertainty

A signal representing approximately the mid-scale value of the rated input range, resulting from the exposure of the sensor unit to an appropriate level dissolved oxygen, is used to test for intrinsic uncertainty as described in 6.2.1 of IEC 60746-1:2003.

7.4.2 Linearity uncertainty

7.4.2.1 Realisation of procedure

Testing procedures are given in IEC 60746-1:2003, 6.2.2.

7.4.2.2 Sensor unit

Using an appropriate electronic unit, perform the test described in 7.4.2.3.

7.4.2.3 Analyzer

The sensor unit is exposed to calibration solutions of known dissolved oxygen content representing nearly zero, nearly full scale and at least three intermediate calibration points whose values are approximately uniformly distributed. It is important to provide adequate stirring. The final output of the analyzer is recorded. These steps are repeated once, and the

linear least squares curve fit is calculated using both readings for each calibration point. The linearity error is determined graphically or numerically and expressed in terms of percent of rated range and corresponds to the maximum deviation for the least squares fit line. For reasons of efficiency, this test can be combined with the test for repeatability (see 7.4.3.3).

7.4.3 Repeatability

7.4.3.1 Realisation of procedure

Testing procedures are given in IEC 60746-1:2003, 6.2.5.

7.4.3.2 Sensor unit

Using an appropriate electronic unit, perform the test described in 7.4.3.3.

7.4.3.3 Analyzer

The sensor unit is exposed to test solutions representing as nearly as possible the minimum, the maximum and the median rated values. The steps are repeated N times (where $N > 6$) in each test solution in turn, at intervals of at least ten times the instruments' 90 % (T_{90}) response time. The recorded readings are converted to concentration units. The standard deviation is calculated for each set of recorded values for each solution and reported as repeatability.

7.4.4 Interference uncertainty (whole analyzer)

See IEC 60746-1:2003, 6.2.8.1.

Since the interrelationships which exist between influence quantities and results obtained are complex, the method used for testing interfering errors is left for agreement between the manufacturer and the user.

7.4.5 Zero drift and span drift

7.4.5.1 Sensor unit

Using an appropriate electronic unit, perform the test described in 7.4.5.2.

7.4.5.2 Analyzer

The sensor is exposed for 20 times T_{90} to a near-zero calibration solution. The data collection device reading is adjusted to approximately 5 % of full scale to serve as a "live zero". The sensor is then exposed for 20 times T_{90} to a calibration solution or a test solution that gives a reading between 75 % and 95 % of full scale. The difference between the two readings is noted. The test is repeated without further adjustment after the specified time interval, which is used for stability determinations (see IEC 60746-1:2003, 6.2.5), has elapsed. The zero and span drift uncertainties are reported in terms of percent of the rated range.

7.4.6 Output fluctuation of the analyzer

The sensor unit is exposed to test solutions representing as nearly as possible the minimum, the maximum and the median rated values. The steps are repeated N times (where $N > 6$) in each test solution in turn, at intervals of at least ten times the instruments 90 % time. The data collection device readings are converted to concentration units. The standard deviation is calculated for each set of recorded values for each solution and reported as repeatability.

7.4.7 Delay times T_{10} and 90 % rise or fall times T_{90}

7.4.7.1 Sensor unit

Using an appropriate electronic unit, perform the test as described in 7.4.7.2 or 7.4.7.3. depending on the sensor type.

7.4.7.2 Analyzers incorporating flow-cell sensor

Two calibration solutions or stable test solutions shall be provided with means of supplying either to the sensor inlet, at rated flowrate, selected by an appropriate two-way valve at the inlet port. The two test solutions shall differ in dissolved oxygen concentration by at least 50 % of the rated range. With a data-collection device connected to its output terminal, the analyzer is flushed with near-zero test solution until a constant reading is obtained. Then the upscale test solution is introduced, and a flag is set at the recording of the data collection device. Flow is continued until a constant reading is obtained. The values for delay time and 90 % rise time are determined from the data record. Successively, the first near-zero test solution is introduced once more, until the constant reading is obtained, and delay time as well as 90 % fall time are determined from the data record.

7.4.7.3 Analyzers incorporating immersion-type sensor

The test is similar, but the two test solutions are held in open containers of at least 10 litres capacity and provided with appropriate stirring. The sensor is transferred from one container to the other and a flag is set at the recording of the data collection device at the moment of immersion. Care should be taken to prevent exchange of oxygen from ambient air to the test solutions.

7.4.8 Temperature compensation

7.4.8.1 Temperature compensation test

- To compensate the temperature dependency of the temperature dependent diffusion rate of the sensor membrane; and
- to perform the correct expression of the oxygen analyzer using the stated measuring units (see 3.3) for the dissolved oxygen measurement;
- based on the known interrelations of: temperature, oxygen partial pressure, water vapor pressure, solubility in water, salinity effects, ambient atmospheric and sample pressure [2].

The complete test is performed twice with the temperature of the test solutions and at least two different test temperatures, depending on the application of the analyzer.

7.4.8.2 Temperature compensation test – measuring unit, concentration

Within the maximum temperature – and concentration – range, the compensation of variations of the sample temperature will be tested.

