

**NORME
INTERNATIONALE
INTERNATIONAL
STANDARD**

**CEI
IEC**

60746-2

Première édition
First edition
1982-01

**Expression des qualités de fonctionnement
des analyseurs électrochimiques**

**Deuxième partie:
Mesure du pH**

**Expression of performance of electrochemical
analyzers**

**Part 2:
pH value**



Numéro de référence
Reference number
CEI/IEC 60746-2: 1982

Numéros des publications

Depuis le 1er janvier 1997, les publications de la CEI sont numérotées à partir de 60000.

Publications consolidées

Les versions consolidées de certaines publications de la CEI incorporant les amendements sont disponibles. Par exemple, les numéros d'édition 1.0, 1.1 et 1.2 indiquent respectivement la publication de base, la publication de base incorporant l'amendement 1, et la publication de base incorporant les amendements 1 et 2.

Validité de la présente publication

Le contenu technique des publications de la CEI est constamment revu par la CEI afin qu'il reflète l'état actuel de la technique.

Des renseignements relatifs à la date de reconfirmation de la publication sont disponibles dans le Catalogue de la CEI.

Les renseignements relatifs à des questions à l'étude et des travaux en cours entrepris par le comité technique qui a établi cette publication, ainsi que la liste des publications établies, se trouvent dans les documents ci-dessous:

- «Site web» de la CEI*
- **Catalogue des publications de la CEI**
Publié annuellement et mis à jour régulièrement
(Catalogue en ligne)*
- **Bulletin de la CEI**
Disponible à la fois au «site web» de la CEI* et comme périodique imprimé

Terminologie, symboles graphiques et littéraux

En ce qui concerne la terminologie générale, le lecteur se reportera à la CEI 60050: *Vocabulaire Electrotechnique International (VEI)*.

Pour les symboles graphiques, les symboles littéraux et les signes d'usage général approuvés par la CEI, le lecteur consultera la CEI 60027: *Symboles littéraux à utiliser en électrotechnique*, la CEI 60417: *Symboles graphiques utilisables sur le matériel. Index, relevé et compilation des feuilles individuelles*, et la CEI 60617: *Symboles graphiques pour schémas*.

* Voir adresse «site web» sur la page de titre.

Numbering

As from 1 January 1997 all IEC publications are issued with a designation in the 60000 series.

Consolidated publications

Consolidated versions of some IEC publications including amendments are available. For example, edition numbers 1.0, 1.1 and 1.2 refer, respectively, to the base publication, the base publication incorporating amendment 1 and the base publication incorporating amendments 1 and 2.

Validity of this publication

The technical content of IEC publications is kept under constant review by the IEC, thus ensuring that the content reflects current technology.

Information relating to the date of the reconfirmation of the publication is available in the IEC catalogue.

Information on the subjects under consideration and work in progress undertaken by the technical committee which has prepared this publication, as well as the list of publications issued, is to be found at the following IEC sources:

- **IEC web site***
- **Catalogue of IEC publications**
Published yearly with regular updates
(On-line catalogue)*
- **IEC Bulletin**
Available both at the IEC web site* and as a printed periodical

Terminology, graphical and letter symbols

For general terminology, readers are referred to IEC 60050: *International Electrotechnical Vocabulary (IEV)*.

For graphical symbols, and letter symbols and signs approved by the IEC for general use, readers are referred to publications IEC 60027: *Letter symbols to be used in electrical technology*, IEC 60417: *Graphical symbols for use on equipment. Index, survey and compilation of the single sheets* and IEC 60617: *Graphical symbols for diagrams*.

* See web site address on title page.

**NORME
INTERNATIONALE
INTERNATIONAL
STANDARD**

**CEI
IEC**

60746-2

Première édition
First edition
1982-01

**Expression des qualités de fonctionnement
des analyseurs électrochimiques**

**Deuxième partie:
Mesure du pH**

**Expression of performance of electrochemical
analyzers**

**Part 2:
pH value**

© IEC 1982 Droits de reproduction réservés — Copyright - all rights reserved

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'éditeur.

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 the publisher.

International Electrotechnical Commission
Telefax: +41 22 919 0300

3, rue de Varembé Geneva, Switzerland
e-mail: inmail@iec.ch IEC web site <http://www.iec.ch>



Commission Electrotechnique Internationale
International Electrotechnical Commission
Международная Электротехническая Комиссия

CODE PRIX
PRICE CODE

S

*Pour prix, voir catalogue en vigueur
For price, see current catalogue*

SOMMAIRE

	Pages
PRÉAMBULE	4
Préface	4
Articles	
1. Domaine d'application.....	6
2. Objet	6
3. Définitions et symboles.....	6
3.1 Symboles	6
3.2 Valeur du pH.....	8
3.3 Pourcentage de la pente théorique (PPT)	8
3.4 Point zéro (pH)	10
3.5 Point isopotential du détecteur.....	10
3.6 Erreur due à l'ion sodium	10
3.7 Solution tampon de référence	10
3.8 Tension de déséquilibre	10
3.9 Tension d'entrée en mode commun	10
3.10 Taux de réjection en mode d'entrée commun (CMRR)	10
4. Présentation des caractéristiques	10
4.1 Informations complémentaires pour les détecteurs et les analyseurs	12
4.2 Informations complémentaires pour les unités électroniques	12
4.3 Informations sur les électrodes	12
5. Valeurs normales et domaines normaux recommandés pour les grandeurs d'influence affectant les qualités de fonctionnement des unités électroniques	14
6. Vérification des valeurs.....	14
6.1 Considérations générales	14
6.2 Simulateurs pour essais des unités électroniques.....	14
6.3 Procédures d'essai pour détecteurs et analyseurs	16
6.4 Procédures d'essai pour unités électroniques	22
6.5 Procédures d'essai des électrodes	22
INDEX DES DÉFINITIONS	28
BIBLIOGRAPHIE	28
ANNEXE A — Valeurs du facteur de pente $k = 2,3026 RT/F$	30
ANNEXE B — Solutions tampons de référence: pH en fonction de la température	32
ANNEXE C — Solutions d'essai (tampons techniques)	36
ANNEXE D — Autres procédures de mesure des temps de retard (T_{10}), de montée (descente) (T_r , T_f) et de réponse à 90% (T_{90}).....	38

CONTENTS

	Pages
FOREWORD	5
Preface	5
Clause	
1. Scope	7
2. Object	7
3. Definitions and symbols	7
3.1 Symbols	7
3.2 pH value	9
3.3 Percentage of theoretical slope (PTS)	9
3.4 Zero point (pH)	11
3.5 Isopotential point of the sensor unit	11
3.6 Sodium error	11
3.7 Reference buffer solution	11
3.8 Input offset voltage	11
3.9 Common mode input voltage	11
3.10 Input common mode rejection ratio (CMRR)	11
4. Procedure for statement	11
4.1 Additional statements on sensor units and analyzers	13
4.2 Additional statements on electronic units	13
4.3 Statements on electrodes	13
5. Recommended standard values and ranges of influence quantities affecting the performance of electronic units	15
6. Verification of values	15
6.1 General aspects	15
6.2 Simulators for testing electronic units	15
6.3 Test procedures for sensor units and analyzers	17
6.4 Test procedures for electronic units	23
6.5 Test procedures for electrodes	23
INDEX OF DEFINITIONS	29
BIBLIOGRAPHY	29
APPENDIX A — Values of the slope factor $k = 2.3026 RT/F$	31
APPENDIX B — Reference buffer solutions: pH as a function of temperature	33
APPENDIX C — Test solutions	37
APPENDIX D — Alternative procedures for measuring delay time (T_{10}), rise (fall) time (T_r , T_f) and 90% time (T_{90})	39

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

**EXPRESSION DES QUALITÉS DE FONCTIONNEMENT
DES ANALYSEURS ÉLECTROCHIMIQUES**

Deuxième partie: Mesure du pH

PRÉAMBULE

- 1) Les décisions ou accords officiels de la CEI en ce qui concerne les questions techniques, préparés par des Comités d'Etudes où sont représentés tous les Comités nationaux s'intéressant à ces questions, expriment dans la plus grande mesure possible un accord international sur les sujets examinés.
- 2) Ces décisions constituent des recommandations internationales et sont agréées comme telles par les Comités nationaux.
- 3) Dans le but d'encourager l'unification internationale, la CEI exprime le vœu que tous les Comités nationaux adoptent dans leurs règles nationales le texte de la recommandation de la CEI dans la mesure où les conditions nationales le permettent. Toute divergence entre la recommandation de la CEI et la règle nationale correspondante doit, dans la mesure du possible, être indiquée en termes clairs dans cette dernière.

PRÉFACE

La présente norme a été établie par le Sous-comité 66D: Appareils pour l'analyse de composition, du Comité d'Etudes n° 66 de la CEI: Equipement électronique de mesure.

Un premier projet fut discuté lors de la réunion tenue à Oslo en 1978. A la suite de cette réunion, un projet révisé, document 66D(Bureau Central)5, fut soumis à l'approbation des Comités nationaux suivant la Règle des Six Mois en août 1980.

Les Comités nationaux des pays suivants se sont prononcés explicitement en faveur de la publication:

Afrique du Sud (République d')
Allemagne
Belgique
Égypte
Espagne
Etats-Unis d'Amérique
Hongrie
Israël

Italie
Nouvelle-Zélande
Pays-Bas
Pologne
Suisse
Turquie
Union des Républiques
Socialistes Soviétiques

La présente norme doit être utilisée conjointement avec la Publication 746-1 de la CEI: Expression des qualités de fonctionnement des analyseurs électrochimiques, Première partie: Généralités.

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

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

FOREWORD

- 1) The formal decisions or agreements of the IEC on technical matters, prepared by Technical Committees on which all the National Committees having a special interest therein are represented, express, as nearly as possible, an international consensus of opinion on the subjects dealt with.
- 2) They have the form of recommendations for international use and they are accepted by the National Committees in that sense.
- 3) In order to promote international unification, the IEC expresses the wish that all National Committees should adopt the text of the IEC recommendation for their national rules in so far as national conditions will permit. Any divergence between the IEC recommendation and the corresponding national rules should, as far as possible, be clearly indicated in the latter.

PREFACE

This standard has been prepared by Sub-Committee 66D: Analyzing Equipment, of IEC Technical Committee No. 66: Electronic Measuring Equipment.

A first draft was discussed at the meeting held in Oslo in 1978. As a result of this meeting, a revised draft, Document 66D(Central Office)5, was submitted to the National Committees for approval under the Six Months' Rule in August 1980.

The National Committees of the following countries voted explicitly in favour of publication:

Belgium	Poland
Egypt	South Africa (Republic of)
Germany	Spain
Hungary	Switzerland
Israel	Turkey
Italy	Union of Soviet Socialist Republics
Netherlands	United States of America
New Zealand	

This standard should be used in conjunction with IEC Publication 746-1: Expression of Performance of Electrochemical Analyzers, Part 1: General.

EXPRESSION DES QUALITÉS DE FONCTIONNEMENT DES ANALYSEURS ÉLECTROCHIMIQUES

Deuxième partie: mesure du pH

1. Domaine d'application

Le présente norme est applicable aux analyseurs, détecteurs et unités électroniques utilisés pour la mesure des valeurs du pH des solutions aqueuses en utilisant des électrodes de verre. La Publication 746-1 de la CEI: Expression des qualités de fonctionnement des analyseurs électrochimiques, Première partie: Généralités, comporte une définition plus détaillée du domaine d'application et traite des aspects généraux de tous les analyseurs électrochimiques, y compris la mesure du pH.

Elle comprend également les spécifications des simulateurs utilisés pour les essais des unités électroniques de mesure du pH.

2. Objet

La présente norme est destinée à spécifier la terminologie, les définitions, les exigences des modes d'expression des caractéristiques par les constructeurs et les essais de qualité de fonctionnement des analyseurs, détecteurs et unités électroniques employés pour la mesure du pH des solutions aqueuses.

3. Définitions et symboles

Voir l'article 3 de la Publication 746-1 de la CEI avec en plus les définitions suivantes.

3.1 Symboles

a_{H^+} = activité de l'ion hydrogène

pH = pH de la solution mesuré à la température t

pH(S_1) = pH de la première solution tampon de référence, à la température t

pH(S_2) = pH de la seconde solution tampon de référence, à la température t

pH_i = pH au point isopotential

E = f.é.m. (force électromotrice) dans l'échantillon mesuré à la température t

$E(S_1)$ = f.é.m. dans la première solution tampon de référence, à la température t

$E(S_2)$ = f.é.m. dans la seconde solution tampon de référence, à la température t

E_i = f.é.m. au point isopotential

F = constante de Faraday

R = constante moléculaire des gaz

t = température en degrés Celsius

T = température thermodynamique de l'échantillon en degrés Kelvin, des solutions tampons et des détecteurs ($T = t + 273,15$)

EXPRESSION OF PERFORMANCE OF ELECTROCHEMICAL ANALYZERS

Part 2: pH value

1. Scope

This standard is applicable to analyzers, sensor units and electronic units used for the determination of pH values of aqueous solutions using glass-electrodes. IEC Publication 746-1: Expression of Performance of Electrochemical Analyzers, Part 1: General, includes further definition of the scope and provides for the general aspects of all electrochemical analyzers, including pH.

It also contains specifications for simulators used for testing pH electronic units.

2. Object

This standard is intended to specify the terminology, definitions, requirements for statements by manufacturers and performance tests for analyzers, sensor units and electronic units used for the determination of pH value of aqueous solutions.

3. Definitions and symbols

See Clause 3 of IEC Publication 746-1, plus the following.

3.1 Symbols

a_{H^+}	= hydrogen ion activity
pH	= pH of the solution measured at temperature t
pH(S_1)	= pH of the first reference buffer solution, at temperature t
pH(S_2)	= pH of the second reference buffer solution, at temperature t
pH _i	= pH at isopotential point
E	= electromotive force in the measured sample at temperature t
$E(S_1)$	= electromotive force in the first reference buffer solution, at temperature t
$E(S_2)$	= electromotive force in the second reference buffer solution, at temperature t
E_i	= electromotive force at the isopotential point
F	= the Faraday constant
R	= the molar gas constant
t	= temperature in degrees Celsius
T	= the thermodynamic temperature in degrees Kelvin of sample, buffer solutions and sensors ($T = t + 273.15$)

3.2 Valeur du pH

Mesure de l'activité conventionnelle de l'ion hydrogène a_{H^+} en solution aqueuse, selon l'expression suivante:

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

Bien que cette expression puisse être utilisée pour caractériser des valeurs du pH dans certaines conditions limites, la valeur a_{H^+} ne peut pas être rigoureusement obtenue à partir de mesures de la force électromotrice, de sorte qu'une définition opérationnelle, mettant en œuvre certaines solutions tampons de référence auxquelles sont affectées des valeurs du pH, est adoptée. La mesure est effectuée, en déterminant la f.é.m. E entre une paire d'électrodes immergées dans l'échantillon à mesurer, selon le schéma d'une cellule constituée par:

Electrode de référence | Echantillon | Electrode de verre E

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

Electrode de référence | Tampon de référence (S_1) | Electrode de verre $E(S_1)$

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

Le pH de l'échantillon est alors donné par:

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

où $k = 2,3026 RT/F$.

Les valeurs numériques de k , appelé «coefficient théorique de pente», à des températures de 0 à 95 °C, sont données à l'annexe A.

3.3 Pourcentage de la pente théorique (PPT)

Dans certaines conditions, la qualité de fonctionnement de la paire d'électrodes peut descendre au-dessous de la valeur théorique prévue, c'est-à-dire à une valeur inférieure à la valeur théorique de k à la température considérée. Cet écart est exprimé en pourcentage de la pente théorique (PPT) et peut être déterminé en remplaçant l'échantillon par une seconde solution tampon de référence de valeur de $pH = pH(S_2)$, qui donne une f.é.m. de $E(S_2)$, avec:

$$PPT = \frac{100 [E(S_2) - E(S_1)]}{k [pH(S_1) - pH(S_2)]} \quad (2)$$

Note. — Pour obtenir la meilleure précision possible, la différence de pH des deux solutions tampons de référence devrait être aussi grande que possible. Toutefois, il convient de ne pas utiliser les solutions A ou I de l'annexe B.

Les équations (1) et (2) peuvent être combinées en substituant la pente pratique k' à la place de k dans l'équation (1), où $k' = \frac{k(PPT)}{100}$:

$$pH = pH(S_1) + \frac{[E - E(S_1)] [pH(S_1) - pH(S_2)]}{[E(S_1) - E(S_2)]}$$

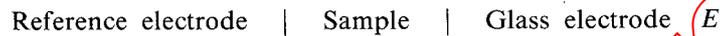
et les deux solutions tampons de référence sont généralement choisies de manière à encadrer le pH de l'échantillon.