7.4.8.3 Temperature compensation test – measuring unit, partial pressure

Within the maximum temperature – and partial pressure – range, the compensation of variations of the sample temperature will be tested.

7.4.8.4 Temperature compensation test – measuring unit, percent (oxygen saturation index)

The test can be performed by means of an air saturated water sample, at constant atmospheric pressure at two different test temperatures, at rated reference conditions of 25 °C and in addition at +15 °C and at +35 °C or in addition at the minimum and maximum specified temperature range. An additional operating uncertainty of the analyzer's 100 % saturation value will be reported.

7.4.9 Operating uncertainty of the whole analyzer

See IEC 60746-1:2003, 3.26.

Operating uncertainty has to be tested over a sufficiently long working period, with regard to the most important influence quantities, which may be different in each particular case. The effect of each influence quantity shall be tested at its maximal and minimal value within the rated operating range. For analyzers with pO₂ or % measuring units, the effects of the variation of barometric pressure will also be tested. It is convenient to test with the analyzed medium at complete saturation (see Annexes A and B), but the effect of influence quantities at a value near midscale value of the measuring range has also to be verified.

7.4.10 Determination of the sensor unit residual signal

The sensor unit is exposed to a zero oxygen solution with zero oxygen concentration and containing no cross-interferences. These solutions can be prepared by saturating a demineralized water solution with pure nitrogen passed through a fine-porosity frilled bubbler. Alternatively, one may use a 2 % sodium sulfite solution in demineralized water. Precautions shall be taken to eliminate the possibility of back diffusion of atmospheric oxygen. The analyzer output signal after 20 times the T_{90} time is reported as the residual signal (given preferentially in units of nA, 10⁻⁹ A).

7.4.11 Oxygen consumption

The sensor unit is exposed to a given volume of sample water contained in a closed vessel and the dissolved oxygen concentration is recorded for a period of several hours. The difference between the initial and the final dissolved oxygen concentration (mg/l), multiplied with the volume of the sample (litres) and divided by the elapsed time (hours) gives the value of the mean oxygen consumption in mg/h (milligrams per hour) – the consumption at the mean concentration value. The test shall be performed at constant sample temperature. Precautions shall be taken to eliminate the possibility of back diffusion of atmospheric oxygen. It is preferable to begin with a concentration value near saturation.

Annex A (informative)

Supplementary general information on amperometric oxygen sensors

A.1 Sensors' performance characteristics

These characteristics are established by its electrochemical and mass transport characteristics. When utilizing an amperometric sensor with an external voltage source, an electrochemical potential is impressed across the electrodes. In operation, the current due to the oxygen present in the test sample is determined by the number of oxygen molecules impinging the cathode in the unit of time, which depends on the dissolved oxygen concentration as well as on its diffusion rate and on the permeability of the existing membrane.

The oxygen reduction reaction is most generally conducted on a noble metal electrode (Au, Pt or Rh). Silver has also been used as a working electrode but is susceptible to poisoning by H_2S and other sulfur compounds. The overall reduction mechanism for oxygen at the cathode may be expressed as:

a) Cathodic reaction at the cathode electrode:

The oxygen reduction reaction is most generally conducted on a noble metal electrode (Au, Pt or Rh). Silver has also been used as a working electrode but is susceptible to poisoning by H_2S and other sulfur compounds. The overall reduction mechanism for oxygen at the cathode may be expressed as:

- acid solutions $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
- alkaline solutions $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

b) Anodic reaction at the anode electrode:

The corresponding reaction at the anode is dependent on the choice of anode material and electrolyte.

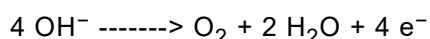
1) For voltage-driven amperometric sensors, silver is the most widely used anode material, which reacts as follows:

- chloride containing solutions $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} + \text{e}^-$
- alkaline solutions $2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

2) For galvanic amperometric sensors, the most commonly used materials are Cd or Pb, which are oxidized in alkaline electrolytes as follows:

- $\text{Cd} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cd(OH)}_2 + 2\text{e}^-$
- $\text{Pb} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

3) For equilibrium sensors oxygen is produced at the anode as follows:



Tables of oxygen solubility in pure water as a function of temperature, and of oxygen solubility in saline water as a function of chloride ion concentration and temperature are given in [2].

Temperature compensation of membrane permeability is usually conducted automatically in most instruments by measuring the temperature of the test sample and correcting the output signal of the sensor by electronic means to make it invariant with changes in sample temperature. This is sometimes not done automatically, but by manual adjustment.

Most modern analyzers incorporate not only means for temperature compensation of the dissolved oxygen concentration, but also for that of partial pressure and/or percent of solubility. The best way to compensate is to apply an appropriate algorithm to combine concentration with temperature measurement, in order to obtain either the partial pressure or the percent value at working temperature.

The reader is referred to excellent texts and theoretical sensor design papers [11], [12], and [13] for further information about the design, function and operating characteristics of amperometric oxygen sensors. Operation of equilibrium dissolved oxygen sensors is contrasted with that of diffusion sensors [9].

A.2 Precautions

The use of plastic tubing should be minimized as diffusional partial pressure leaks can occur across the tubing walls. Diffusional leaks can also occur in fitting connections that appear to be correctly made up when tested with conventional leak testing equipment. Diffusion-tight metallic fittings are recommended.