3.2 pH value

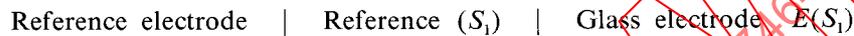
A measure of the conventional hydrogen ion activity a_{H^+} in an aqueous solution given by the expression:

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

Although this expression can be used to give an interpretation to pH values under certain limiting conditions, a_{H^+} cannot be rigorously obtained from electromotive force measurements, and an operational definition is adopted in terms of pH values assigned to certain reference buffers. The measurement is performed by determining the e.m.f. E between a pair of electrodes immersed in the sample to be measured, according to the cell scheme:



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



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

The pH of the sample is then given by:

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

where $k = 2.3026 RT/F$.

Numerical values for k , which is known as the theoretical slope factor, at temperatures from 0 to 95 °C, are given in Appendix A.

3.3 Percentage of theoretical slope (PTS)

Under some conditions, the performance of the electrode pair may fall below the theoretical expectation, that is, below the value of k at the appropriate temperature. Such a deviation is expressed as a percentage of the theoretical slope (PTS) and may be determined by replacing the sample by a second reference buffer of pH value pH(S_2) which yields an indicated e.m.f. of $E(S_2)$, then:

$$\text{PTS} = \frac{100 [E(S_2) - E(S_1)]}{k [\text{pH}(S_1) - \text{pH}(S_2)]} \quad (2)$$

Note. For the best accuracy, the difference in pH value between the two reference buffer solutions should be as large as possible. However, neither solutions A nor I in Appendix B should be used.

Equations (1) and (2) can be combined by substituting the practical slope k' for factor k in equation (1), where $k' = \frac{k(\text{PTS})}{100}$:

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

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

3.4 Point zéro (pH)

Valeur du pH pour laquelle la cellule de mesure du pH (détecteur) donne une lecture de 0 V à une température donnée. Sauf spécification contraire, il est entendu que celle-ci est égale à 25 °C.

3.5 Point isopotential du détecteur

Point d'intersection, sur un graphique, de la f.é.m. en fonction du pH, des courbes d'étalonnage du pH prises à différentes températures. Le point isopotential dépend du coefficient de température de l'électrode de mesure du pH et du coefficient de température de l'électrode de référence. Les coordonnées sont pH_i et E_i . A l'aide de ces coordonnées, la valeur du pH de l'échantillon peut être calculée par:

$$pH = pH_i - \frac{[E - E_i]}{k'}$$

3.6 Erreur due à l'ion sodium

Erreur de f.é.m. résultant de la sensibilité de l'électrode de pH aux ions de sodium.

3.7 Solution tampon de référence

Solution aqueuse préparée selon une formule spécifique, à l'aide de produits chimiques de qualité analytique, et d'eau de conductivité n'excédant pas $2 \mu S \cdot cm^{-1}$. La valeur du pH des solutions tampons de référence peut varier de $\pm 0,01$ des valeurs habituelles, par suite des différences de pureté des produits chimiques commerciaux disponibles. Pour obtenir une meilleure précision, les solutions peuvent être préparées à partir de produits caractérisés et certifiés par un organisme national des matériaux de référence.

3.8 Tension de déséquilibre

Tension appliquée aux bornes d'entrée afin d'obtenir une tension de sortie nulle.

3.9 Tension d'entrée en mode commun

Tension appliquée simultanément aux deux bornes d'entrée.

3.10 Taux de réjection en mode d'entrée commun (CMRR)

Rapport de l'étendue de mesure de tension d'entrée à la variation maximale de la tension de polarisation d'entrée pour la même étendue de mesure.

4. Présentation des caractéristiques

Voir l'article 4 de la Publication 746-1 de la CEI avec en plus ce qui suit:

Le constructeur doit fournir les informations sur le détecteur et sur l'unité électronique telles qu'indiquées dans les paragraphes allant de 4.1 à 4.3.

Notes 1. — Les indications sur la linéarité et le préchauffage ne sont pas exigées pour les détecteurs. Pour les analyseurs complets, les indications sur la linéarité et le préchauffage ne concernent que les unités électroniques et sont valables comme dans la Publication 746-1 de la CEI.

2. — Les erreurs et leurs limites devraient être spécifiées en valeurs de pH.

3.4 Zero point (pH)

The pH value at which the pH measuring cell (sensor unit) reads 0 V at a given temperature. If not otherwise specified it is understood to be 25 °C.

3.5 Isopotential point of the sensor unit

The point of intersection on an e.m.f. versus pH plot of pH calibration curves taken at different temperatures. The isopotential point is dependent on the temperature coefficients of both pH and reference electrodes. The co-ordinates are pH_i and E_i . Using these co-ordinates, the pH value of the sample can be calculated by:

$$pH = pH_i - \frac{[E - E_i]}{k'}$$

3.6 Sodium error

The error in the e.m.f. caused by sensitivity of the pH electrode for sodium ions.

3.7 Reference buffer solution

An aqueous solution prepared according to a specific formula, using recognized analytical grade chemicals and water having a conductivity of no more than $2 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. The pH value of reference buffer solutions may, because of the variations in the purity of available commercial chemicals, differ by as much as ± 0.01 from accepted values. For higher accuracy, solutions may be prepared with chemicals that have been characterized and certified by a national standards laboratory.

3.8 Input offset voltage

That voltage that is applied between the input terminals to obtain zero output voltage.

3.9 Common mode input voltage

A voltage that is applied to both input terminals at the same time.

3.10 Input common mode rejection ratio (CMRR)

The ratio of the input voltage range to the maximum change in input offset voltage over this range.

4. Procedure for statement

See Clause 4 of IEC Publication 746-1 plus the following:

The manufacturer shall provide statements on the sensor unit and the electronic unit as indicated in Sub-clauses 4.1 to 4.3.

Notes 1. — Linearity and warm-up statements are not required for sensor units. For complete analyzers, statements on linearity and warm-up refer only to the electronic units and are validated as in IEC Publication 746-1.

2. — Errors and error limits should be stated in pH values.

4.1 *Informations complémentaires pour les détecteurs et les analyseurs*

4.1.1 Le point isopotentiel.

4.1.2 Le point zéro (pH).

4.2 *Informations complémentaires pour les unités électroniques*

4.2.1 Le domaine assigné de fonctionnement de la tension d'entrée.

4.2.2 Le domaine assigné du potentiel d'asymétrie (domaine de réglage de la solution tampon).

4.2.3 Le domaine assigné de fonctionnement de la compensation automatique de température et le type d'élément de compensation. Si la compensation de température est uniquement manuelle, il y a lieu de l'indiquer.

4.2.4 L'étendue de réglage de la pente.

4.2.5 La résistance d'entrée.

4.2.6 La tension de déséquilibre à la température de référence.

4.2.7 La tension d'entrée maximale admissible en mode commun.

4.2.8 Le taux de réjection en mode commun.

4.3 *Informations sur les électrodes*

4.3.1 Les électrodes de référence.

4.3.1.1 La résistance (y compris la jonction) à 25 °C ou à une température spécifiée.

Note. — La résistance peut être notablement plus élevée à des températures plus basses.

4.3.1.2 Le débit de l'électrolyte à la température ambiante sous une pression hydrostatique donnée.

4.3.1.3 Le domaine assigné pour la température de l'échantillon.

4.3.1.4 Le type de système de référence interne, y compris une indication sur la composition chimique et la concentration de l'électrolyte.

4.3.2 Les électrodes de verre.

4.3.2.1 La résistance nominale à 25 °C ou à une température spécifiée.

Note. — La résistance peut être notablement plus élevée à des températures plus basses.

4.3.2.2 La résistance d'isolement entre le conducteur interne de l'électrode interne de référence et le blindage de la prise embrochable, en ohms, à 25 °C ou autre température spécifiée.

4.3.2.3 L'erreur due à l'ion sodium.

4.1 *Additional statements on sensor units and analyzers*

4.1.1 Isopotential point.

4.1.2 Zero point (pH).

4.2 *Additional statements on electronic units*

4.2.1 Rated input voltage range of use.

4.2.2 Rated input offset range (buffer adjustment range).

4.2.3 Rated automatic-temperature-compensated range of use, and type of compensating element. If only manual temperature compensation is provided, this should be stated.