The sensor should be periodically calibrated to check its zero and span values to ascertain correct function and to eliminate the possibility of false oxygen readings due to sensor poisoning or internal failure.

Since the oxygen sensor consumes oxygen in the measurement process, it is required that adequate flow past the face of the sensor be provided to supply fresh, representative sample, undepleted in dissolved oxygen, to the sensor face for analysis.

Equilibrium sensors are unaffected by variations in sample flow rate.

Contamination of the sensor membrane or of the bare metal electrodes can result in reduced sensitivity and increase in the response time of the sensor to changes in dissolved oxygen content.

Contamination may be inorganic, as in the case of coating with ion hydroxides, or organic, as with oils or greases.

Inert fouling does not affect the sensitivity of equilibrium dissolved oxygen sensors, unless the sensor becomes totally encapsulated. Inert fouling will however lengthen the response time of equilibrium sensors, as well as of the other membrane-covered sensors.

Bare metal electrodes are particularly prone to chemical contamination, but the same can sometimes occur even with membrane-covered sensors. In fact, though the diffusion-limiting membrane of the sensor is ionically impermeable, dissolved gases such as H₂S, HCN and organic materials can dissolve in the membrane material and diffuse into the sensor with resultant contamination of the electrode materials of the sensor or the sensor electrolyte.

A.3 Sensor calibration techniques

Several different methods may be employed in the calibration of dissolved oxygen analyzers that employ amperometric sensors. These methods are applicable to the range from ppb ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$) to ppm (mg/dm^3).

The methods suited for use in calibration are the following:

- air calibration (not suitable for bare metal electrodes);
- standardization to values obtained on grab sample by other accepted analytical techniques (Winkler, Potter, leucomethylene blue, indigo carmine);
- electrolytic generation.

The methods suited for performance testing are the following:

- saturation approach of Pijanowski [8];
- electrolytic generation;
- central Electricity Board (UK) Techniques [7].

A distinction can be drawn between calibration techniques employed at the analysis site for in-use testing and calibration of the membrane-covered amperometric dissolved oxygen sensor and those techniques more suited to control facility performance testing of analytical systems employing these sensors to check conformity to specifications. This division is a practical matter, all the techniques detailed will serve as a basis for calibration in either operational environment, but the suitability is a matter of convenience.

Some of the available apparatus has been extensively verified and cross-checked, such as collecting a sample and analyzing it by the indigo carmine or Winkler techniques, while some calibration or spiking techniques are less well documented and still in the process of evolution. When the grab sample approach is used, a sample is analyzed by an independent wet chemical technique such as the indigo carmine, Winkler or modified Winkler procedures [3]. A leucomethylene blue colorimetric technique useful at the $\mu\text{g/l}$ level has been reported by Goodfellow [4] to improve upon the accuracy and interference tolerance by the modified Winkler technique described by Potter [5]. This technique is claimed to offer faster determinations than the Winkler technique with better stability and sensitivity than the indigo carmine technique. The analyzer is standardized to the value obtained by the wet chemical test. These wet chemical tests have been accepted as standard methods, but shall be used selectively, owing to problems caused by interferences. Other problems can be encountered by change of composition of the grab sample with time, owing to leakage, contamination, or reaction. Another negative aspect of this approach is that a static batch measurement is being utilized as the standardization technique for a continuous measurement system.

An additional approach to calibration is the saturation of an aqueous test solution with 20.95 % oxygen or with calibration blends of lower oxygen concentration. Saturation with 20.95 % oxygen should yield a solution exhibiting the solubility characteristics of oxygen in the solution. Attainment of the equilibrium oxygen saturation can be noted by the attainment of constant oxygen response. Once constant response has been obtained, one may force the agreement of the analyzer with the known value. Saturation with oxygen blends of lower concentration may be conducted to derive solutions of lower dissolved oxygen concentrations.

A particularly expedient technique for the calibration of dissolved oxygen analyzers is to calibrate the sensor with ambient air [6]. This procedure is however feasible only with membrane-covered sensors. This calibration standard will have the same partial pressure as exhibited by an air saturated fresh water sample, provided that the employed ambient air be saturated with water vapour at 100 % relative humidity.

A test rig for generation of test levels of oxygen in the range of 0 $\mu\text{g/l}$ to 50 $\mu\text{g/l}$ has been described by Grant et al [10]. Its tested range of applicability is limited to $\mu\text{g/l}$ standards, but this conceptual basis and hardware have been extended to the preparation of parts $10^{-6} \times \text{mg/dm}^3$ level standards with good performance established up to levels of 8 mg/dm^3 of dissolved oxygen.

Pijanowski [8] has reported saturation techniques of use to calibrate dissolved oxygen analyzers. These techniques are of particular value in the calibration of dissolved oxygen analyzers at the mg/dm^3 level and of solutions containing dissolved solids. See Annex C.

Annex B

(informative)

Technique for the preparation of batch calibration standards by the saturation approach [10]

Although ppm units are used in this document, it is sometimes preferable to use the units of $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ or mg/dm^3 .

In addition, the effects of air or gas humidity shall be taken into account.

The following descriptive material is taken directly from [10].

The procedure used in a power plant involves a saturation technique. Basically, "standard" oxygen solutions are created by saturating the entire test bath with oxygen – nitrogen gas mixtures. If the temperature and salinity of the bath are known, then the dissolved oxygen content at saturation can be determined from the literature [13], [14], [15], [16] and [17]. When air with approximately 20,95 % O_2 in N_2 is used as the saturation gas, dissolved oxygen values in fresh water will be obtained.

Water with known different dissolved oxygen ranges can be produced by using oxygen/nitrogen mixtures of other compositions, since the amount of oxygen that dissolves, is by Henry's law, directly proportional to the partial pressure of oxygen in the saturating gas mixture (including water vapour partial pressure).

The technique used to saturate test baths is fairly simple. The saturation gas is passed through a porous fritted (sintered) glass or stone aerator (bubbler) on the bottom of a temperature-controlled and well-mixed (or stirred) bath with a volume of several litres, suitable for direct application of immersion type sensors, or connected by a short pipe line with a flow-through cell sensor. In the latter case, the needed flow-rate shall be obtained by gravity or by circulating the sample solution by means of a suitable pump.

Calibration of the analyzer's span adjustment shall be made as soon as a stable reading is obtained.

Calibration shall be performed at the mean working temperature of the monitored process and with a solution of same composition as the process medium (aqueous solution).

For the values of dissolved oxygen partial pressure and concentration in gas saturated water at various temperatures, see [2].

Annex C (informative)

Calibration solutions for low levels of oxygen in water measurement

C.1 System development [10]

The system developed will:

- a) reduce the oxygen concentration of air-equilibrated water to a stable level of $1,0 \mu\text{g O}_2/\text{l} \pm 0,25 \mu\text{g O}_2/\text{l}$;
- b) enable the resulting liquid from a) to be adjusted to any level within the range $1,0 \mu\text{g O}_2/\text{l}$ to $50 \mu\text{g O}_2/\text{l}$ in approximately 15 min. This is accomplished by adding to the main high-purity nitrogen gas flow (1,0 l/min to 1,5 l/min) a secondary flow (100 ml/min to 200 ml/min) of 0,1 % or 0,5 % oxygen in nitrogen. Adjustment of the relative flow rates allows the dissolved oxygen concentration to be set at will;
- c) enable the calibration solution resulting from b) to be held within $\pm 1,0 \mu\text{g O}_2/\text{l}$ over a minimum period of 12 h;
- d) deliver up to 800 ml/min of calibration solution continuously at a pressure of 0,5 bar.

C.2 Description and operation of the system

The complete apparatus is shown schematically in Figure C.1 and consists of a steam stripping rig unit (block A) connected by a reservoir to a gas purge unit (block B). The dimensions of the two units are given in Figures C.3 and C.4.

Demineralized water is introduced into the system through the outer jacket of the double coil condenser A at the required flow rate, up to a maximum of 800 ml/min. Passage through this condenser preheats the sample water being supplied, via a flowmeter to the top boiler. The boiling water from this boiler percolates down the stripping column to the bottom boiler and steam from this boiler passes up the stripping column. The lower boiler supplies sample water to the reservoir via the coils of condenser A and B cooler. The water contained in the reservoir is the supply water for the gas purge unit and is constantly purged with nitrogen gas. This water is transferred to the top of the gas purge column by means of a magnetically coupled pump, operated automatically by an appropriate level controller. A counter-current of nitrogen or oxygen in nitrogen enters the base of the column through a grade P3 frit, and depending on which gas is being used, oxygen is either removed or added to the sample water. The sample water is drawn from the column through a funnel by means of a magnetically coupled pump and is supplied to the instrument under test via a sample line that incorporates three "Potter vessels" (Figure C.2), these being used for the chosen reference method, at a flow rate of up to 800 ml/min and a pressure of approximately 0,5 bar. The maximum sample output from this apparatus can be approximately doubled by using two steam-stripping units to supply the sample water reservoir of the gas purge unit.

C.3 Further developments

Due to the need to produce calibration solutions for oxygen in water measurements over a wider range than $1,0 \mu\text{g O}_2/\text{l}$ to $50,0 \mu\text{g O}_2/\text{l}$, it was decided to investigate the possibility of using the system already described. The same inlet point to the system, outer jacket of double coil condenser A (Figure C.1 block A), for the demineralized air equilibrated water was retained thus enabling the pumps, level and flow controlling equipment to be used irrespective of whether both the steam stripping and gas purging units were in service.