4.2.4 Slope adjustment range.

4.2.5 Input resistance.

4.2.6 Input offset voltage at reference temperature.

4.2.7 Maximum allowable common mode input voltage.

4.2.8 Common mode rejection ratio.

4.3 *Statements on electrodes*

4.3.1 Reference electrodes.

4.3.1.1 Resistance (including junction) at 25 °C or at a specified temperature.

Note. — The resistance may be significantly higher at lower temperatures.

4.3.1.2 Flow rate of the electrolyte at room temperature, at a given hydrostatic pressure.

4.3.1.3 Rated range of sample temperature.

4.3.1.4 Type of internal reference system, including a statement on the chemical composition and concentration of the electrolyte.

4.3.2 Glass electrodes.

4.3.2.1 Nominal resistance at 25 °C or at a specified temperature.

Note. — The resistance may be significantly higher at lower temperatures.

4.3.2.2 Insulation resistance between the internal conductor to the internal reference electrode and the shield on the plug termination, in ohms, at 25 °C or at a specified temperature.

4.3.2.3 Sodium error.

- 4.3.2.4 Le domaine assigné pour la température de l'échantillon.
- 4.3.2.5 Le domaine assigné pour la valeur du pH de l'échantillon.
- 4.3.2.6 Le type de système de référence interne.

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

Voir l'article 5 de la Publication 746-1 de la CEI.

6. Vérification des valeurs

Voir l'article 6 de la Publication 746-1 de la CEI, avec en plus ce qui suit.

6.1 Considérations générales

- 6.1.1 Les essais de conformité doivent être effectués lorsque l'appareil muni de ses accessoires est prêt à l'emploi, après le temps de préchauffage et après que les réglages ont été faits conformément aux instructions du constructeur.
- 6.1.2 Avant de procéder à leur essai, les électrodes doivent avoir été convenablement hydratées par une solution tampon pendant 15 min, ou bien jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de variation détectable du signal de sortie pendant au moins 2 min (lors de l'équilibrage initial des électrodes neuves, il faut compter au moins 12 h).
- 6.1.3 Pendant toutes les mesures comportant plus d'une solution d'essai, sauf indication contraire, il y a lieu de procéder comme suit sur le détecteur:

La paire d'électrodes (détecteur) doit être soigneusement rincée à l'eau déminéralisée, avec rinçage intérieur à la solution fraîche, avant de pouvoir être plongée dans le récipient rempli de solution fraîche. Lorsque des séries de mesure sont prescrites, les récipients doivent être chaque fois remplis à nouveau et dans tous les cas les mesures doivent être faites sur des solutions agitées en permanence.

- 6.1.4 Des solutions tampons de référence doivent être utilisées pour tous les essais, sauf indication contraire. Voir le paragraphe 3.4 de la Publication 746-1 et les annexes B et C.

6.2 Simulateurs pour essais des unités électroniques

La fonction fondamentale des simulateurs pour la vérification des unités électroniques utilisées avec des détecteurs de pH est de fournir les f.é.m. de Nernst, représentant des valeurs de pH connues, à travers de très hautes résistances, représentatives des détecteurs de pH.

Le simulateur est constitué par un diviseur de tensions à échelons, alimenté par une source de tension stabilisée réglable, suivi de résistances en série sélectionnables.

- 4.3.2.4 Rated range of sample temperature.
- 4.3.2.5 Rated range of sample pH value.
- 4.3.2.6 Type of internal reference system.

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

See Clause 5 of IEC Publication 746-1.

6. Verification of values

See Clause 6 of IEC Publication 746-1, plus the following

6.1 General aspects

- 6.1.1 Compliance tests shall be performed with the apparatus ready for use (including accessories) after warm-up time and after adjustments have been made in accordance with the manufacturer's instructions.
- 6.1.2 Prior to testing, glass electrodes shall be hydrated by placing them in a buffer solution for 15 min—or until there has been no detectable output change for at least 2 min (at least 12 h shall be allowed for initial equilibration of new electrodes).
- 6.1.3 During all measurements with more than one test solution, the following sensor unit treatment shall be followed, unless otherwise indicated:

The electrode pair (sensor unit) shall be carefully rinsed with deionized water, hereafter pre-rinsing with the new solution and only then may it be immersed in the beaker filled with fresh solution. The beakers shall be refilled each time in case several series of measurements are prescribed. In every case, measurements shall be made in permanently stirred solutions.

- 6.1.4 Reference buffer solutions shall be used for all tests unless otherwise indicated. See Sub-clause 3.4 of IEC Publication 746-1, and Appendices B and C.

6.2 Simulators for testing electronic units

The basic function of simulators for testing electronic units used with pH sensor units is to supply Nernstian e.m.f.'s, representing known pH values, through very high series resistors, representative of pH sensor units.

The simulator consists of a stepped voltage divider supplied by a stabilized adjustable voltage source and followed by selectable series resistors.

Le réseau devrait être conçu de manière à donner des échelons de tension de sortie correspondant à des multiples (ou sous-multiples pour les unités électroniques à échelle étalée) de la f.é.m. représentant des échelons de pH de 1 (par exemple 59,16 mV lorsque la température simulée est de 25 °C). Les échelons de f.é.m. représentant une variation de valeur de pH de un devraient être réglables entre 50 mV et 80 mV, afin de pouvoir simuler les diverses températures. Le domaine des tensions de sortie devrait être d'au moins -500 mV à +500 mV.

La résistance du réseau diviseur de tension ne devrait pas dépasser 10 k Ω , tandis que les résistances en série sélectionnables doivent être dans une gamme de 100 M Ω à 2 000 M Ω .

6.3 Procédures d'essai pour détecteurs et analyseurs

En cas d'applications spéciales pour lesquelles ces essais ne sont pas appropriés, des procédures d'essai supplémentaires peuvent faire l'objet d'un accord entre le constructeur et l'utilisateur.

Dans tous les cas l'unité électronique doit être essayée, indépendamment du détecteur, à l'aide d'un simulateur comme spécifié au paragraphe 6.2. Une unité électronique ayant subi ces essais avec succès sera appelée «unité électronique appropriée» dans les paragraphes 6.3.2.1 et suivants.

6.3.1 Erreur de fonctionnement

Voir le paragraphe 6.3.6.

6.3.2 Répétabilité

6.3.2.1 Détecteur

En utilisant une unité électronique appropriée, effectuer l'essai ainsi qu'il est indiqué au paragraphe 6.3.2.2.

6.3.2.2 Analyseur

Le détecteur est soumis à des solutions d'essai représentant aussi exactement que possible les valeurs assignées minimales, moyennes et maximales. Cette procédure est répétée successivement N fois (avec $N \geq 6$) sur chaque solution d'essai, sans rinçage entre les lectures, à 25 °C ou à température ambiante, et à des intervalles d'environ dix fois le temps de réponse à 90% de l'instrument. L'écart type est calculé pour chaque ensemble de valeurs enregistrées pour chaque solution. L'écart type moyen est calculé et appelé «répétabilité».

La température de toutes les solutions doit être égale à $\pm 0,2$ °C près et doit être notée en même temps que la répétabilité.

Le détecteur doit être plongé dans les solutions comme indiqué par le constructeur.

6.3.3 Stabilité

6.3.3.1 Détecteur

En utilisant une unité électronique appropriée, effectuer l'essai ainsi qu'il est indiqué au paragraphe 6.3.3.2.

The network should be such that the output voltage steps represent multiples (or sub-multiples in case of expanded scale electronic units) of e.m.f. representing pH steps of one (e.g., 59.16 mV when simulated temperature is 25 °C). The e.m.f. steps representing a change in pH value of one should be adjustable from 50 mV to 80 mV in order to simulate various temperatures. The range of output voltage should be at least from -500 mV to +500 mV.

The resistance of the voltage divider network should be no higher than 10 kΩ while the selectable series resistors should be in the range of 100 MΩ to 2000 MΩ.

6.3 Test procedures for sensor units and analyzers

In the case of special applications where these tests are not appropriate, additional test procedures may be agreed upon between manufacturer and user.

In any case, the electronic unit shall be tested, separately from the sensor unit, with a simulator as specified under Sub-clause 6.2. An electronic unit which has been tested successfully in this way is referred to as an "appropriate electronic unit" in Sub-clause 6.3.2.1 and following.