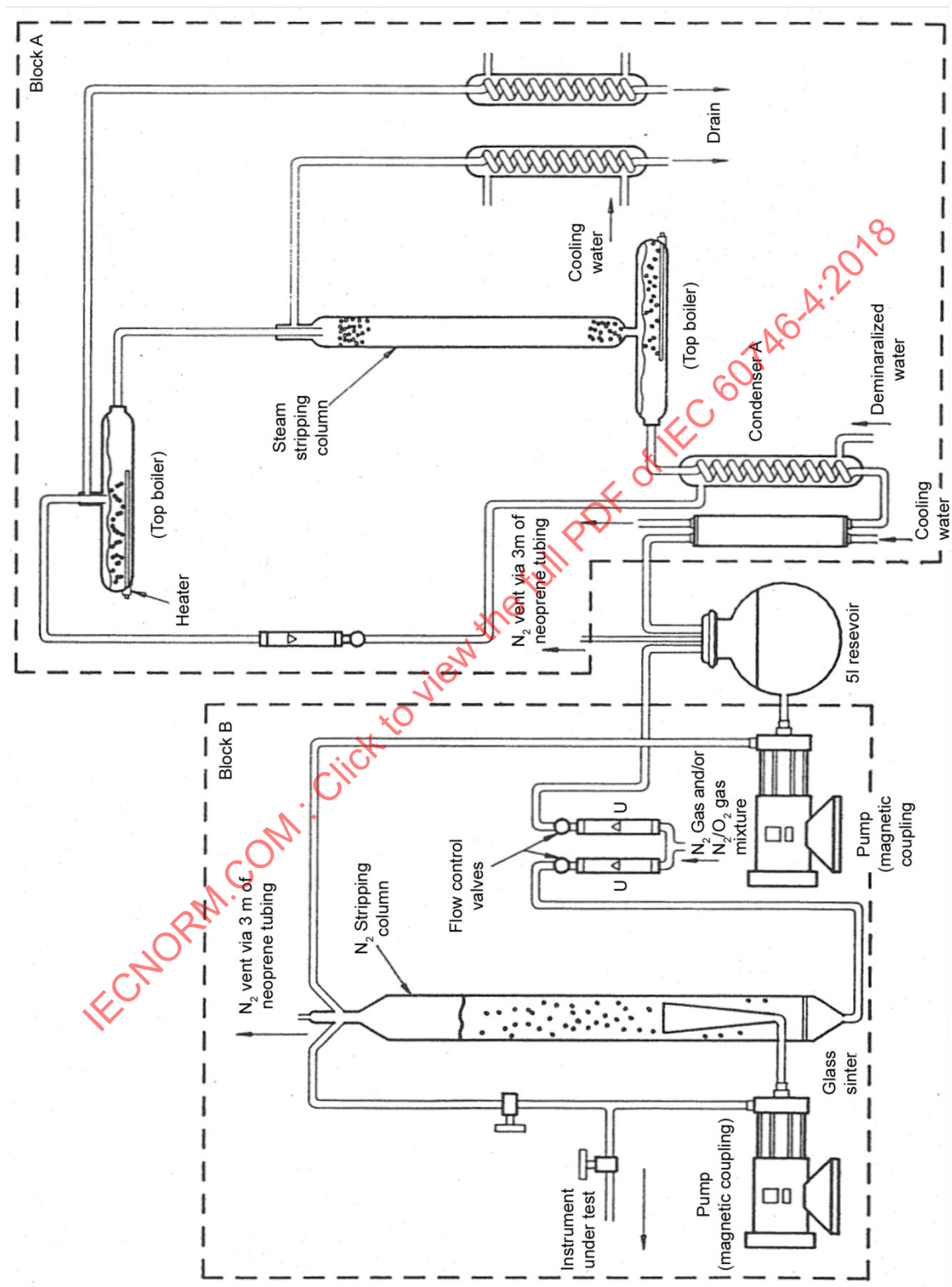
The findings of this investigation have been reported and can be summarized as follows:

- a) Water having a dissolved oxygen concentration within the range of 300 µg O₂/l to 8 500 µg O₂/l can be produced by equilibrium with nitrogen gas having an oxygen concentration of between 0,5 % and 20 %.
- b) Item a) can be accomplished without the steam-stripping unit in service, providing:
 - 1) the gas mixture is bubbled through the 1 100 mm column of water at a flow rate of 3,5 l/min to 4,0 l/min;
 - 2) the water flow rate does not exceed 800 ml/min.
- c) The most predictable and stable range of operation, without the steam stripping unit in service, is when gas concentration of 0,5 % and 10 % oxygen in nitrogen are used and the conditions stated in b) 1) and 2), are adhered to. Dissolved oxygen concentrations within the range 300 µg O₂/l to 3 000 µg O₂/l are obtained.
- d) The response time of the apparatus using the above mode of operation is between 7 min and 10 min for both upscale and downscale directions.
- e) Below 300 µg O₂/l it is essential to use the steam stripping unit in conjunction with the gas purge unit.

Notes on the operation of the rig:

- f) The boiling rate of the water in the bottom boiler shall be controlled such that there is a steady flow of steam up the column into the condenser. A high boiling rate will cause flooding in the column and a low boiling rate could cause air to be drawn into the system via the condensers. The correct boiling rate is accomplished by varying the applied voltage to the heating elements and once this applied voltage has been established, it need not be varied appreciably when the total water flow is altered. An applied voltage of approximately 150 V has been found to be satisfactory for an installation of the described test rig.
- g) The applied voltage required for the heater of the top boiler depends on the temperature of the feed water which in turn, depends on the efficiency of the heat exchanger, the condenser A. Providing the water contained in this boiler is boiled at a steady continuous rate, the rig will operate satisfactorily, and again, once the applied voltage to the heater has been established, it does not need to be varied appreciably to accommodate changes in sample flow.
- h) The gas flow through the reservoir shall be sufficient to prevent ingress into the vessel when the level pump operates. A buffer volume, i.e. several metres of neoprene or nylon tubing, are necessary on the outlet of the vessel. The volume of this buffer tube is determined by the quantity of water drawn from the reservoir when the pump operates and the flow rate of the purge gas. The rig described has 3 m of 6-mm bore neoprene tubing and a purge gas flow rate of 500 ml nitrogen/min. The neoprene tubing also acts as a safety drain in the event of pump failure.
- i) The gas flow rate through the nitrogen purge column is 100 ml to 1 500 ml nitrogen/min.
- j) The nitrogen purge column shall not be allowed to completely fill with water.
- k) "Start up" and "Shut down" procedures
 - 1) "Start up" procedure
 - i) Turn on gas flows, level controller, and purge tower feed pump.
 - ii) Turn on cooling water.
 - iii) Turn on boiler heaters.
 - iv) When the water in both boilers is boiling steadily, progressively turn on feed water.
 - v) When the required water flow is established, turn on main offtake pump and balance the input and output flowrates.
 - vi) Do not allow the gas column to completely fill with water.
 - 2) "Shut down" procedure
 - i) Switch off heaters, feed water, and gas.

- ii) Allow boilers and coolers to drain.
- iii) Switch off level pumps and offtake pump.
- iv) Turn off cooling water.

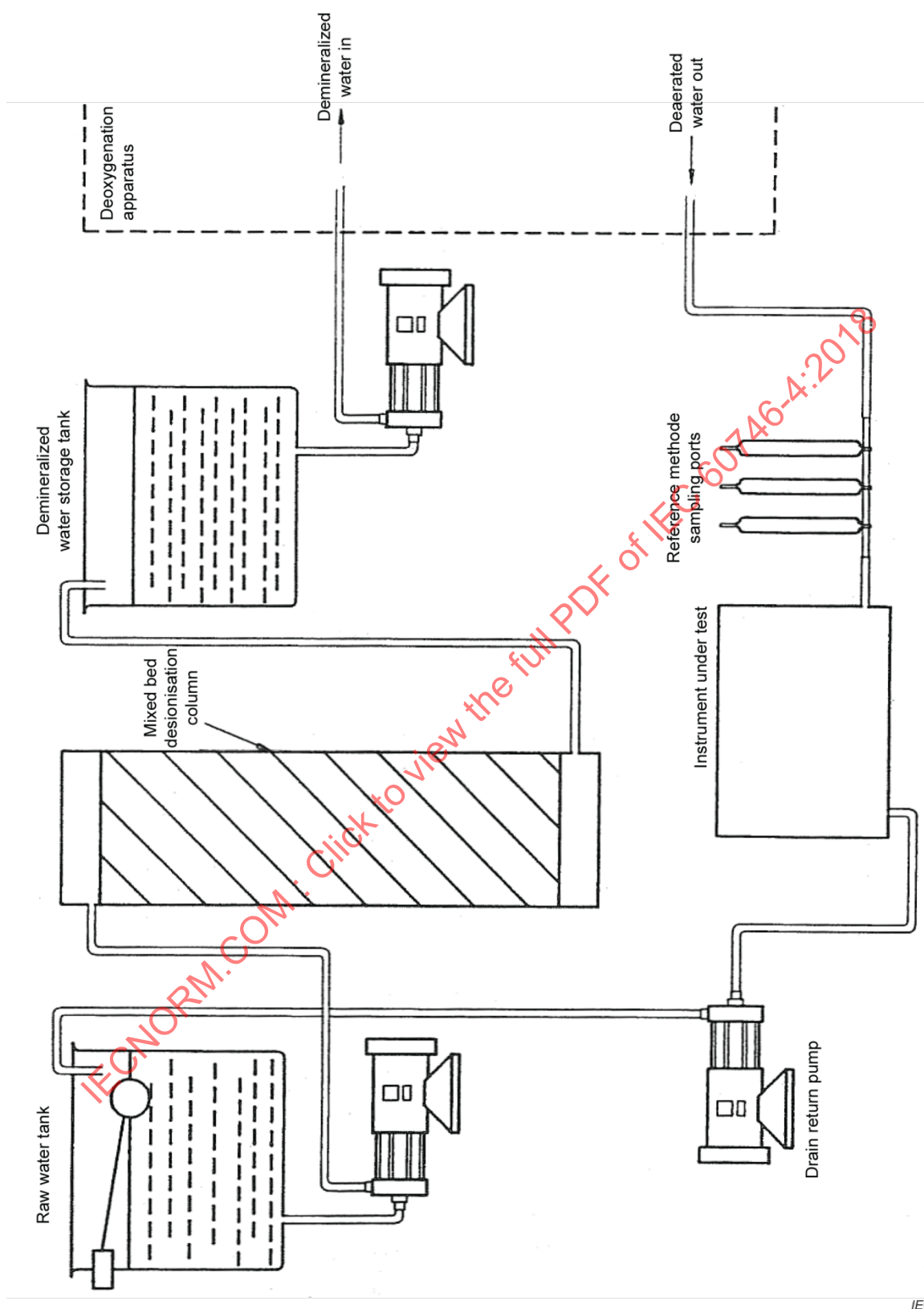


IEC

See Figure C.3 for the dimensions of Block A.

See Figure C.4 for the dimensions of Block B.

Figure C.1 – Laboratory rig to produce water with a low level of dissolved oxygen



IEC

Figure C.2 – Complete system for laboratory testing dissolved oxygen monitor

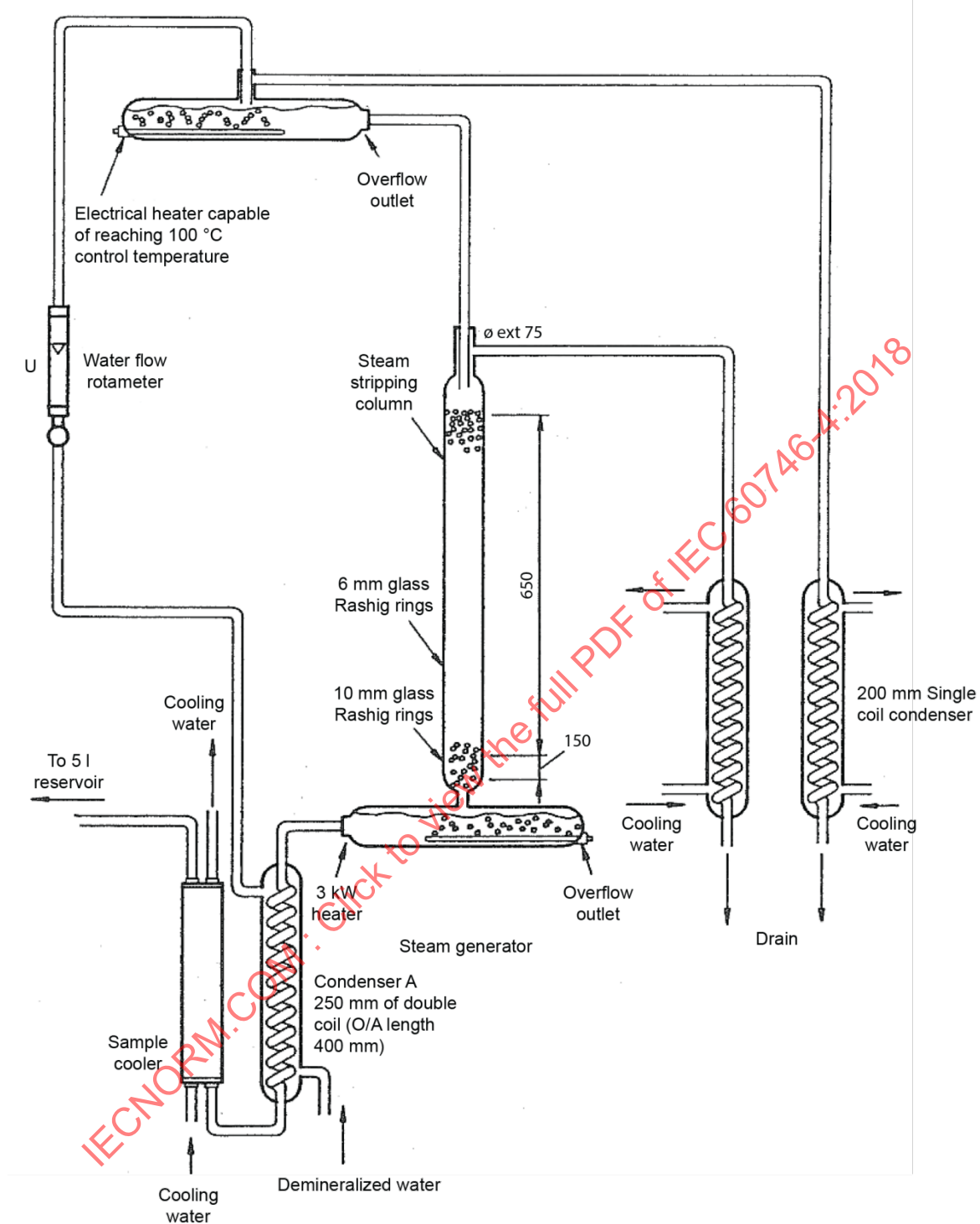
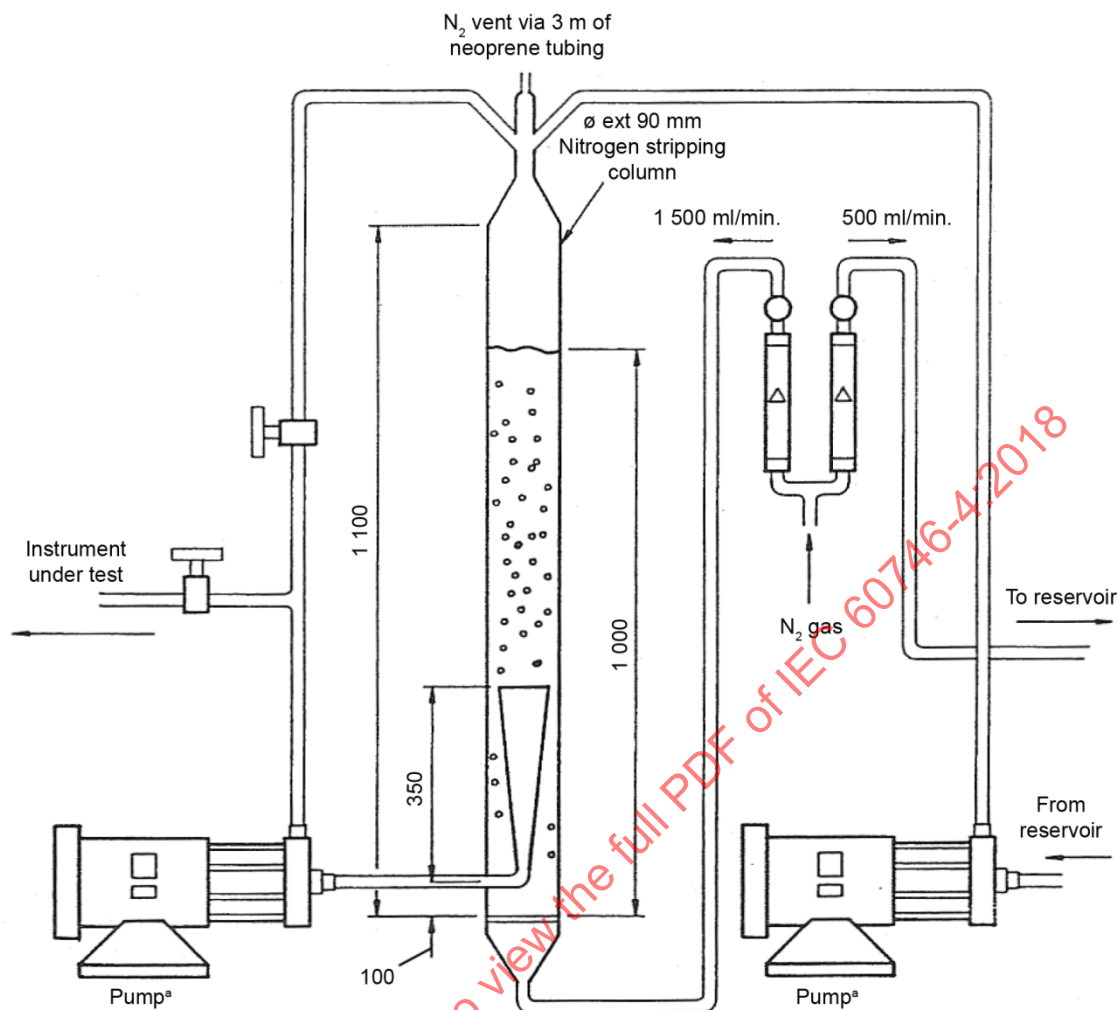