6.3.1 Operating error

See Sub-clause 6.3.6.

6.3.2 Repeatability

6.3.2.1 Sensor unit

Using an appropriate electronic unit, perform the test as indicated in Sub-clause 6.3.2.2.

6.3.2.2 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 $N \geq 6$) on each test solution in turn, with no rinsing between the readings, at 25 °C or room temperature, at intervals of about ten times the instrument's 90% time. The standard deviation is calculated for each set of recorded values for each solution. The mean standard deviation is calculated and reported as "repeatability".

The temperature of all solutions shall be the same within ± 0.2 °C and reported together with the repeatability.

The sensor unit shall be inserted into the solutions as instructed by the manufacturer.

6.3.3 Stability

6.3.3.1 Sensor unit

Using an appropriate electronic unit, perform the test as indicated in Sub-clause 6.3.3.2.

6.3.3.2 Analyseur

Le détecteur est soumis à une solution d'essai représentant aussi exactement que possible la valeur assignée du pH médian; la valeur indiquée est enregistrée.

Cette procédure est répétée après l'intervalle de temps choisi dans la liste d'intervalles donnée au paragraphe 6.7.4 de la Publication 746-1 de la CEI et la stabilité est calculée et notée en unités de pH.

La température de la solution et celle du détecteur doivent être constantes à $\pm 0,2$ °C près et doivent être notées en même temps que la valeur de la stabilité.

6.3.4 Fluctuations du signal de sortie de l'analyseur

Pour cet essai, le signal de sortie de l'analyseur est enregistré sur un enregistreur à déroulement dont le temps de réponse est au moins aussi court que celui de l'analyseur.

Le détecteur est soumis à une solution d'essai représentant approximativement la valeur médiane du pH, à n'importe quelle température constante comprise dans le domaine assigné de température de l'échantillon, pendant 5 min, et la valeur maximale (crête à crête) des écarts aléatoires ou réguliers par rapport à la valeur moyenne du signal de sortie est exprimée en termes de pH.

Cet essai est répété trois fois et la moyenne des trois lectures est notée.

Note. — Dans le cadre de la présente norme, les pointes provoquées par les champs électromagnétiques extérieurs ou par les pointes du réseau d'alimentation sont assimilées à des variations de grandeurs d'influence et, par conséquent, il n'en est pas tenu compte dans la détermination des fluctuations du signal de sortie.

6.3.5 Temps de retard (T_{10}), de montée (descente) (T_r , T_f), de réponse à 90% (T_{90})

Ces propriétés sont généralement fonction de l'application particulière plutôt que de l'instrument. Il est donc recommandé, autant que possible, de prévoir l'essai en ligne en fonction de l'application. Deux procédures sont décrites à l'annexe D. La méthode A est préférable et obligatoire pour les cellules à circulation.

6.3.6 Durée de fonctionnement

Le but de cette procédure est d'essayer l'analyseur ou le détecteur dans les plus mauvaises conditions possibles, remplaçant ainsi une vérification complète de l'erreur de fonctionnement. Cependant la procédure d'essai est actuellement à l'étude. Le problème fondamental est de déterminer une solution d'essai appropriée, car la présence de diverses quantités de substances contaminantes (matières grasses, protéines, bactéries, algues, etc.) dans nombre d'eaux typiques auxquelles s'applique la présente norme peut avoir d'importantes conséquences en ce qui concerne la durée de fonctionnement. Pour cette raison, l'essai devrait faire l'objet d'un accord entre le constructeur et l'utilisateur.

Note. — Il convient de choisir l'intervalle de temps pour la durée de fonctionnement à partir de la même liste que pour la stabilité (voir le paragraphe 6.7.4 de la Publication 746-1 de la CEI).

6.3.7 Effet de la température de l'échantillon

6.3.7.1 Détecteur

En utilisant une unité électronique appropriée, effectuer l'essai ainsi qu'il est indiqué au paragraphe 6.3.7.2.

6.3.3.2 Analyzer

The sensor unit is exposed to a test solution representing as nearly as possible the mid-scale rated pH value and the indicated value is recorded.

This is repeated after the time interval chosen from those listed in Sub-clause 6.7.4 of IEC Publication 746-1, and the stability is calculated and reported in terms of pH.

The temperature of solution and sensor unit shall be constant within $\pm 0.2^\circ\text{C}$ and reported together with the stability.

6.3.4 Output fluctuation for analyzer

For this test, the analyzer output is to be displayed on a strip chart recorder whose response time is at least as short as that of the analyzer.

The sensor unit is exposed to a test solution representing the approximately mid-scale pH value, at any constant temperature within the rated range of sample temperature, for a period of 5 min and the maximum peak-to-peak value of the random or regular deviations from the mean output is determined in terms of pH.

The test is repeated three times and the average of the readings is reported.

Note. — For the purposes of this standard, spikes caused by the influence of external electromagnetic fields or by supply mains spikes are considered as due to changes in influence quantities and are therefore ignored in the determination of output fluctuation.

6.3.5 Delay time (T_{10}), rise (fall) time (T_r , T_f), 90% time (T_{90})

These properties are usually a function of the particular application rather than the instrument. Therefore, it is advisable to design the test in line with the application in so far as possible. Two procedures are described in Appendix D. Method A is preferred and obligatory if flow cells are involved.

6.3.6 Operating period

The purpose of this procedure is to test the analyzer or sensor unit under worst case conditions thus substituting for complete verification of operating error. However, the test procedure is under consideration. The basic problem is to determine an appropriate test solution since the presence of varying amounts of contaminating substances (grease, proteins, bacteria, algae, etc.) in many of the typical waters for which this standard applies has a substantial effect on the operating period. For this reason, the test should be agreed upon between manufacturer and user.

Note. — The time interval for operating period should be chosen from the same list as used for stability (see Sub-clause 6.7.4 of IEC Publication 746-1).

6.3.7 Effect of sample temperature

6.3.7.1 Sensor unit

Using an appropriate electronic unit, perform the test as indicated in Sub-clause 6.3.7.2.

6.3.7.2 Analyseur

Le détecteur est plongé successivement dans deux récipients, remplis d'une solution tampon de référence représentant la valeur assignée du pH qui diffère le plus possible du point isopotential (voir annexe B).

La température de la solution du premier récipient doit être la valeur minimale du domaine assigné de fonctionnement et celle du second récipient la valeur maximale. Une profondeur d'immersion convenable dans la cellule doit être maintenue dans les deux cas.

Les deux valeurs indiquées en régime stable sont notées ainsi que les températures respectives.

Note. — Dans la mesure du pH, la température de l'échantillon a plusieurs effets fondamentaux sur la valeur indiquée par l'analyseur qui résultent de ce qui suit:

A — Une modification de la f.é.m. de la cellule galvanique à activité constante d'ion hydrogène, selon l'équation de Nernst.

B — Une modification de l'activité de l'ion hydrogène de la solution tampon de l'électrode de verre.

C — Une modification de l'activité de l'ion hydrogène de l'échantillon.

D — Une modification de la différence de potentiel entre les électrodes de référence extérieure et intérieure.

Il est possible de compenser l'effet A mais pas les effets B, C et D.

Il serait théoriquement possible de compenser l'effet B si la variation du point isopotential en fonction de la température était connue.

6.3.8 Effet de la pression de l'échantillon

A l'étude.

6.3.9 Point isopotential

6.3.9.1 Détecteur

En utilisant une unité électronique appropriée, effectuer l'essai ainsi qu'il est indiqué au paragraphe 6.3.9.2.

6.3.9.2 Analyseur

Choisir deux solutions tampons de référence dont les valeurs de pH diffèrent d'environ 5 unités (par exemple, B et G de l'annexe B). Mesurer la f.é.m. dans chacune de ces solutions tampons de référence, d'abord à une température $T_1 \pm 0,2^\circ\text{C}$, puis à une température $T_2 \pm 0,2^\circ\text{C}$ supérieure d'environ 50°C à T_1 .

Attendre au moins 1 h pour permettre l'équilibrage des électrodes à la température supérieure. Tracer les courbes de la f.é.m. en fonction du pH, la valeur de celui-ci étant obtenue selon l'annexe B pour chaque température. Joindre les points correspondant à T_1 et ceux correspondant à T_2 . Le point isopotential (pH_i , E_i) est déterminé par l'intersection des deux courbes.

6.3.10 Point zéro (pH)

6.3.10.1 Détecteur

En utilisant une unité électronique appropriée, effectuer l'essai conformément au paragraphe 6.3.10.2.

6.3.7.2 Analyzer

The sensor unit is immersed successively in two containers, filled with a reference buffer representing the rated pH value differing as much as possible from the isopotential point. (See Appendix B.)

The temperature of the solution in the first container is to be the minimum value of the rated operating range and the temperature of the solution in the second container is to be the maximum value of the rated operating range. Adequate immersion depth of the cell shall be maintained in each case.

The two steady-state indicated values are reported along with the respective temperatures.

Note. — In pH measurement the sample temperature has several basic effects on the value indicated by an analyzer:

- A — By changing the e.m.f. of the galvanic cell with constant hydrogen ion activity as given in the Nernst equation.
- B — By changing the hydrogen ion activity of the filling buffer solution of the glass electrode.
- C — By changing the hydrogen ion activity of the sample.
- D — By changing the difference in potential between the internal and external reference electrodes.

It is possible to compensate for effect A but not for effects B, C and D.

It would be theoretically possible to compensate for effect B if the variation of the isopotential point with temperature were known.

6.3.8 Effect of sample pressure

Under consideration.

6.3.9 Isopotential point

6.3.9.1 Sensor unit

Using an appropriate electronic unit, perform the test as indicated in Sub-clause 6.3.9.2.

6.3.9.2 Analyzer

Select two reference buffer solutions differing by about 5 in pH value (e.g. B and G of Appendix B). Measure the e.m.f. in each of these reference buffer solutions, first at a temperature $T_1 \pm 0.2^\circ\text{C}$, then at a temperature $T_2 \pm 0.2^\circ\text{C}$, about 50°C higher than T_1 .

Allow at least 1 h for the electrodes to equilibrate at the higher temperature. Plot e.m.f. versus pH, where the value of pH at each of the temperatures is obtained from Appendix B. Join the points for T_1 and similarly for those at T_2 . The isopotential point (pH_i , E_i) is given by the intersection of the two lines.

6.3.10 Zero point (pH)

6.3.10.1 Sensor unit

Using an appropriate electronic unit, perform the test as indicated in Sub-clause 6.3.10.2.

6.3.10.2 Analyseur

Le détecteur est plongé successivement dans des récipients, chacun d'entre eux étant rempli d'une des solutions tampons de référence énumérées à l'annexe B, répertoriées B à H. Utiliser autant de ces solutions tampons qu'il en existe dans le domaine assigné du détecteur. La température de chaque solution tampon est maintenue à une valeur constante ($\pm 0,2$ °C) pendant son utilisation. La f.é.m. (E) est notée pour chaque solution après obtention du régime stable. Une régression linéaire est alors réalisée pour E , en fonction de la valeur du pH de chaque solution à la température appropriée.

Le point zéro est la valeur calculée du pH correspondant à $E = 0$.

6.4 Procédures d'essai pour unités électroniques

6.4.1 Taux de réjection en mode commun (CMRR)

La tension d'entrée assignée maximale en mode commun (V_c) est appliquée à l'unité électronique et la valeur du signal de sortie est notée. Une tension d'entrée (V_i) est alors appliquée au moyen d'un simulateur de telle sorte que la valeur du signal de sortie résultant soit égale à la valeur précédemment notée.

Le CMRR est calculé selon l'équation:

$$\text{CMRR} = -20 \log \frac{V_c}{V_i}$$

6.5 Procédures d'essai des électrodes

6.5.1 Résistance de l'électrode de référence

Placer l'électrode à essayer et un fil de platine ou d'argent dans une solution de $3,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ de KCl. Appliquer une tension alternative de 5 V maximum à une fréquence de 50 Hz ou plus et mesurer le courant alternatif qui passe dans le circuit. La résistance de l'électrode peut être obtenue selon l'équation:

$$R = \frac{E_{\text{moyen}}}{I_{\text{moyen}}}$$

où:

E_{moyen} = valeur efficace de la tension alternative appliquée

I_{moyen} = valeur efficace du courant alternatif mesuré

Note. — L'utilisation de conductivimètres du commerce ou de mesureurs de résistance appropriés peut également être recommandée pourvu qu'ils fournissent une tension alternative au circuit extérieur.

6.5.2 Débit d'électrolyte de l'électrode de référence

La méthode d'essai peut être choisie après accord entre le constructeur et l'utilisateur. Deux méthodes convenables sont données (paragraphe 6.5.2.1 et 6.5.2.2).

La seconde méthode est particulièrement utile lorsqu'on doit essayer simultanément plusieurs électrodes. Des débits de moins de 1 ml par jour sont mesurés par la première méthode. Pour les débits plus élevés, la seconde méthode peut être employée.

La première méthode nécessite l'utilisation d'un voltmètre à haute impédance, permettant de lire 1 mV ou moins.

La pression différentielle et la température doivent être constantes dans les deux méthodes et notées avec les résultats.

6.3.10.2 Analyzer

The sensor unit is immersed successively in containers, each filled with one of the B through H reference buffer solutions listed in Appendix B. As many of these buffer solutions are used as lie within the rated range of the unit. The temperature of each buffer solution is held at a constant value within ± 0.2 °C while in use. The e.m.f. (E) is read for each solution after a steady value has been reached. A linear regression analysis is performed for E versus the pH value for each solution at the appropriate temperature.

The zero point is the calculated pH value corresponding to $E = 0$.

6.4 Test procedures for electronic units

6.4.1 Common mode rejection ratio (CMRR)

The maximum rated common mode input voltage (V_c) is applied to the electronic unit and the output reading is noted. Then, using a simulator, an input voltage (V_i) is applied to the unit, of such a value that the resulting output reading equals that value previously noted.

The CMRR is calculated according to:

$$\text{CMRR} = -20 \log \frac{V_c}{V_i}$$

6.5 Test procedures for electrodes

6.5.1 Resistance of reference electrodes

Place the electrode to be tested and a platinum or silver wire in $3.5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KCl solution. Apply an alternating voltage of up to 5 V with a frequency of 50 Hz or more and measure the alternative current through the circuit. The electrode resistance can be obtained by:

$$R = \frac{E_{\text{mean}}}{I_{\text{mean}}}$$

where:

E_{mean} is the r.m.s. potential of the applied alternating voltage

I_{mean} is the r.m.s. of the measured alternating current

Note. — The use of commercially available conductivity meters or appropriate resistance meters can also be recommended, provided that they apply an alternating voltage to the external circuit.

6.5.2 Flow rate of reference electrode electrolyte

The test method may be selected by agreement between the manufacturer and the user. Two suitable methods are given (Sub-clauses 6.5.2.1 and 6.5.2.2).

The second method is particularly useful where several electrodes are to be tested simultaneously. Flow rates of less than 1 ml per day are measured by the first method. For higher rates, the second method may be used.

The first method requires the use of a high impedance voltmeter with a readability of 1 mV or less.

Differential pressure and temperature shall be constant for both methods and reported with results.

- 6.5.2.1 L'électrode est remplie de $3,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ de KCl et placée dans un bécber contenant un volume connu d'eau distillée ou doublement déminéralisée (environ 20 ml), avec une électrode sélective au chlore.

La paire d'électrodes doit être ainsi maintenue pendant au moins 72 h, avant de lire le potentiel en volts et de calculer le débit de la manière ci-dessous. Déterminer la concentration en consultant les courbes d'étalonnage préparées auparavant. Le débit horaire Q , en litres par heure, est alors calculé selon l'équation:

$$Q = \frac{cV}{c't}$$

où:

c = concentration finale de chlore, en $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

V = volume d'eau du bécber, en litres

c' = concentration de chlorure dans l'électrode de référence, en $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

t = durée de l'essai, en heures

- 6.5.2.2 L'électrode est remplie d'une solution de KCl jusqu'au niveau assigné et la jonction de liquide est plongée dans l'eau pendant au moins 72 h. L'électrode est alors remplie à nouveau jusqu'au niveau assigné avec du KCl et le débit Q est calculé d'après l'équation:

$$Q = \frac{V}{t}$$

où:

V = volume de la solution de KCl nécessaire au second remplissage, en litres

t = durée de l'essai, en heures

6.5.3 Résistance de l'électrode de verre

La résistance électrique d'une électrode de verre est fonction de la composition du verre, de la configuration de la membrane, du traitement thermique en cours de fabrication et de la température pendant la mesure. La résistance en continu des électrodes de verre se situe généralement dans la gamme de $10 \text{ M}\Omega$ à $1000 \text{ M}\Omega$ à 25°C .