Figure C.3 – Dimensions of block A



^a Pumps are magnetically coupled centrifugal type to avoid air leakage problem through shaft seals.

Figure C.4 – Dimensions of block B

Bibliography

- [1] ISO 9001, *Quality management systems – Requirements*
- [2] ISO 5814:2012, *Water quality – Determination of dissolved oxygen – Electrochemical probe method*
- [3] American Society for the Testing of Materials. Annual Book of ASTM Standards, part 31, p. 438 ff (1977).
- [4] GOODFELLOW, G. et al, *Analyst*, Vo1.104, p. 1105 ff (1979)
- [5] POTTER, E. et al. *J. Applied Chemistry*, Vol. 7, p. 459 ff (1957)
- [6] CREASON S.C., et al *Power*, p. 68 ff (1977)
- [7] GRANT, J. et al, Report SSD/SW/N203, Central Electricity Generating Board, Bristol, England (1977)
- [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)
- [9] WERNKE, A.C. et al., *American Paper Maker*, p. 35 April (1988)
- [10] GRANT J. et al., The development of a Rig to Produce Low Oxygen Content Water, SSD/SW/75/N203, January (1977)
- [11] FATT, I., *The Polarographic Oxygen Sensor*, CRC Press, Inc., Cleveland, Ohio (1973)
- [12] LUCERO, D., *Anal. Chem.*, 40, p. 707 ff (1968)
- [13] TEEMU NÄYKKI, LAURI JALUKSE, IRJA HELM AND IVO LEITO *Dissolved Oxygen Concentration Interlaboratory Comparison: What Can We Learn? Water* 2013, 5, 420–442
- [14] Dissolved oxygen documents and their references can be found in *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 2012, 22nd edition, Chapter 4500-O
- [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
- [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.)
- [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

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 60746-4:2018

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 différentes 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.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 60746-4:2018

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*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions donnés dans l'IEC 60746-1 ainsi que les suivants s'appliquent.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

- IEC Electropedia: disponible à l'adresse <http://www.electropedia.org/>

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 (substituts), 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.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 60746-4:2018

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.

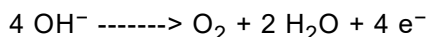
1) Pour les capteurs ampérométriques pilotés en tension, l'argent est le matériau d'anode le plus couramment utilisé, qui réagit de la manière suivante:

- 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:

- $Cd + 2 OH^- \rightarrow Cd(OH)_2 + 2 e^-$
- $Pb + 2 OH^- \rightarrow PbO + H_2O + 2 e^-$

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 encrassage inerte n'affecte pas la sensibilité des capteurs d'oxygène dissous équilibrés, sauf si le capteur est complètement enrobé. Un encrassage 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.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 60746-4:2018