Placer l'électrode dans une solution tampon de référence quelconque qui donnera une lecture de potentiel d'au moins 100 mV, avec une électrode de référence à faible résistance (inférieure à $100 \text{ k}\Omega$), mais de préférence inférieure à $500 \text{ m}\Omega$.

Chauffer (ou refroidir) la solution tampon pour l'amener à $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Attendre une lecture stable de la f.é.m. et la noter (E_1).

Shunter l'entrée de l'unité électronique à l'aide d'une résistance étalon blindée, de valeur R connue (par exemple, $R = 100 \text{ M}\Omega$) et enregistrer la nouvelle valeur stable de la f.é.m.

Calculer et noter la résistance de l'électrode R_e à 25°C d'après l'équation:

$$R_e(25^\circ\text{C}) = R \frac{[E_1 - E_2]}{E_2}$$

Note. — Il convient de manier avec précaution la résistance de valeur élevée afin d'éviter la contamination qui pourrait entraîner une mesure erronée. Elle devrait être conservée dans un récipient propre et maniée seulement avec des gants ou des pinces.

6.5.2.1 The electrode is filled with $3.5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KCl and placed in a beaker with a known volume of distilled or double deionized water (approximately 20 ml) with a chloride-sensitive electrode.

The electrode pair shall stand for 72 h or more, after which the potential is read in volts and the flow rate is determined as follows. Determine the concentration by reading from previously prepared calibration curves. The flow rate Q , in litres per hour, is then calculated from:

$$Q = \frac{cV}{c't}$$

where:

c = final chloride concentration, in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

V = volume of water in beaker, in litres

c' = chloride concentration in the reference electrode, in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

t = test time, in hours

6.5.2.2 The electrode is filled with KCl solution to rated level and the liquid junction is immersed in water for 72 h or more. Then the electrode is refilled to rated level again with KCl and the flow rate, Q is calculated from:

$$Q = \frac{V}{t}$$

where:

V = volume of KCl solution for refill, in litres

t = test time, in hours

6.5.3 Resistance of glass electrode

The electrical resistance of a glass electrode is a function of glass composition, membrane configuration, heat treatment during fabrication and temperature during measurement. D.C. resistance of glass electrodes is usually within the range of $10 \text{ M}\Omega$ to $1000 \text{ M}\Omega$ at 25°C .

Place the electrode in any reference buffer solution which will give a potential reading against a low resistance (less than $100 \text{ k}\Omega$) reference electrode of at least 100 mV but preferably less than 500 mV .

Heat (or cool) the buffer solution to $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Wait for a stable reading of e.m.f. and record it (E_1).

Shunt the input of the electronic unit with a known standard, screened, resistor R (e.g., $R = 100 \text{ M}\Omega$) and record the new stable e.m.f. reading (E_2).

Calculate and report the 25°C electrode resistance R_e from:

$$R_e(25^\circ\text{C}) = R \frac{[E_1 - E_2]}{E_2}$$

Note. — The high resistance resistor should be handled with care to avoid contamination which could result in an erroneous measurement. It should be stored in a clean container and handled only with gloved hands or tweezers.

6.5.4 *Résistance d'isolement*

A l'étude.

6.5.5 *Erreur due à l'ion sodium*

Les ions alcalins, et en particulier l'ion sodium, sont les substances les plus importantes provoquant des erreurs d'interférence des électrodes de verre. L'erreur due à l'ion sodium dépend de la composition du verre de l'électrode et de la concentration en ions sodium de l'échantillon, de la valeur du pH et de la température de l'échantillon. La procédure d'essai est actuellement à l'étude (voir les références [5] et [6] de la bibliographie).

IECNORM.COM: Click to view the full PDF of IEC 60746-2:1982
WithoutAM

6.5.4 *Insulation resistance*

Under consideration.

6.5.5 *Sodium error*

Alkali ions, and in particular the sodium ion, are the most important substances causing interference errors in glass electrodes. The sodium error depends on the glass composition of the electrode and on the concentration of the sodium ions in the sample, the pH value and the temperature of the sample. The test procedure is under consideration (see Bibliography [5] and [6]).

IECNORM.COM: Click to view the full PDF of IEC 60746-2:1982
Withdrawn

INDEX DES DÉFINITIONS

<i>Termes</i>	<i>Paragraphes</i>
Erreur due à l'ion sodium.....	3.6
Point isopotential du détecteur.....	3.5
Point zéro (pH)	3.4
Potentiel d'asymétrie	3.8
Pourcentage de la pente théorique (PPT)	3.3
Solution tampon de référence.....	3.7
Symboles	3.1
Taux de réjection en mode d'entrée commun (CMRR) .	3.10
Tension d'entrée en mode commun	3.9
Valeur du pH	3.2

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. G. Bates: *Journal of Research of the National Bureau of Standards of U.S.A.*, 66A (1962), 2, 179-184.
- [2] B. R. Staples et R. G. Bates: *Journal of Research of the National Bureau of Standards of U.S.A.*, 73 A (1969), 1, 37-41.
- [3] DIN 19266: *pH-Messung, Standardpufferlösungen*.
(Solutions tampons de référence.)
DIN 19267: *pH-Messung, Technische Pufferlösungen vorzugsweise zur Eichung von technischen pH-Messanlagen*.
(Solutions tampons utilisées de préférence pour l'étalonnage des appareils de mesure industriels du pH.)
- [4] R. G. Bates: *Determination of pH, Theory and Practice*, John Wiley and Sons, New York, 1973.
- [5] A. K. Covington et M. I. A. Ferra: *Buffer Solutions for Testing Glass Electrode Performance in Aqueous Solutions Over the Range 0-14 at 25 °C*, *Analytical Chemistry* 49 (1977), 1363-1368.
- [6] Scientific Apparatus Makers Association of U.S.A. recommended practice AI, 1.1 1974: *Recommended Practice for Glass pH and Reference Electrodes Evaluation and Calibration*.
- [7] OIML n° 54: *Echelle de pH pour solutions aqueuses*.

INDEX OF DEFINITIONS

<i>Terms</i>	<i>Sub-clauses</i>
Common mode input voltage	3.9
Input common mode rejection ratio (CMRR)	3.10
Input offset voltage	3.8
Isopotential point of the sensor unit	3.5
pH value	3.2
Percentage of theoretical slope (PTS)	3.3
Reference buffer solution	3.7
Sodium error	3.6
Symbols	3.1
Zero point (pH)	3.4

BIBLIOGRAPHY

- [1] R. G. Bates: *Journal of Research of the National Bureau of Standards of U.S.A.*, 66A (1962), 2, 179–184.
- [2] B. R. Staples and R. G. Bates; *Journal of Research of the National Bureau of Standards of U.S.A.*, 73A (1969), 1, 37–41.
- [3] DIN 19266: *pH-Messung, Standardpufferlösungen.*
(Reference Buffer Solutions.)
- DIN 19267: *pH-Messung, Technische Pufferlösungen vorzugsweise zur Eichung von technischen pH-Messanlagen.*
(Technical Buffer Solutions Preferably Used for Calibrating Industrial pH Measuring Equipment.)
- [4] R. G. Bates: *Determination of pH. Theory and Practice* John Wiley and Sons, New York, 1973.
- [5] A. K. Covington and M. I. A. Ferra: *Buffer Solutions for Testing Glass Electrode Performance in Aqueous Solutions Over the Range 0–14 at 25 °C*, *Analytical Chemistry* 49 (1977), 1363–1368.
- [6] Scientific Apparatus Makers Association of U.S.A. recommended practice AI, 1.1 1974: *Recommended Practice for Glass pH and Reference Electrodes Evaluation and Calibration.*
- [7] OIML No. 54: *pH Scale for Aqueous Solutions.*

ANNEXE A

VALEURS DU FACTEUR DE PENTE $k = 2,3026 RT/F$

t (°C)	k (mV)	t (°C)	k (mV)
0	54,199	50	64,120
5	55,191	55	65,112
10	56,183	60	66,104
15	57,175	65	67,096
20	58,167	70	68,088
25	59,159	75	69,081
30	60,152	80	70,073
35	61,144	85	71,065
40	62,136	90	72,057
45	63,128	95	73,049

$$R = 8,31441 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$F = 96,4856 \times 10^3 \text{ C mol}^{-1}$$

T = température thermodynamique en kelvins

IECNORM.COM: Click to view the full PDF of IEC 60746-2:1982
 WithDrawn

APPENDIX A

VALUES OF THE SLOPE FACTOR $k = 2.3026 RT/F$

t (°C)	k (mV)	t (°C)	k (mV)
0	54.199	50	64.120
5	55.191	55	65.112
10	56.183	60	66.104
15	57.175	65	67.096
20	58.167	70	68.088
25	59.159	75	69.081
30	60.152	80	70.073
35	61.144	85	71.065
40	62.136	90	72.057
45	63.128	95	73.049

$$R = 8.314\,41 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$F = 96.4856 \times 10^3 \text{ C mol}^{-1}$$

T = thermodynamic temperature in kelvins

IECNORM.COM: Click to view the full PDF of IEC 60746-2:1982

Withdrawn

ANNEXE B

SOLUTIONS TAMPONS DE RÉFÉRENCE: pH EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Les valeurs indiquées pour C et H sont extraites de la référence [2] de la bibliographie. Les autres valeurs sont extraites de la référence [4]. Toutes ces valeurs sont actuellement à l'étude par l'ISO et l'IUPAC et ont été récemment acceptées par l'OIML (voir référence [7]).

Lorsque les matériaux de référence proviennent d'agences nationales de métrologie, les valeurs certifiées fournies avec chaque matériau doivent être utilisées. Voir les références [1] et [4] de la bibliographie pour les remarques traitant du prétraitement des produits tampons et la durée maximale d'entreposage des solutions tampons. Les solutions tampons A et I sont respectivement utiles pour les valeurs extrêmes (basse et haute) de l'échelle de pH; cependant, à cause des erreurs possibles de jonction liquide, les mesures faites avec ces solutions pourront être influencées par la conception de l'électrode de référence. Il importe donc de ne pas choisir ces solutions A et I pour des mesures de pH se situant dans la zone 3,5 à 10.

t (°C)	A	B	C	D	E	F	G	H	I
0	—	—	3,863	4,003	6,984	7,534	9,464	10,317	13,423
5	1,668	—	3,840	3,999	6,951	7,500	9,395	10,245	13,207
10	1,670	—	3,820	3,998	6,923	7,472	9,332	10,179	13,003
15	1,672	—	3,802	3,999	6,900	7,448	9,276	10,118	12,810
20	1,675	—	3,788	4,002	6,881	7,429	9,225	10,062	12,627
25	1,679	3,557	3,776	4,008	6,865	7,413	9,180	10,012	12,454
30	1,683	3,552	3,766	4,015	6,851	7,400	9,139	9,966	12,289
35	1,688	3,549	3,759	4,024	6,844	7,389	9,102	9,925	12,133
38	1,691	3,548	3,755	4,030	6,840	7,384	9,081	9,903	12,043
40	1,694	3,547	3,753	4,035	6,838	7,380	9,068	9,889	11,984
45	1,700	3,547	3,750	4,047	6,834	7,373	9,038	9,856	11,841
50	1,707	3,549	3,749	4,060	6,833	7,367	9,011	9,828	11,705
55	1,715	3,554	—	4,075	6,834	—	8,985	—	11,574
60	1,723	3,560	—	4,091	6,836	—	8,962	—	11,449
70	1,743	3,580	—	4,126	6,845	—	8,921	—	—
80	1,766	3,609	—	4,164	6,859	—	8,885	—	—
90	1,792	3,650	—	4,205	6,877	—	8,850	—	—
95	1,806	3,674	—	4,227	6,886	—	8,833	—	—

Compositions

- A. 12,61 g de tétraoxalate de potassium, $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dissous dans l'eau et ajustés à 1 000 ml à 25 °C.
- B. Solution aqueuse d'hydrogénotartrate de potassium, $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, saturée à 25 °C.
- C. 11,41 g de dihydrogénéocitrate de potassium, $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, dissous dans l'eau et ajustés à 1 000 ml à 25 °C.
- D. 10,12 g d'hydrogénéophthalate de potassium, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, dissous dans l'eau et ajustés à 1 000 ml à 25 °C.
- E. 3,387 g de dihydrogénéophosphate de potassium, KH_2PO_4 , plus 3,533 g de monohydrogénéophosphate de disodium, Na_2HPO_4 , dissous dans l'eau et ajustés à 1 000 ml à 25 °C.
- F. 1,179 g KH_2PO_4 plus 4,303 g de Na_2HPO_4 , dissous dans l'eau et ajustés à 1 000 ml à 25 °C.

APPENDIX B

REFERENCE BUFFER SOLUTIONS: pH AS A FUNCTION OF TEMPERATURE

The values stated for C and H are from reference [2] of the Bibliography. Others are from reference [4]. All of these values are presently under consideration by ISO and IUPAC and have recently been accepted by OIML (see reference [7]).

When reference materials are obtained from national metrology agencies, the certified values provided with each material should be used. For remarks on pretreatment of buffer substances and maximum storage time of buffer solutions, see references [1] and [4] of the Bibliography. Buffers A and I are useful at the low and high ends of the pH scale, respectively. However, because of liquid junction potential errors, measurements made using these solutions may be influenced by the reference electrode design. These solutions A and I should therefore not be chosen when measurements are to be made in the pH range of 3.5 to 10.

<i>t</i> (°C)	A	B	C	D	E	F	G	H	I
0	—	—	3.863	4.003	6.984	7.534	9.464	10.317	13.423
5	1.668	—	3.840	3.999	6.951	7.500	9.395	10.245	13.207
10	1.670	—	3.820	3.998	6.923	7.472	9.332	10.179	13.003
15	1.672	—	3.802	3.999	6.900	7.448	9.276	10.118	12.810
20	1.675	—	3.788	4.002	6.881	7.429	9.225	10.062	12.627
25	1.679	3.557	3.776	4.008	6.865	7.413	9.180	10.012	12.454
30	1.683	3.552	3.766	4.015	6.853	7.400	9.139	9.966	12.289
35	1.688	3.549	3.759	4.024	6.844	7.389	9.102	9.925	12.133
38	1.691	3.548	3.755	4.030	6.840	7.384	9.081	9.903	12.043
40	1.694	3.547	3.753	4.035	6.838	7.380	9.068	9.889	11.984
45	1.700	3.547	3.750	4.047	6.834	7.373	9.038	9.856	11.841
50	1.707	3.549	3.749	4.060	6.833	7.367	9.011	9.828	11.705
55	1.715	3.554	—	4.075	6.834	—	8.985	—	11.574
60	1.723	3.560	—	4.091	6.836	—	8.962	—	11.449
70	1.743	3.580	—	4.126	6.845	—	8.921	—	—
80	1.766	3.609	—	4.164	6.859	—	8.885	—	—
90	1.792	3.650	—	4.205	6.877	—	8.850	—	—
95	1.806	3.674	—	4.227	6.886	—	8.833	—	—

Compositions

- A. 12.61 g potassium tetraoxalate, $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, made up to 1000 ml in water at 25 °C.
- B. Potassium hydrogen tartrate, $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, saturated at 25 °C.
- C. 11.41 g potassium dihydrogen citrate, $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, made up to 1 000 ml in water at 25 °C.
- D. 10.12 g potassium hydrogen phthalate, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, made up to 1 000 ml in water at 25 °C.
- E. 3.387 g potassium dihydrogen phosphate, KH_2PO_4 , plus 3.533 g disodium hydrogen phosphate, Na_2HPO_4 , made up to 1 000 ml in water at 25 °C.
- F. 1.179 g KH_2PO_4 plus 4.303 g Na_2HPO_4 made up to 1 000 ml in water at 25 °C.

- G. 3,80 g de tétraborate de disodium à dix molécules d'eau, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, dissous dans l'eau et ajustés à 1 000 ml à 25 °C.
- H. 2,092 g de hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 , plus 2,640 g de carbonate de sodium, Na_2CO_3 , dissous dans l'eau et ajustés à 1 000 ml à 25 °C.
- I. Solution aqueuse d'hydroxyde de calcium, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, saturée à 25 °C.

Tous les réactifs doivent être de qualité analytique et la conductivité de l'eau doit être égale ou inférieure à $2 \mu\text{S cm}^{-1}$.

IECNORM.COM: Click to view the full PDF of IEC 60746-2:1982
Withdrawn